

ДНІПРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**Конспект лекцій з дисципліни “Хімія”.
Частина 2. Фізична та колоїдна хімія**

**Чигвінцева Ольга, Токар Андрій,
Рула Ірина, Бойко Юлія**

Навчальний посібник

Дніпро, 2024

УДК 54(075)

Ч-58

Друкується за рішенням вченої ради ДДАЕУ (протокол № 6 від 28.03.2024 р.)

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Проценко В.С. - д.х.н., професор кафедри фізичної хімії (ВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»)

Варгалюк В.Ф. - д.х.н., професор кафедри фізичної, органічної та неорганічної хімії (Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара)

Крамарьов С.М. - д.с.-г.н., професор, завідувач кафедри агрохімії (Дніпровський державний аграрно-економічний університет)

Чигвінцева О., Токар А., Рула І., Бойко Ю. Конспект лекцій з дисципліни «Хімія». Частина 2. Фізична та колоїдна хімія : навчальний посібник. Дніпро, 2024. 532 с.

ISBN 978-617-8139-45-2

© Чигвінцева О., Токар А., Рула І., Бойко Ю., 2024

Вступ

Фізична хімія – це наука, що вивчає фізичні закономірності перебігу хімічних реакцій. Таке визначення обґрунтовується дією одразу двох важливих чинників. По-перше, це застосування фізичних концепцій, теорій, математичного апарату фізики до розгляду загальних положень хімії. По-друге, фізична хімія вивчає вплив на хімічні процеси різноманітних фізичних факторів: електрики, світла тощо. Явища на межі поділу фаз, які мають місце у дисперсних системах, виділяють в окремий розділ – *колоїдну хімію*.

Запропонований до уваги здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальності 201 «Агрономія» навчальний посібник містить презентаційний матеріал до 13 лекційних занять змістового блоку «*Фізична та колоїдна хімія*», що сприяють активному розвитку наукового мислення та практичних навичок, необхідних при вивченні циклу дисциплін професійно-практичної підготовки. Структурування поданого матеріалу із виділенням ключових аспектів кожної з тем сприяють їх кращому засвоєнню, тоді як залучення інтерактивних методів навчання полегшує сприйняття та формує зацікавленість до викладених теоретичних положень.

Автори сподіваються, що використання навчального посібника спонукатиме здобувачів вищої освіти до набуття нових знань з цієї важливої галузі хімії.

Хімічна термодинаміка і термохімія



План

1. Хімічна термодинаміка. Класифікація хімічних систем
2. Термодинамічні параметри системи
3. Рівноважний і нерівноважний стан системи. Термодинамічний процес
4. Типи термодинамічних процесів. Характеристичні функції
5. Рівняння стану. Нульовий закон термодинаміки
6. Повна енергія системи. Внутрішня енергія системи. Перший закон термодинаміки і його застосування до ізопроцесів у газах
7. Теплові ефекти хімічних реакцій. Екзо- та ендотермічні реакції
Ентальпія системи
8. Основний закон термохімії. Наслідки із закону Гесса
9. Ентропія системи. Другий закон термодинаміки. Рівняння Больцмана
10. Поняття про енергію Гіббса. Изобарно-ізотермічний потенціал системи
11. Вплив енергії Гіббса на напрямок перебігу процесів
12. Приклади вирішення завдань. Тестові завдання. Інтерактивна вправа 5

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Чигвінцева О.П., Токар А.В. (2019). Фізична хімія. Курс лекцій. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 19-39.
2. Черкасова Н.Г. (2013). Практикум з фізичної і колоїдної хімії: навч. пос. Дніпропетровськ: “ІМА-прес”. С. 25–34.
3. Яцимирський В.К. (2010). Фізична хімія: підруч.: Ірпінь: “Перун”. С. 7–40.
4. Кононський О.І. (2009). Фізична і колоїдна хімія. підруч. К.: “Центр учбової літератури”. С. 48–63.
5. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. (2008). Фізична та колоїдна хімія: навч. посіб. К.: “Центр учбової літератури”. С. 23–60.
6. Каплаушенко А.Г., Самелюк Ю.Г., Фролова Ю.С. (2021). Фізична та колоїдна хімія. Хімічна термодинаміка. Основні поняття і терміни: навч. пос. Запоріжжя: ЗДМУ. 88 с.

Хімічна термодинаміка.

Класифікація хімічних систем

Хімічна термодинаміка – це вчення про енергію та її перетворення. Вона застосовує закони термодинаміки до вивчення хімічних реакцій та процесів, у результаті яких виникають глибокі зміни фізико-хімічних властивостей речовин, які взаємодіють, при одночасному вилученні або поглинанні теплоти.

Хімічна система – це сукупність часток, макроскопічні властивості яких описуються шляхом вказання параметрів стану, а саме: температури (T), тиску (P), об'єму (V), а також параметрів складу (концентрації речовини). Хімічні системи класифікують за наступними ознаками:

1. За видом обмеження хімічні системи класифікують на **ізолювані, закриті та відкриті**.



Класифікація хімічних систем



Рис. 1. Приклади систем: а – ізольованих, б – закритих, в – відкритих

2. За фазовим складом системи поділяються на гомогенні і гетерогенні:

- **гомогенна система**, що містить тільки одну фазу, наприклад, суміш газів, однорідний розплав солей чи розчин (рис. 2а);
- **гетерогенна система**, яка складаються з декількох фаз, відокремлених одна від одної поверхнею поділу (рис. 2б), наприклад, лід і рідка вода, рідина та її пара, дві рідини, що не змішуються між собою: вода і гас.

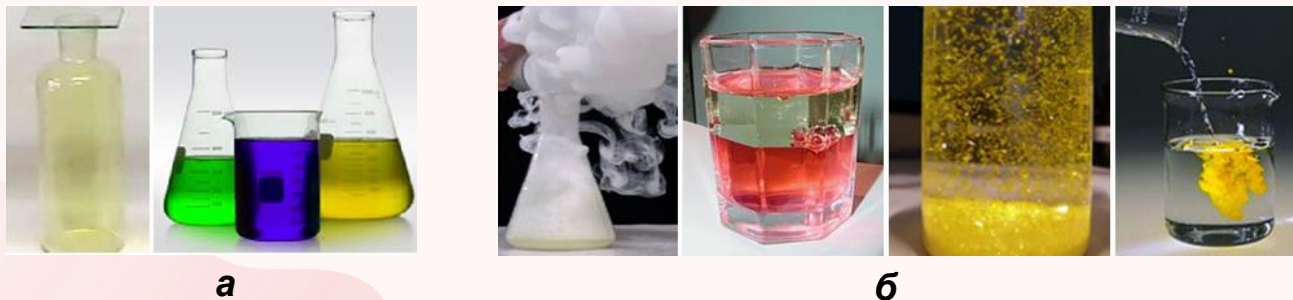


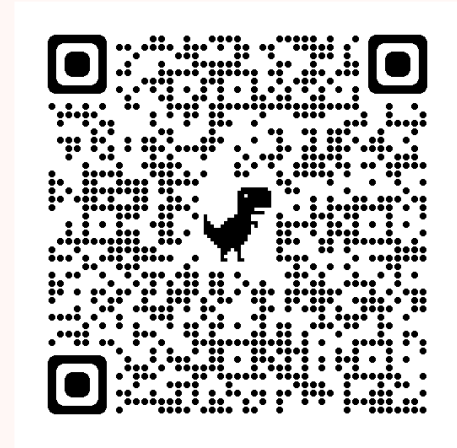
Рис. 2. Приклади гомогенних (а) та гетерогенних (б) систем

Термодинамічні параметри системи

Термодинамічні параметри – це певні характеристики, що мають важливі відмінні ознаки: змінювання їх величин приводить до зміни стану усієї системи. Термодинамічні параметри, як і більшість фізичних величин, можуть бути інтенсивними чи екстенсивними.

Інтенсивні параметри – це характеристики, значення яких не залежить від розміру системи, наприклад, температура, густина, концентрація, тиск. При розділі системи на декілька підсистем, у кожній зберігається однакове значення термодинамічного параметру.

Екстенсивні параметри – це ті термодинамічні параметри, що залежать від розміру системи. Їх значення є адитивною величиною, оскільки складається з відповідних значень окремих підсистем, наприклад: маса, об'єм, кількість речовини, потужність.



Рівноважний і нерівноважний стан системи. Термодинамічний процес

Стан системи може бути рівноважним і нерівноважним:

- **рівноважний стан**, якщо термодинамічні параметри однакові в усіх точках системи і не змінюються самочинно протягом часу;
- **нерівноважний стан**, якщо термодинамічні параметри з часом змінюються самочинно, тобто без витрати енергії (або виконання роботи) ззовні.

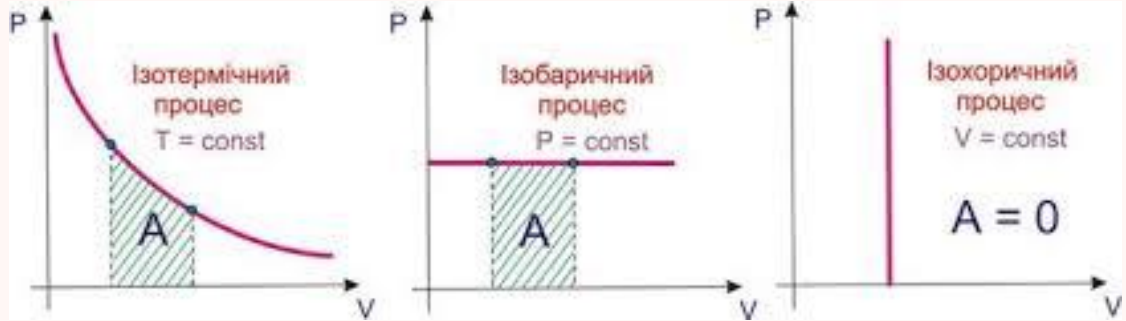
Перехід системи із одного стану в інший, при якому змінюються термодинамічні параметри – це **термодинамічний процес**.

Щоб не порушувалася термодинамічна рівновага системи з навколишнім середовищем, процес повинний здійснюватися дуже повільно, а в ідеалі – нескінченно довго. При цьому можуть змінюватися усі або окремі параметри системи.

Типи термодинамічних процесів. Характеристичні функції

Залежно від сталості певних параметрів термодинамічні процеси поділяються на чотири типи:

- **ізобаричні** ($P = \text{const}$);
- **ізохоричні** ($V = \text{const}$);
- **ізотермічні** ($T = \text{const}$);
- **адіабатичні** ($Q = \text{const}$).



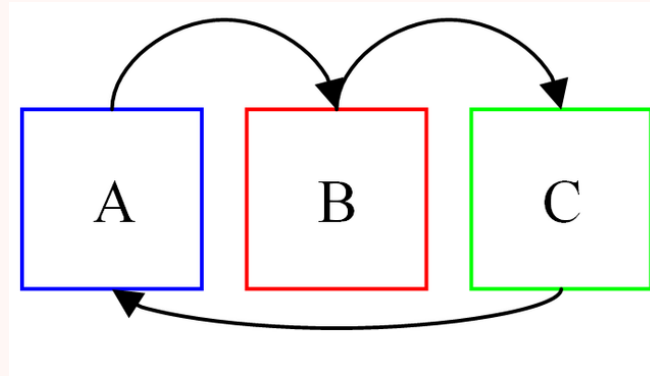
При сталості двох параметрів процес належить до комбінованих; це відбивається в його назві, наприклад, ізобарно-ізотермічний процес, якщо $P, T = \text{const}$.

Термодинамічні властивості системи виражаються за допомогою спеціальних функція стану, або **характеристична функція**. Найчастіше застосовуються такі характеристичні функції: **внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S та енергія Гіббса G** .

Рівняння стану. Нульовий закон термодинаміки

Закон транзитивності теплової рівноваги (*нульовий закон термодинаміки*) має наступне формулювання: якщо системи A і B знаходяться в тепловій рівновазі, і системи B і C знаходяться в тепловій рівновазі, тоді системи A і C також знаходяться в тепловій рівновазі між собою:

$$A \sim B, B \sim C \rightarrow A \sim C$$



*Ральф Говард Фаулер
(1889-1944 рр.)
англійський фізик*

Нульовий початок термодинаміки був так названий за пропозицією англійського фізика Р. Фавлера.

Повна енергія системи. Внутрішня енергія системи

Будь-яка термодинамічна система, яка має певний запас енергії, в термодинаміці має назву **внутрішньої енергії**. З позиції будови речовини внутрішня енергія складається із енергії теплового руху частин, а також із усіх видів внутрішньомолекулярної і внутрішньо-атомної енергії, за винятком кінетичної і потенціальної енергії усього тіла (системи). Вона залежить від виду і маси речовини, що розглядається, а також від агрегатного стану, і не залежить від того, яким способом вона приведена в цей стан. Позначається внутрішня енергія літерою **U** . Вона є екстенсивною властивістю, бо залежить від кількості речовини, яка розглядається. Повну енергію системи визначити неможливо, наука в наш час не має таких методів. Однак можна експериментально визначити зміни внутрішньої енергії системи при переході її з одного стану в інший. Якщо позначити через **U_1** внутрішню енергію системи у стані 1, **U_2** – її внутрішню енергію у стані 2, тоді зміна енергії в процесі переходу цієї системи із стану 1 і в стан 2 буде дорівнювати:

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Символ Δ вживається для означення різниці, причому завжди із величини, яка належить до кінцевого стану системи віднімається величина, яка належить до початкового її стану.

Перший закон термодинаміки

Одним із найважливіших всезагальних законів природи є **закон сталості енергії**: **у замкнутій системі сума усіх видів енергії стала; при їх взаємоперетвореннях енергія не витрачається і не створюється знову.** Цей закон Р. Клаузіус назвав **першим законом термодинаміки**. Цей має ще одне формулювання: **кількість енергії, яка виділяється або поглинається у формі теплоти Q і роботи A , постійна для будь-якого процесу; енергія не може ні виникнути, ні зруйнуватися. Кількість теплоти що передана системі (тілу), дорівнює сумі зміни її внутрішньої енергії і роботі A системи проти зовнішніх сил: $Q = \Delta U + A$**

де Q – кількість теплоти, Дж; ΔU – зміна внутрішньої енергії системи при переході із одного стану в інший, Дж; A – робота, Дж

Теоретично максимальна робота, яку може виконати система над зовнішніми тілами, не може бути більшою за початковий запас її власної внутрішньої енергії, який завжди є обмеженим. Звідси випливає висновок про навіть теоретичну неможливість "вічного двигуна" – пристрою, що міг би необмежено довго працювати, не отримуючи енергії іззовні. Сьогодні це положення видається самоочевидним, але усвідомлене воно було тільки після встановлення першого закону термодинаміки.

Застосування першого закону термодинаміки до ізопроцесів у газах

З першого закону термодинаміки випливає, що внутрішню енергію термодинамічної системи можна змінити або шляхом виконання роботи, або шляхом теплопередачі (теплообміну).

Застосуємо перший закон термодинаміки до ізопроцесів у газах:

1. При ізотермічному розширенні ($m = \text{const}$, $T = \text{const}$) зміна внутрішньої енергії газу дорівнює нулю ($\Delta U = 0$) тому що $\Delta T = 0$. Передана газу кількість теплоти Q при ізотермічному процесі іде на виконання роботи розширення газу:

$$Q = A$$

2. При ізобарному розширенні ($m = \text{const}$, $P = \text{const}$) газ нагрівається і виконує роботу:

$$Q = \Delta U + A$$

3. При ізохорному нагріванні ($m = \text{const}$, $V = \text{const}$) робота газу дорівнює нулю ($A = 0$). Передана системі (газу) кількість теплоти Q іде на збільшення внутрішньої енергії:

$$Q = \Delta U$$

Теплові ефекти хімічних реакцій. Ентальпія системи

Хімічні зміни в системі супроводжуються виділенням або поглинанням тепла. Те ж виникає при зміні внутрішньої структури складових частин системи: при розчиненні, зміні агрегатного стану, переході простої речовини із однієї алотропної форми. Кількість тепла, яка виділяється або поглинається при хімічній реакції, тобто тепловий ефект реакції, може бути визначена дослідним шляхом у калориметрах. Кількість виділеної чи поглинутої теплоти називають **тепловим ефектом реакції**. Його позначають за допомогою зміни ентальпії реакції ΔH . **Ентальпією H** називається внутрішній енерговміст системи, що складається із внутрішньої енергії U та роботи A (PV):

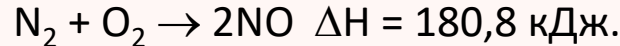
$$H = U + PV \text{ або } \Delta H = \Delta U + PV$$

Екзотермічні реакції – реакції, що протікають з виділенням тепла. Наприклад, реакція утворення гідроген хлориду:

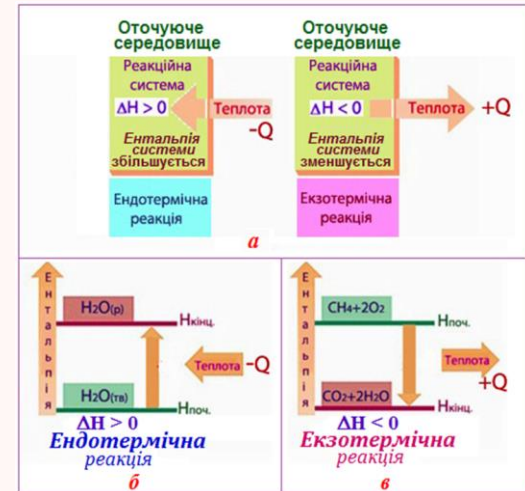


Якщо $\Delta H < 0$ – процес екзотермічний (рис. 3).

Ендотермічні реакції – це реакції, що протікають з поглинанням тепла із зовнішнього середовища. Наприклад, реакція утворення оксиду нітрогену, що протікає при підвищених температурах:



Якщо $\Delta H > 0$ – процес ендотермічний (рис. 3).



Вплив чинників на теплові ефекти хімічних реакцій

На тепловий ефект реакції впливає декілька чинників, у тому числі:

- агрегатний (чи фазовий) стан вихідних речовин і продуктів реакції;
- температура. Для хімічних реакції зміна теплового ефекту в межах температур і тисків, що мають практичне значення, відносно невелике, тому для не дуже точних розрахунків можна знехтувати залежністю ΔH від температури і вважати тепловий ефект реакції постійним;
- умови перебігу реакції – при сталому тиску чи при сталому об'ємі.

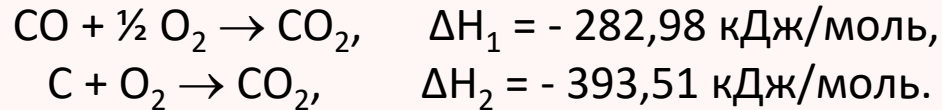


Рис. 3. Зміна ентальпії внаслідок протікання екзо- чи ендотермічної реакцій

Закон Гесса

У 1840 р. Г.І. Гесс встановив основний закон термохімії: **тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від початкового і кінцевого стану реагуючих речовин і не залежить від шляху перебігу реакції.**

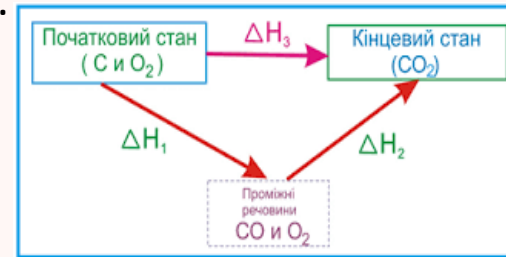
Практичне значення закону Гесса полягає в тому, що він дозволяє обчислити теплові ефекти таких реакцій, для яких вони безпосередньо не можуть бути виміряні. Наприклад, тепловий ефект ΔH_x реакції $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$ неможливо обчислити безпосереднім вимірюванням, оскільки одночасно з цією реакцією завжди проходить реакція утворення CO_2 . Для визначення ΔH_x використовуємо теплові ефекти таких реакцій:



Відповідно до закону Гесса:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_x \text{ або } \Delta H_x = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -393,51 - (-282,98) = -110,53 \text{ кДж/моль}.$$

Отже, закон Гесса дає можливість розраховувати теплові ефекти, не проводячи хімічні реакції. Цей закон виконується також у фізіології і біохімії.

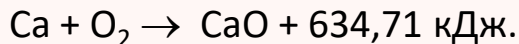


Наслідки із закону Гесса

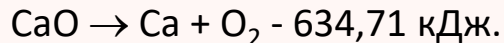
У термохімічних розрахунках часто користуються наслідками, які безпосередньо витікають із закону Гесса.

Наслідок 1. (Закон Лавуазьє-Лапласа): кількість теплоти, яка необхідна для розкладу складної речовини на більш прості, дорівнює кількості теплоти, яка виділяється при його утворенні із простих речовин.

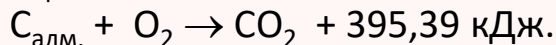
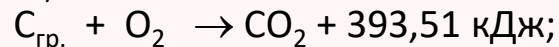
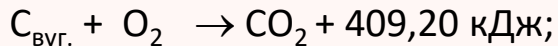
Так, теплота утворення одного моля кальцій оксиду із кальцію і кисню 634,71 кДж, тобто:



Відповідно для розкладу одного моля CaO на кальцій і кисень необхідно витратити 634,71 кДж, тобто:



Наслідок 2. Якщо здійснюються дві реакції, які призводять із різних початкових станів до однакових кінцевих, то різниця між їх тепловими ефектами є тепловим ефектом переходу із одного початкового стану в інший. Цей наслідок також використовується в термохімічних розрахунках. Наприклад, теплові ефекти при спалюванні вугілля високого ступеня чистоти, алмазу і графіту до карбон(IV) оксиду такі:

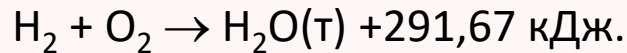
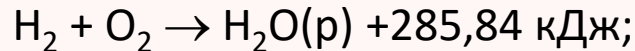
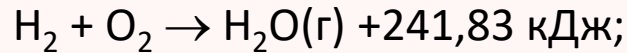


Використовуючи наслідок із закону Гесса, можна розрахувати теплові ефекти переходу із одного алотропного стану в інший. Так, при переході від вугілля до графіту виділяється $409,20 - 393,51 = 15,69$ кДж/моль; при переході від графіту до алмазу поглинається $393,51 - 395,39 = -1,88$ кДж/моль.

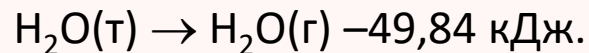
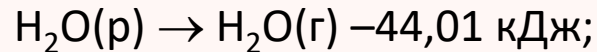
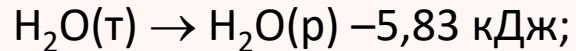
Наслідки із закону Гесса

Наслідок 3. Якщо здійснюються дві реакції, які призводять від однакових початкових станів до різних кінцевих, то різниця між їх тепловими ефектами є тепловим ефектом переходу із одного кінцевого стану в інший.

Цей наслідок дає можливість визначити теплові ефекти таких реакцій, які або не реалізуються, або не можуть бути проведені чисто і до кінця. Наприклад, утворення 1 молю води внаслідок горіння водню в залежності від її кінцевого фізичного стану супроводжується наступними ефектами:



Звідки:

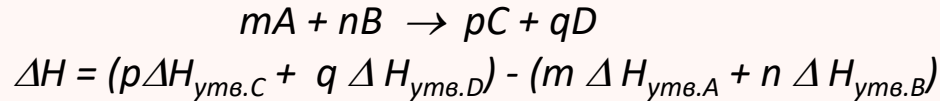


Наслідки із закону Гесса

У термохімічних розрахунках часто користуються найважливішим четвертим наслідком із закону Гесса, який має наступне формулювання:

Наслідок 4. Зміна ентальпії (тепловий ефект) реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення ($\Delta H_{\text{утв.}}$) продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Зокрема, для реакції типу:



Теплотою утворення (ентальпією) називається тепловий ефект реакції утворення одного моля речовини із простих речовин, стійких за стандартних умов ($P = 101,3$ кПа, $T = 298$ К).

Стандартні теплоти утворення відомі приблизно для восьми тисяч речовин і наводяться в довідниках по хімії (табл. 1). Вони позначаються

$$\Delta H^0_{\text{утв.}298}$$

де один із нижніх індексів вказує теплоту утворення (утв.), інший – округлене значення температури 25°C за абсолютною шкалою, тобто 298 К). Часто один або два індекси вилучаються. Теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов, приймаються рівними нулю.

Використання наслідку із закону Гесса для термохімічних розрахунків

За допомогою довідникових даних (табл. 1) і рівняння можна розрахувати тепловий ефект будь-якої реакції. Наприклад, для реакції взаємодії сульфур(IV) оксиду з гідроген сульфідом:



Відповідно до наслідку із закону Гесса запишемо:

$$\Delta H^0_{298} = (3 \cdot \Delta H^0_{\text{утв. S(ромб.)}} + 2 \cdot \Delta H^0_{\text{утв. H}_2\text{O(р.)}}) - (\Delta H^0_{\text{утв. SO}_2(\text{г.})} + 2 \cdot \Delta H^0_{\text{утв. H}_2\text{S}(\text{г.})})$$

і, підставивши табличні дані, отримуємо

$$\Delta H^0_{298} = (3 \cdot 0 + 2 \cdot (-285,84)) - (-296,9 + 2 \cdot (-20,15)) = -234,48 \text{ кДж.}$$

Термохімічними розрахунками можна визначати енергію хімічних зв'язків, кристалічних ґраток, теплові ефекти фазових перетворень, теплоти розчинення і гідратації і т. ін.

Таблиця 1. Стандартні термодинамічні функції деяких речовин

Речовина	$\Delta H^0_{\text{утв.298}}$, кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль · К	$\Delta G^0_{\text{утв.298}}$, кДж/моль
Al ₂ O ₃ (к)	-1676,0	50,9	-1582,0
С (графіт)	0	5,7	0
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
C ₆ H ₆ (р)	82,9	269,2	129,7
C ₂ H ₅ OH (р)	-277,6	160,7	-174,8
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
H ₂ (г)	0	130,5	0
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г)	-270,7	178,7	-272,8
HJ (г)	26,6	206,5	-1,8
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O (р)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S (г)	-21,0	205,7	-33,8
N ₂ (г)	0	200,0	0
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5
N ₂ O ₄ (г)	9,6	303,8	98,4
O ₂ (г)	0	205,0	0
S(к., ромб.)	0	0	31,9
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO ₃ (г)	-395,8	256,7	-371,2

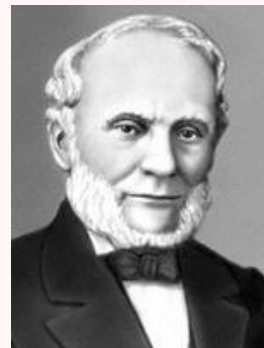
Ентропія системи

Розглянемо процес розчинення: при переході в рідинну фазу (тобто в розчин) кристали солі розпадаються. Вільні (гідратовані) іони, які при цьому виникають, починають здійснювати в розчині більш хаотичний рух порівняно з тим, як це мало місце в кристалі. Аналогічне спостерігається взагалі при розчиненні твердих тіл (кристалів) у рідині. Отже, термодинамічна система при утворенні розчинів переходить із більш упорядкованого в менш упорядкований стан. Явище посилення безладу в будові термодинамічної системи в результаті того чи іншого процесу отримало назву **ентропії**. **Ентропія** з грецької означає перетворення. Вперше поняття ентропії, яке виражає відношення зміни теплоти до температури, ввів німецький фізик Р. Клаузіус у 1865 р.

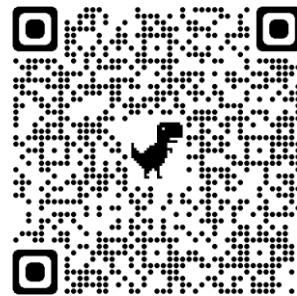
1. Ентропія є функцією стану і позначається літерою S . Звідси, dS – повний диференціал.

2. Для оборотного безкінечно малого перетворення, під час якого система обмінюється тепловою енергією $\delta Q_{умв.}$ із зовнішнім середовищем при температурі T , ентропія змінюється згідно з рівнянням:

$$dS = \delta Q_{умв.} / T.$$



*Клаузіус Рудольф
Юліус Емануел
(1822-1888 рр.)
німецький фізик*



Ентропія системи

Ентропія залежить від хімічної природи речовин і температури. Зі зростанням температури ентропія збільшується, а при фазових перетвореннях збільшується стрибкоподібно (рис. 4).

Усі процеси, які протікають зі зменшенням порядку у розташуванні часток системи, супроводжуються збільшенням ентропії. Це розчинення кристалів, плавлення, сублімація, збільшення температури та ін. І навпаки, процеси, які протікають зі збільшенням упорядкованості у розташуванні часток, супроводжуються зменшенням ентропії. До них належать твердіння, конденсація, стискання, кристалізація, зниження температури і т. ін.

Якщо хімічні реакції протікають зі збільшенням числа молекул, наприклад, розклад води при високій температурі: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$, тоді безлад у системі збільшується (з двох молекул утворюються три), ентропія зростає, $\Delta S > 0$.

При синтезі амоніаку: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$, із чотирьох молекул утворилося дві, безлад у системі зменшився, зменшилася і ентропія, $\Delta S < 0$.

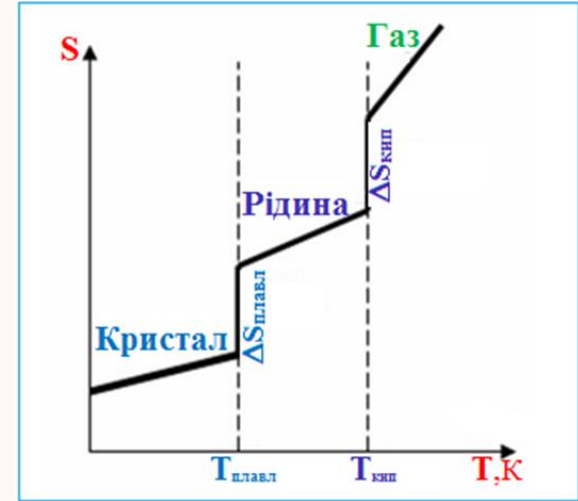


Рис. 4. Зміна ентропії при фазових перетвореннях

Вплив зміни ентропії на напрямок процесу.

Другий закон термодинаміки

Для ізольованих систем, де відсутній обмін теплотою з навколишнім середовищем, $\delta Q = 0$. Тоді випливає, що для оборотних процесів $dS = 0$ (тобто ентропія стала), а для необоротних, самочинних процесів $dS > 0$ (тобто ентропія у ході процесу зростає). Таким чином, визначивши зміну ентропії при процесі, можна робити висновок про напрямок процесу. Враховуючи, що ентропія – функція стану системи і dS є повним диференціалом ентропії, можна сформулювати правила визначення напрямку процесів:

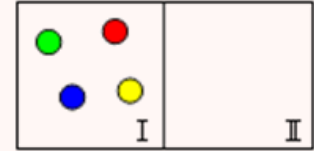
- якщо $\Delta S > 0$ (ентропія зростає), то процес протікає самочинно;
- якщо $\Delta S < 0$ (ентропія зменшується), то прямий процес самочинно не проходить, а самочинно протікає зворотний процес;
- якщо $\Delta S = 0$ (ентропія не змінюється), то система знаходиться у стані рівноваги.

Другий закон термодинаміки: для оборотного процесу ентропія системи постійна, а для необоротного – зростає. Ентропія системи не може зменшуватися.

Термодинамічна імовірність системи

Ентропія – це термодинамічна функція, яка є мірою неупорядкованості і характеризує відносну імовірність стану системи. Розглянемо такий уявний експеримент: нехай є ізольована система, розділена перетинкою на дві рівні частини, в одній з яких міститься чотири молекули

Якщо в деякий момент прибрати перетинку, то завдяки хаотичному руху молекул можуть виникати різні варіанти їх розподілу по обох частинах посудини. Кожний варіант – це окремий мікростан системи.



Рівномірний розподіл частинок між окремими ділянками об'єму здійснюється лише як середній за часом. У кожний даний момент внаслідок хаотичного руху спостерігається тимчасове збільшення концентрації частинок на одних ділянках об'єму і зменшення її на інших – флуктуації густини. Макроскопічний стан усієї системи в цілому може існувати при різному розподілі частинок (тобто при різних мікроскопічних станах) і буде характеризуватися мікростанами складових частин, які описуються миттєвими координатами частинок та швидкостями різних видів руху в різних напрямках.

Кількість мікростанів, з яких складається даний макроскопічний стан системи, називається **термодинамічна імовірність W** .

$W_T = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 = 16$

Співвідношення кількості молекул у першій та другій половинках посудини	Можливий розподіл молекул в обох половинках посудини	Термодинамічна імовірність W
4:0		$W_1 = 1$
3:1		$W_2 = 4$
2:2		$W_3 = 6$
1:3		$W_4 = 4$
0:4		$W_5 = 1$

Рівняння Больцмана

У 1877 р. Людвіг Больцман запропонував формулу взаємозв'язку між ентропією системи та кількістю можливих «мікростанів» (мікроскопічних станів), якими може реалізуватися макроскопічний стан із заданими властивостями.

Оскільки на практиці мають справу з величезним числом частинок у системі, що позначається на великих значеннях термодинамічної імовірності, тому користуються не абсолютною величиною W , а її логарифмом $\ln W$, який пов'язаний з ентропією залежністю (рівнянням Больцмана):

$$S = k \cdot \ln W,$$

де $k = R/N_A$ – стала Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); W – ймовірність системи, тобто число мікростанів, за допомогою яких здійснюється даний макростан речовини.

Отже, ентропія визначається логарифмом числа мікророзподілів частинок, за допомогою якого може бути реалізований даний макростан.



*Людвіг Больцман
(1844- 1906 рр.)
австрійський фізик*

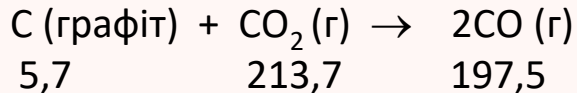


Розрахунок ентропії системи

У розрахунках використовують стандартні ентропії, які визначають при 298 К і 101,3 кПа. Для розрахунку, тобто зміни стандартної ентропії хімічної реакції використовують наслідок із закону Гесса (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів):

$$(\Delta S^0_{298})_{x.p.} = \Sigma (\Delta S^0_{298})_{кін.} - \Sigma (\Delta S^0_{298})_{вих.}$$

Наприклад, зміна ентропії в реакції:



буде становити (під формулами проставлені значення, взяті із довідника по хімії):

$$(\Delta S^0_{298})_{x.p.} = 2 \cdot \Delta S^0_{298 \text{ CO}} - (\Delta S^0_{298 \text{ C}} + \Delta S^0_{298 \text{ CO}_2}) = 2 \cdot 197,5 - (5,7 + 13,7) = 175,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Отже, на напрямок перебігу фізичного або хімічного процесу впливає зменшення внутрішньої енергії (ентальпії) ΔH і збільшення ΔS . Для порівняння цих величин їх потрібно виразити в однакових одиницях. Оскільки ΔH виражена в кДж/моль, а ΔS – в кДж/моль \cdot К, тоді ΔS необхідно помножити на T . У цьому випадку величина ΔH називається **ентальпійним фактором**, а $T\Delta S$ – **ентропійним фактором процесу**.

Внутрішня енергія системи складається із двох частин: 1) із вільної енергії, яка може бути перетворена в роботу; 2) із зв'язаної енергії, яка у ході процесу не може бути перетворена в роботу.

Енергія Гіббса

Вільну енергію системи при постійному тиску і температурі називають **ізобарно-ізотермічним потенціалом, або енергією Гіббса** і позначають літерою G .

Енергія Гіббса G пов'язана з ентальпією H , ентропією S і температурою T виразом:

$$G = H - TS$$

або

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Останнє рівняння характеризує зміну енергії Гіббса, яка пов'язана з ентальпійним і ентропійним факторами процесу.

Для розрахунку ΔG хімічної реакції використовують рівняння, аналогічне для розрахунку ΔH з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta G_{x.p.} = \Sigma(\Delta G_{утв.})_{кін.} - \Sigma(\Delta G_{утв.})_{вих.},$$

де $\Delta G_{утв.}$ – зміна енергії Гіббса при утворенні сполук із простих речовин. Звичайно, розрахунки здійснюють при стандартних умовах ($P = 101,3$ кПа і $T = 298$ К), що дозволяє отримувати значення ΔG , які можна порівнювати. Їх прийнято позначати ΔG^0_{298} .

Для більшості речовин ΔG^0_{298} відомі і зведені у таблицю 1.

Вплив енергії Гіббса на напрямок перебігу реакції

Якщо $\Delta G > 0$ при $P = \text{const}$ і $T = \text{const}$, тоді реакція в прямому напрямку **самовільно не протікає**, тому що супроводжується збільшенням ентальпійного і зниженням ентропійного факторів. Щоб такий процес протікав, необхідне надходження енергії ззовні.

При рівності ентальпійного і ентропійного факторів $\Delta G = 0$ і система (реакція) перебуває **у стані рівноваги**, тобто, $\Delta G = 0$ при $P = \text{const}$ і $T = \text{const}$.

Якщо $\Delta G < 0$ – **процес може самовільно протікати у прямому напрямку**.

Будь-який оборотний хімічний процес протікає самовільно у тому напрямку, який наближає систему до рівноваги. Нехай для хімічної оборотної реакції енергія Гіббса G вихідних речовин відповідає точці А (рис. 5).

У ході реакції G буде зменшуватися ($\Delta G < 0$) і при досягненні рівноваги (точка С) буде мати мінімальні значення. При зворотному напрямку реакції G буде зменшуватися по кривій ВС до точки С ($\Delta G = 0$). Як бачимо, положення точки С (при $\Delta G = 0$) не залежить від того, з якого боку починається процес.

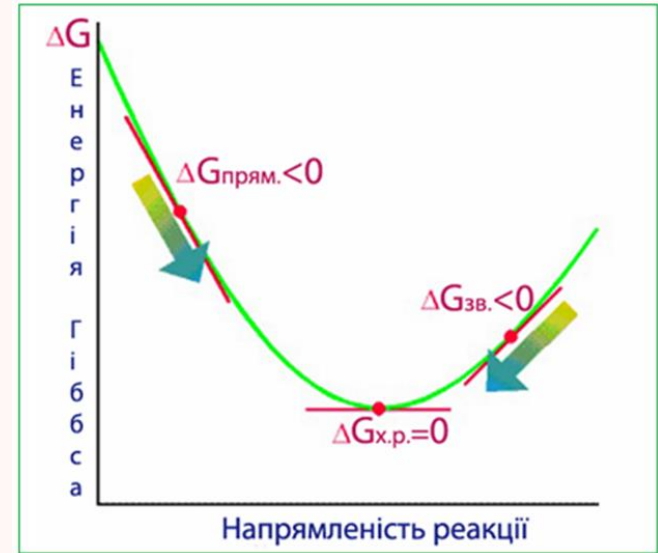


Рис. 5. Вплив енергії Гіббса на напрямок перебігу реакції

Енергія Гіббса

Здатність речовин до хімічної взаємодії інакше називають **хімічною спорідненістю**. Мірою хімічної спорідненості слугує зміна вільної енергії Гіббса в кожній реакції. Очевидно, чим більш негативна величина ΔG , тим речовина більш реакційно здатна.

Із рівняння

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

виходить, що здатність речовини до хімічної взаємодії визначається конкуруючим впливом ентальпійного і ентропійного факторів. Тут можливі три крайніх випадки.

1. $T = 0$, $\Delta S = 0$ і $(-T\Delta S) = 0$, тоді $\Delta G = \Delta H$. У цьому випадку хімічна спорідненість спостерігається при невисоких температурах, коли $\Delta H \gg T\Delta S$.

2. $\Delta H = 0$, тоді $\Delta G = (-T\Delta S)$, у цьому випадку хімічна спорідненість визначається ентропійними змінами.

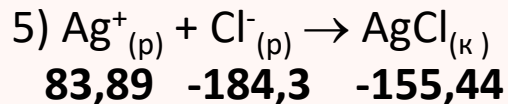
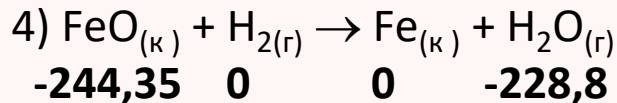
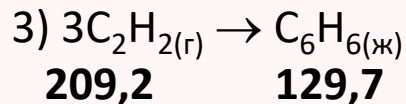
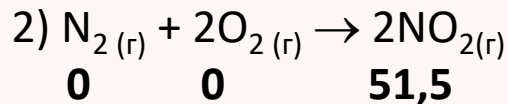
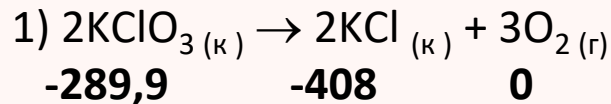
3. $\Delta G = 0$, $\Delta H = T\Delta S$, що відповідає хімічній рівновазі, яка особливо характерна для фазових переходів.

Однак, для переважної більшості процесів ентальпійний і ентропійний фактори не дорівнюють нулю, тобто $\Delta H \neq 0$ і $(T\Delta S) \neq 0$. У випадках, коли $\Delta H \ll 0$ і $T\Delta S \gg 0$, здатність речовини до хімічної взаємодії максимальна. При $\Delta H > 0$ і $T\Delta S < 0$ самовільно процес не протікає. Це й зрозуміло: у першому випадку хімічна спорідненість посилюється обома факторами, в другому – обидва фактори його зменшують.

Величина ΔG хімічної реакції відображає сукупність змін, які виникають з реагуючими речовинами і пов'язані з послабленням, розривом, утворенням і посиленням хімічних зв'язків між частками.

Приклади вирішення завдань

Завдання 1. Які із наведених реакцій протікають самовільно за стандартних умов ?



Вирішення: Відповідь на питання завдання дає розрахунок зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу або вільної енергії Гіббса ΔG :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}} = \Sigma G^{\circ}_{\text{утв. (прод.)}} - \Sigma G^{\circ}_{\text{утв. (вих.)}}$$

$$1) \Delta G_{\text{х.р.1}} = 2 \cdot (-408,0) - 2 \cdot (-289,9) = -236,2 \text{ кДж}$$

$$2) \Delta G_{\text{х.р.2}} = 2 \cdot 51,5 = 103 \text{ кДж}$$

$$3) \Delta G_{\text{х.р.3}} = 129,7 - 3 \cdot 209,2 = -497,9 \text{ кДж}$$

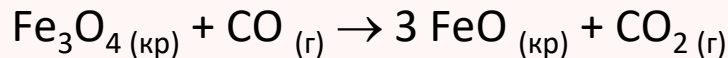
$$4) \Delta G_{\text{х.р.4}} = -228,8 - (-244,35) = 15,55 \text{ кДж}$$

$$5) \Delta G_{\text{х.р.5}} = -155,44 - (83,89 - 184,3) = -55,03 \text{ кДж}$$

Отримані результати свідчать про те, що реакції 1, 3 і 5 можуть здійснюватись за стандартних умов самовільно до встановлення рівноваги, а реакції 2 і 4 за цих умов відбуватись у вказаному напрямку не можуть.

Приклади вирішення завдань

Завдання 2. Відновлення Fe_3O_4 оксидом карбону (II) відбувається за рівнянням:



Розрахуйте значення ΔG° реакції та зробіть висновок про можливість протікання реакції за стандартних умов, якщо:

$$\Delta G^\circ_{\text{утв}}(\text{FeO}_{(\text{кр})}) = -244,3 \text{ кДж/моль}; \Delta G^\circ_{\text{утв}}(\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{кр})) = -1014,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^\circ_{\text{утв}}(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -394,38 \text{ кДж/моль}; \Delta G^\circ_{\text{утв}}(\text{CO}_{(\text{г})}) = -137,27 \text{ кДж/моль}.$$

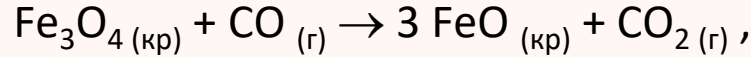
Вирішення:

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = (3 \cdot (-244,3) + (-394,38)) - ((-1014,2) + (-137,27)) = 24,19 \text{ кДж/моль}$$

$\Delta G_{\text{х.р.}} > 0$, тому даний процес не буде здійснюватись самовільно у прямому напрямку за стандартних умов.

Приклади вирішення завдань

Завдання 3. При якій температурі починається відновлення Fe_3O_4 , що йде за рівнянням:



якщо $\Delta H_{\text{х.р.}} = 34,55$ кДж/моль; $\Delta S^\circ(\text{FeO}_{(\text{кр})}) = 54$ Дж/моль · К ;

$\Delta S^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{кр})}) = 146,4$ Дж/моль · К; $\Delta S^\circ(\text{CO}_{2(\text{г})}) = 213,65$ Дж/моль · К;

$\Delta S^\circ(\text{CO}_{(\text{г})}) = 197,91$ Дж/моль · К.

Вирішення:

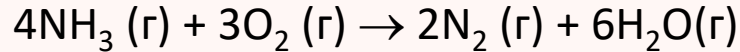
$$\Delta S_{\text{х.р.}} = (3 \cdot 54 + 213,65) - (146,4 + 197,91) = 375,65 - 344,31 = 31,34 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 0,03134 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta H = T \cdot \Delta S$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{34,55 \text{ кДж/моль}}{0,03134 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}} = 1102 \text{ К}$$

Приклади вирішення завдань

Завдання 4. Реакція горіння амоніаку виражається рівнянням:



$\Delta H^{\circ}\text{х.р.} = -1530,28$ кДж.

Обчисліть теплоту (ентальпію) утворення $\text{NH}_3(\text{г})$, якщо відома теплота утворення води:

$\Delta H^{\circ}\text{утв.}(\text{H}_2\text{O})(\text{г}) = -241,83$ кДж/моль

Вирішення:

$\Delta H^{\circ}\text{х.р.} = (2\Delta H^{\circ}\text{утв.}(\text{N}_2) + 6\Delta H^{\circ}\text{утв.}(\text{H}_2\text{O})) - (4\Delta H^{\circ}\text{утв.}(\text{NH}_3) + 3\Delta H^{\circ}\text{утв.}(\text{O}_2))$

$$-1530,28 = (2 \cdot 0 + 6 \cdot (-241,83)) - (4x + 3 \cdot 0)$$

$$-1530,28 = -1450,98 - 4x$$

$$1530,28 = 1450,98 + 4x$$

$$4x = 1530,28 - 1450,98 = 79,3$$

$$x = 79,3 : 4 = 19,83 \text{ кДж/моль.}$$

Приклади вирішення завдань.

Інтерактивна вправа

Завдання 5. При взаємодії 6,3 г заліза з сіркою виділилось 11,31 кДж теплоти. Обчислити ентальпію утворення ферум(II) сульфїду.

Вирішення:

Знайдемо кількість молів речовини:

$$v = m/M = 6,3/56 = 0,11 \text{ моль}$$

0,11 моль – 11,31 кДж

1 моль – x кДж

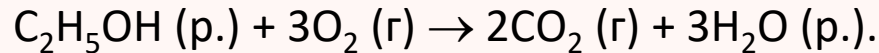
$$x = 102,8 \text{ кДж}$$

Інтерактивна вправа



Приклади вирішення завдань

Завдання 6. Реакція горіння етилового спирту виражається термохімічним рівнянням:



Обчисліть тепловий ефект реакції, якщо відомі ентальпії утворення:

$$\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{H}_2\text{O}) = -285,84 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -277,67 \text{ кДж/моль}.$$

Вирішення:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = (2 \Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{CO}_2) - 3 \Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{H}_2\text{O})) - (\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 3 \Delta H^\circ_{\text{утв.}} \text{O}_2)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{х.р.}} &= (2 \cdot (-393,51) + 3 \cdot (-285,84)) - (-277,67 + 3 \cdot 0) = (-787,02 - 857,52) + 277,67 = \\ &= -1644,54 + 277,67 = -1366,87 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$\Delta H < 0$ – реакція екзотермічна

Тестові завдання

1. Позначте тип хімічних реакцій, які здатні до перебігу лише в одному напрямку:

- A** ендотермічні; **C** необоротні;
B оборотні; **D** екзотермічні.

2. Стан системи, який не змінюється в часі при незмінних зовнішніх факторах, називається:

- A** рівноважним; **C** ізотермічним;
B стаціонарним; **D** адіабатичним.

3. Розрахунок теплових ефектів хімічних процесів ґрунтується на законі Гесса, який стверджує, що тепловий ефект реакції:

- A** залежить від шляху її перебігу;
B визначається її початковим та кінцевим станом;
C залежить від тривалості процесу;
D визначається кількістю проміжних стадій.

Тестові завдання

4. Позначте тип хімічних реакцій, що відбуваються з виділенням теплоти:

- A** ендотермічні; **C** необоротні;
B оборотні; **D** екзотермічні.

5. Яку термодинамічну функцію слід обрати як критерій перебігу самочинного процесу за постійних температури та тиску ?

- A** ентропію; **C** ентальпію;
B внутрішню енергію; **D** енергію Гіббса.

6. Вкажіть рівняння екзотермічних реакцій:

- A** $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta H = + 177$ кДж;
B $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$; $\Delta H = -283$ кДж
C $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$; $\Delta H = + 178$ кДж;
D $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$; $\Delta H = -178$ кДж.

Тестові завдання

7. Термохімічне рівняння реакції розкладу кальцій карбонату:



Обчисліть кількість теплоти, необхідної для одержання 69,21 л (н. у.) карбон(IV) оксиду:

- А 475 кДж; С 486 кДж;
В 469 кДж; D 498 кДж.

8. Ентропія зменшується при такому процесі:

- А замерзання води; С розширення газу;
В кипіння води; D розчинення солі.

9. Термодинамічний процес, що перебігає при сталому тиску називається:

- А ізотермічний; С ізохорний;
В адіабатичний; D ізобарний.

10. Вкажіть математичний вираз першого закону термодинаміки:

- А $Q = -\Delta H$; С $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$;
В $Q = \Delta U + A$; D $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Агрегатні стани речовин



План

1. Поняття про агрегатні стани речовин
2. Газоподібний стан
3. Рівняння стану ідеального газу
4. Рідинний стан
5. Поняття про текучість і в'язкість
6. Структура рідин
7. Твердий стан речовини
8. Кристалічні і аморфні тіла
9. Явище поліморфізму та ізоморфізму

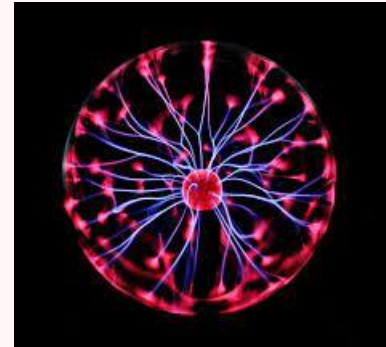
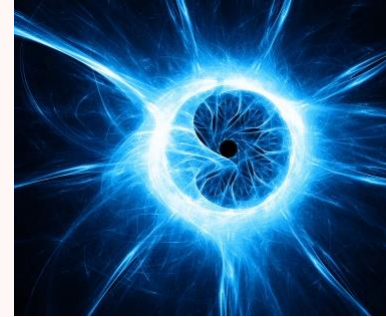
Список використаних та рекомендованих джерел

1. Чигвінцева О.П., Токар А.В. (2019). Фізична хімія. Курс лекцій. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 10-46.
2. Черкасова Н.Г. (2013). Практикум з фізичної і колоїдної хімії: навч. пос. Дніпропетровськ: “ ІМА-прес”. С. 7-24.
3. Кононський О.І. (2009). Фізична і колоїдна хімія. К.: “Центр учбової літератури”. С. 155-174.

Агрегатні стани речовин

Речовини залежно від зовнішніх умов (температури, тиску) можуть перебувати в одному з трьох агрегатних станів: **твердому**, **рідкому** чи **газоподібному**. Відмінності між цими агрегатними станами визначаються відстанями між молекулами та ступенем їх взаємодії.

Існує ще четвертий агрегатний стан – **плазма**, який суттєво відрізняється від перших трьох. Стан плазми виникає під час дії на речовину, яка перебуває в газоподібному стані, таких іонізуючих факторів, як надвисокі температури (десятки тисяч градусів), потужні електричні розряди або електромагнітне поле. При цьому відбувається руйнування молекул і атомів речовини та перетворення її на суміш, яка складається з позитивно заряджених ядер, іонів і електронів, що рухаються з величезною швидкістю. Плазму ще називають електронно-ядерним газом. Плазмою є кульова блискавка; з плазми складається Сонце, інші зірки, верхні шари атмосфери – іоносфера.



Фазові переходи

Перехід речовини з одного агрегатного стану в інший називають **фазовим переходом**. Переходи між агрегатними станами речовин супроводжуються стрибкоподібною зміною вільної енергії, ентропії, густини та інших основних фізичних властивостей. Отже, змінюючи температуру і тиск, можна здійснити перехід речовини з одного агрегатного стану в інший. Фазовий перехід речовини з рідкого стану в газоподібний називається **пароутворенням (випаровуванням)**, з твердого у газоподібний – **сублімацією**, із твердого в рідкий – **плавленням**. При плавленні, сублімації, випаровуванні зазвичай відбувається поглинання теплоти.

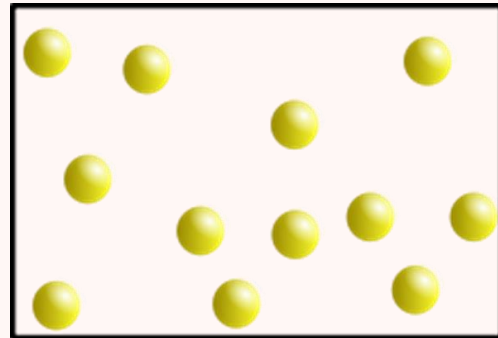
Зворотні процеси називаються **конденсацією (зрідженням)**, **десублімацією**, **твердненням (кристалізацією)**. За цих процесів теплова енергія виділяється у навколишнє середовище. Перехід з твердого стану в рідкий потребує меншої витрати енергії, ніж перехід з рідкого стану в газоподібний. Теплота випаровування завжди є більшою за теплоту плавлення.



Газоподібний стан

Слово «газ» походить від грецького *chaos* («хаос», «безлад»). Для газоподібного стану речовини характерний повний безлад у взаємному розташуванні та русі молекул.

У газоподібному стані за великої кінетичної енергії частинки речовини перебувають одна від одної на великих відстанях, які значно перевищують їх розміри. Сили взаємодії між частинками (молекулами) дуже малі, а отже недостатні, щоб перешкоджати самостійному поступальному руху молекул. Молекули газу рухаються вільно, рівномірно, заповнюючи весь наданий їм об'єм. Речовина може бути максимально розріджена або стиснута до переходу в рідкий або твердий стан. Тобто за підвищеного тиску газу легко змінюють свій об'єм. При цьому деякі частинки можуть існувати у вигляді комплексів із двох, трьох, чотирьох і більшої кількості атомів чи молекул.



Рівняння стану ідеального газу

Основні газові закони виведені для ідеального газу. *Ідеальними газами* називають такі газові системи, в яких молекули газу перебувають у безперервному хаотичному русі. У такій системі немає переважного напрямку руху молекул. Розміри молекул ідеальних газів відповідають математичній точці, тобто власним об'ємом молекул газу можна знехтувати. Між молекулами немає взаємодії, лише під час зіткнення вони обмінюються енергіями. Їх зіткнення однієї з одною або об стінки посудини підпорядковуються законам зіткнень пружних куль. Стан газу характеризується трьома величинами: тиском P , об'ємом V і температурою T . Ці три величини пов'язані рівнянням, яке отримало назву *рівняння стану ідеального газу*. Його виводять шляхом об'єднання законів Бойля-Маріотта, Гей-Люссака і Шарля. Це головне рівняння газового стану, яке має назву – *рівняння Клапейрона – Менделєєва*:

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

де P – тиск, Па; V – об'єм, м³; m – маса, кг; M – молярна маса, кг/моль; T – температура, К; R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/моль·К.

Рідинний стан

Рідини займають проміжне місце між твердим і газоподібним станом, зберігаючи окремі властивості як першого, так і другого. У твердих тілах сили зчеплення між молекулами переважають над їх кінетичною енергією і тому утримують молекули у фіксованих положеннях. У газах, навпаки, сили притягання недостатні, щоб утримати молекули одну біля одної, завдяки чому вони рухаються рівномірно, поступально. У рідинах сили притягання і кінетична енергія молекул приблизно зрівноважені. Рідини як і гази є текучими, не мають власної форми, аморфні та ізотропні (однорідні за своїми властивостями в будь-якому напрямку). Як і тверді тіла, рідини мають об'ємну пружність, вони пружно протидіють не тільки всебічному стисненню, але й всебічному розтягненню. Молекули їх прагнуть до деякого впорядкованого розміщення у просторі, тобто рідини мають зародки кристалічної будови.

Дослідження показали, що рідини мають певну структуру, ближній порядок. Навколо кожної молекули (атома) сусідні молекули розташовуються у певному порядку, утворюється координаційна сфера. Але відстані між молекулами можуть бути різними. У середньому відстань між молекулами рідини становить 0,3 нм. Радіус дії сил міжмолекулярного притягання складає приблизно 1 нм. За підвищення температури число найближчих сусідніх молекул зменшується.

Поняття про текучість і в'язкість

Безперервне переміщення молекул рідини визначає одну з основних властивостей рідин – їх **текучість**. Під впливом зовнішньої сили виникає переважний напрямок переміщення молекул уздовж напрямку дії сили, тобто виникає потік рідини.

В'язкість – це властивість рідин, а також газоподібних і твердих тіл чинити опір їх течії – переміщенню одного шару тіла відносно інших під дією зовнішніх сил. В'язкість є важливою характеристикою рідин. За її величиною оцінюють нафтопродукти і мастила, розраховують швидкості подання рідкого пального у двигунах внутрішнього згорання, в реактивних двигунах, у топках парових котлів; визначають кількість пального, що згоряє за одиницю часу.

Вимірювання в'язкості проводять у ході виробництва для фізико-хімічного контролю за технологічним процесом. Величина в'язкості дає можливість визначати готовність того чи іншого продукту. У біологічних системах в'язкість впливає на перебіг ряду важливих процесів: у клітинах живого організму з нею безпосередньо пов'язана швидкість дифузії в рідинах, електрична провідність розчинів електролітів тощо. Рідини мають винятково велике значення у житті живих організмів.

Структура рідин

Для рідин характерна мікроскопічна однорідність та ізотропність структури за відсутності зовнішніх впливів. Ці властивості зближують рідини з газами і відрізняють їх від анізотропних кристалів. Рідкий стан матерії характеризується наявністю в речовини власного об'єму і відсутністю власної форми.

Для рідкого стану речовин існує певний порядок розміщення частинок. Частинки в рідині знаходяться на відстанях, що не перевищують розміри самих частинок. Вони стикаються одна з одною. Чіткий порядок розміщення частинок у рідинах існує лише у межуючих з повітрям або іншим газоподібним середовищем ділянках.

У глибині рідини, на відстані в межах 10 атомів, цей порядок порушується, тому в рідині розрізняють два порядки розміщення частинок – “ближній” і “дальній” (рис. 1). Фактично, “дальній” порядок у великих об'ємах рідин відсутній, оскільки в глибині розміщення частинок є невпорядкованим.

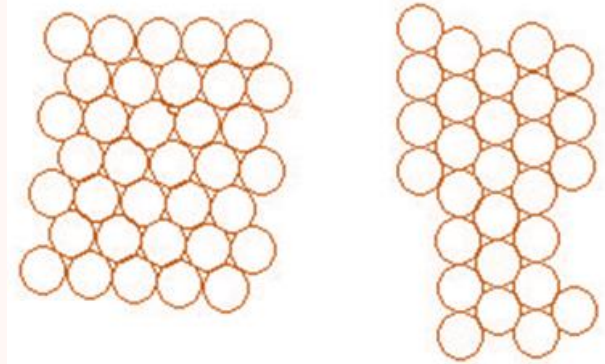


Рис. 1. Схема розподілу частинок у рідинах: ближній порядок (зліва); дальній порядок (справа)

Структура рідин

Тепловий рух частинок у рідинах має свій порядок і свої особливості порівняно із твердими тілами. У рідини більш крихка структура. Між структурами, їх частинками, є вільні місця – “дірки”. Відстані між частинками в рідинах у середньому дорівнюють 0,3 нм. Між ними існує міжмолекулярне притягання. Радіус дії цих сил у середньому становить 1 нм. Частинки можуть переміщуватися і займати одну з вільних “дірок”. Тут частинка деякий час здійснює коливальний рух і знову переміщується у вільну “дірку”. Це надає рідинам високу текучість і постійний об’єм. У результаті такого переміщення періодично порушуються характер будови і “дальній порядок” розміщення частинок.

Густина пакування речовини в рідині є високою і відрізняється від густини пакування у твердому стані. Стисливість рідин не дуже висока. Так, щоб стиснути воду на 1%, порівняно з її початковим об’ємом, необхідно прикласти тиск близько $202,6 \cdot 10^5$ Па. Для зменшення об’єму газу на 1% треба прикласти тиск в 20000 разів менший – $0,010 \cdot 10^5$ Па. Стисливість враховують у сучасній техніці під час виробництва і в процесі роботи автоклавів, парових котлів та іншого обладнання. Невисока стисливість води та інших рідин пов’язана з наявністю в них великого внутрішнього тиску. Тиск обчислюють, використовуючи коефіцієнт стиснення.

Полярність і асоціація молекул рідин

Щодо утворення внутрішньої структури рідин важливе значення мають **полярність** і **асоціація** молекул. Молекули багатьох рідин являють собою диполі. Між диполями існують два види взаємодії – притягання і відштовхування (рис. 2).

Асоціація – утворення з молекул рідини комплексів. Виникає вона під час міждипольної взаємодії за допомогою водневого зв'язку, наприклад утворення внутрішньої структури води і рідкого амоніаку.

Асоційовані рідини мають більш високу температуру кипіння, ніж неасоційовані, і менш леткі. Підвищення температури призводить до розпаду комплексів, тому що водневий зв'язок є неміцним.

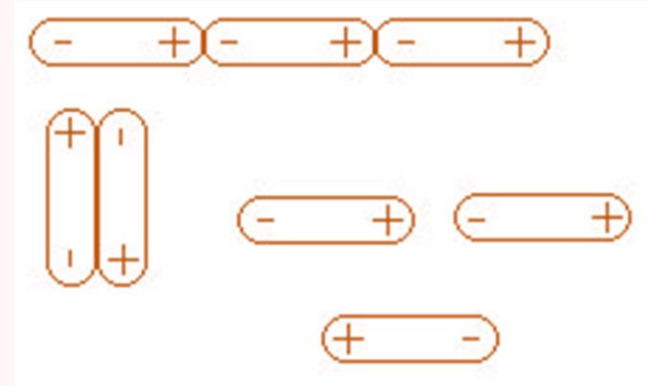
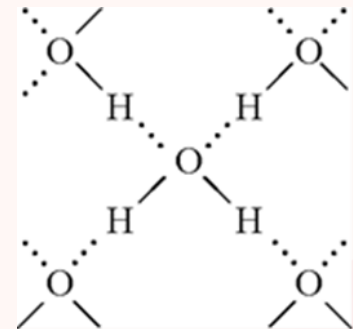


Рис. 2. Види асоціації диполів у рідинах



Твердий стан речовини

Як відомо, за достатньо низької температури всі речовини переходять у твердий стан. При цьому швидкість руху атомів, молекул чи іонів, з яких складається ця речовина, настільки зменшується, що сили взаємного притягання, сили зчеплення між ними стають співрозмірними з силами відштовхування. Відстані між частинками твердого тіла є меншими, ніж між частинками рідини чи газу. Вони в середньому дорівнюють розмірам самих частинок – 10^{-10} м. Сили взаємодії між частинками є великими і перешкоджають переміщенню однієї частинки відносно іншої. Тіло внаслідок цього набуває певної форми, яка не змінюється. Тверді тіла здатні відновлювати попередню форму після зняття дії сил, які направлені на її зміну, тобто для твердих тіл характерне явище деформації. За здатністю відновлювати форму при знятті навантаження всі тверді тіла поділяються на **пружні, пластичні та крихкі**. Частинки твердих тіл настільки міцно зв'язані між собою силами взаємного притягання, що для них цілком виключний поступальний рух, і мають місце лише коливальні рухи навколо певної точки рівноваги. Під дією зовнішніх сил ці частинки можуть дещо зміщуватися зі свого вихідного положення, але при знятті навантаження вони знову повертаються до нього. Для кожної твердої речовини характерний не лише об'єм, але і власна форма та здатність до деформації.

Кристалічні і аморфні тіла

Залежно від упорядкованості цих фіксованих положень рівноваги, тверді тіла поділяються на **кристалічні** та **аморфні**. У кристалічних тілах фіксовані точки рівноваги частинок розташовані у просторі в певному порядку. Це відповідає закономірному розташуванню частинок у просторі, які утворюють кристалічну ґратку. Крім того, для кожного твердого кристалічного тіла існує постійна температура (точка) плавлення.

Аморфні речовини на відміну від кристалічних не мають явно вираженого порядку у взаємному розміщенні частинок, з яких вони складаються (рис. 3).

Аморфні речовини за структурою аналогічні рідинам і відрізняються лише дуже малою рухливістю частинок. Тому їх розглядають як переохолоджені рідини. Завдяки великому внутрішньому тертю перехід їх у кристалічний стан сильно ускладнюється.

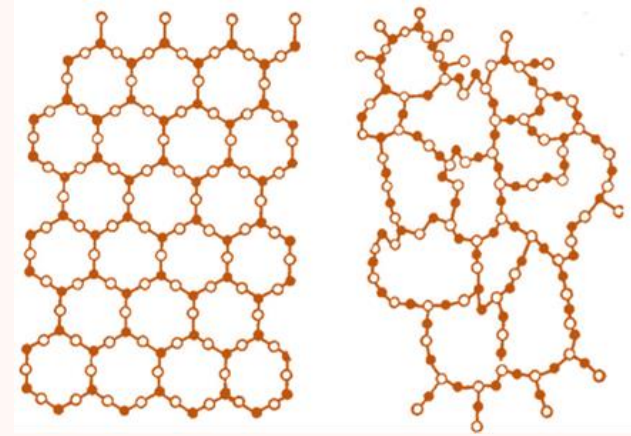


Рис. 3. Порядок розташування частинок: у кристалічному кварці (гірський криштал) – зліва та аморфному кварці (опал) – справа

Кристалічні і аморфні тіла

Точки рівноваги коливання окремих частинок розташовані невпорядковано, хаотично. Стан частинок у них нагадує рідину. В аморфному тілі є окремі агрегати, що складаються з правильно розташованих частинок – **ближній порядок**. Але ці агрегати розташовані хаотично один відносно одного. Дальнього порядку в аморфних тілах не існує на відміну від кристалічних, в яких він зберігається в усіх напрямках на сотні, тисячі й десятки тисяч атомних або молекулярних одиниць.

Крім відсутності дальнього порядку, аморфні тіла є **ізотропними**, тобто їх властивості однакові в усіх напрямках усередині тіла. Ці речовини не мають постійної температури плавлення. За умов нагрівання вони спочатку розм'якшуються в певному інтервалі температур, а потім, поступово зменшуючи свою в'язкість та ряд інших властивостей, переходять у рідинно-текучий стан. У кристалічних тіл в'язкість та інші властивості змінюються стрибкоподібно.

Кристалічний стан речовини

Кристалічний стан є стійким фазовим станом твердого тіла. Кожна речовина за певної температури та тиску має властиву лише їй будову кристала – частинки речовини. Форма кристала – це наслідок внутрішньої будови речовини у кристалічному стані. Внутрішня будова речовини можлива в результаті правильного розташування атомів (іонів, молекул) у трьох вимірах (довжині, висоті, ширині) і утворює кристалічну ґратку.

Твердий кристалічний стан характеризується найбільш упорядкованою структурою. Ця упорядкованість виражається правильним геометричним розташуванням частинок, із яких складається тверде тіло. Найменшою структурною одиницею кристалу, яка виражає всі властивості його симетрії, є **елементарна комірка**. При багаторазовому повторенні комірки в трьох вимірах отримують **кристалічні ґратки**.

Існують сім основних комірок, які відрізняються сталими ґратки (**a , b , c**) і кутами між характеристичними осями **α , β , γ** (рис. 4, табл. 1).

Типи елементарних комірок

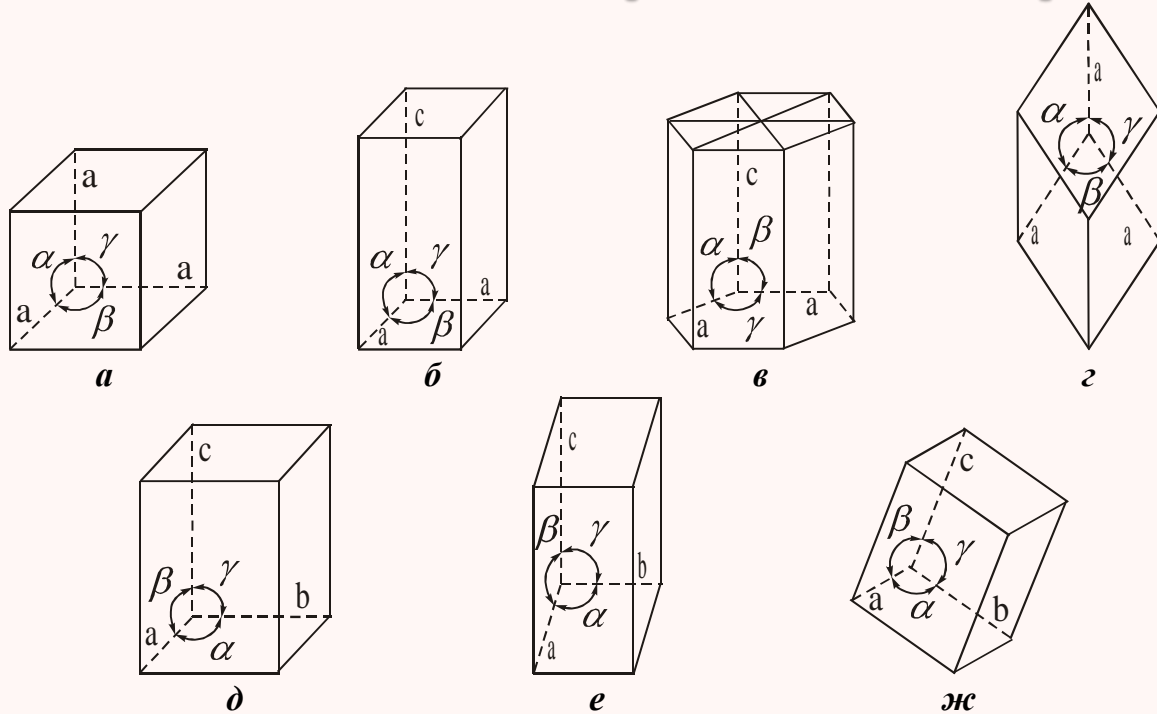
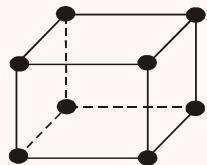


Рис. 4. Геометричні фігури, що відповідають елементарним коміркам: кубічній – а; тетраедричній – б; гексагональній – в; ромбоедричній – г; орторомбічній – д; моноклінній – е; триклінній – ж

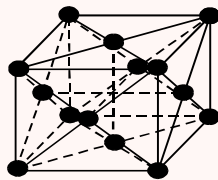
Геометричні характеристики та елементарні комірки кристалічних систем

Таблиця 1. Геометричні характеристики кристалічних систем

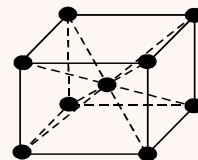
Система	Довжина між осями	Кути між осями
Кубічна	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетраедрична	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Ромбоедрична	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Орторомбічна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Моноклінна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Триклінна	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



a



б



в

Рис. 5. Елементарні комірки систем: простої – а; гранецентрованої – б; об'ємно-центрованої – в

Типи кристалічних ґраток

Елемент просторової ґратки, повторенням якого заповнюється весь об'єм кристала, називається **елементарною коміркою**. Вона являє собою найменший об'єм кристалічної ґратки речовини, який точно відображає його хімічний склад і всі особливості внутрішньої структури даного кристала.

Простим переміщенням елементарної комірки у тривимірному просторі можна побудувати весь кристал. Кристалічні ґратки розрізняють за характером:

- геометричного розташування у просторі їх структурних елементів;
- взаємодії між цими елементами.

За характером зв'язку між структурними елементами, кристалічні ґратки поділяють на чотири типи: молекулярні, атомні, іонні та металічні. Крім них, є багато кристалів зі змішаними типами зв'язку.

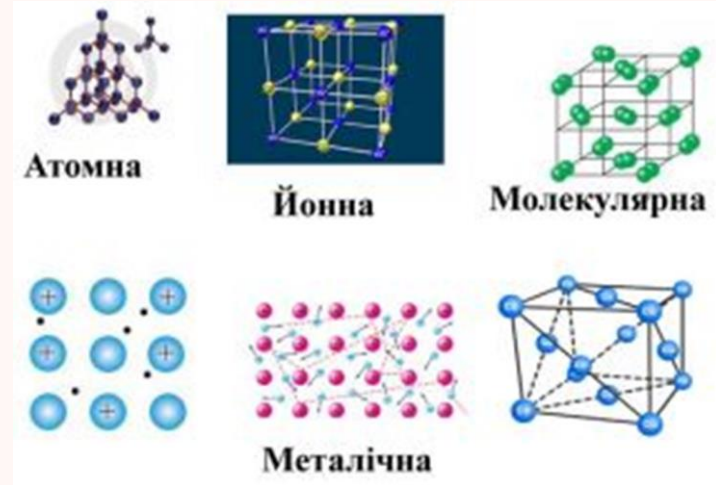


Рис. 6. Типи кристалічних ґраток

Ґратки молекулярного типу

Ґратки молекулярного типу утворені молекулами (або атомами інертних газів), які розташовані у вузлах ґратки. Такі ґратки мають кристали водню, кисню, галогенів, вуглекислого газу, води, більшості органічних сполук. Молекули (полярні і неполярні) зберігають свою індивідуальність, розташовуючись відокремлено одна від одної. Вони зв'язані між собою слабкими ван-дер-ваальсівськими силами міжмолекулярного притягання. Тому речовини, які кристалізуються, утворюючи ґратку молекулярного типу, мають невелику механічну міцність, малу твердість, низькі температури плавлення і кипіння. Вони відносно легко сублимуються. Розчини цих речовин, як правило, мають малу електропровідність.

Розчинність речовин з молекулярною ґраткою залежить від природи молекул, з яких вони побудовані. Якщо кристалічна комірка побудована з полярних молекул, то вони добре розчиняються в полярних розчинниках і, навпаки, погано – в неполярних. Якщо молекули не мають у своєму складі полярних груп, то вони практично нерозчинні в полярних розчинниках і добре розчиняються у неполярних.

Ґратки іонного типу

Ґратки іонного типу утворюються протилежно зарядженими іонами, які правильно чергуються у кристалі. Кожний позитивно заряджений іон оточений негативно зарядженими іонами і навпаки. Іони зв'язані між собою значними електростатичними силами притягання, завдяки чому речовини з іонними ґратками мають високу міцність, твердість, високу температуру плавлення, малу леткість. Іонні ґратки характерні для більшості неорганічних сполук (солі, оксиди та інші класи сполук). Багато мінералів також мають іонну будову.

Речовини з іонною кристалічною ґраткою, як правило, добре розчинні у воді, а розчини їх мають високу електропровідність. У твердому стані іонні кристали не проводять електричний струм, тому що електрони міцно утримуються в атомних орбіталях окремих іонів. У розплавленому стані (або в розчині) кристалічні іонні речовини проводять електричний струм за рахунок переносу іонів.



Металічні ґратки

У вузлах ґраток *металічного типу* в основному перебувають позитивно заряджені іони металів, які упаковані за принципом найбільш щільної упаковки куль, а в проміжках між ними знаходяться електрони у вільному стані, що утворюють своєрідний **“електронний газ”**. Вільні електрони не лише компенсують сили відштовхування між однаково зарядженими іонами, але й міцно зв’язують між собою всю систему. Вільні електрони зумовлюють міцність кристала і ряд інших властивостей: електропровідність, теплопровідність, високу ковкість, пластичність, тягучість. Більшість металів утворюють кристалічні структури, які відповідають найщільнішій упаковці атомів (кожний атом у кристалічній ґратці металу має від 8 до 12 найближчих сусідів) – кубічні гранецентровані та гексагональні ґратки.

Поряд із кристалами, які відносяться до одного з чотирьох типів зв’язку, існують кристали з різними перехідними і змішаними формами зв’язку. Наприклад, кристалогідрати – іонний тип зв’язку між катіонами і аніонами солі, ковалентний зв’язок між атомами, які входять до складу аніону, полярні зв’язки всередині молекул води та іон-дипольний зв’язок молекул з іонами. Привертають увагу кристали, які утворюють так звані шаруваті ґратки, що характерні для графіту, слюди та глинистих мінералів.

Поняття про поліморфізм

Для дослідження кристалів використовують методи рентгенографії, електроннографії та нейтронографії. Вони дають змогу обчислити параметри кристалічної ґратки – періоди елементарної комірки кристала і кути, під якими атоми (молекули, іони) розташовуються у кристалі один відносно одного. Параметри кристалічної ґратки повністю визначають кристалічну структуру. Кожна речовина має характерну для неї кристалічну форму, яка певною мірою зв'язана з її хімічним складом. Проте, часто спостерігається явище поліморфізму, коли одна й та ж речовина має дві або більше кристалічні форми.

Поліморфізм – один із видів алотропії. Різній кристалічній формі відповідають різні властивості. Наприклад, алмаз, графіт – поліморфні видозміни Карбону, які мають різну кристалічну ґратку і різні властивості: алмаз – найтвердіший з усіх відомих речовин, графіт – м'який; графіт – електропровідний, алмаз є діелектриком.



Алотропні модифікації Карбону

Поліморфізм

Кальцій карбонат утворює в природі мінерали кальцит і арагоніт з одним і тим самим хімічним складом, але різною внутрішньою кристалічною будовою. Титан(IV) оксид утворює в природі два мінерали – анатаз і рутил. Велику кількість речовин за певних умов можна добути в різних кристалічних модифікаціях.

Модифікації однієї й тієї ж речовини позначають літерами α , β , γ в порядку підвищення (або зниження) температури перетворення (наприклад, α - і β -кварц). Температура, за якої речовина переходить з однієї модифікації в іншу, носить назву **точки перетворення** або **точки переходу**. Наприклад, при 1173 К α -Fe самочинно переходить в іншу поліморфну форму – β -Fe тощо.



Кальцит



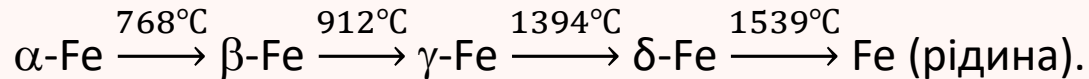
Арагоніт

Поліморфізм

Перебудова кристалічної структури поліморфних речовин при зміні зовнішніх умов пояснюється сильними змінами у взаємній поляризації структурних одиниць, з яких складаються кристалічні ґратки. Явище поліморфізму має велике значення в техніці.

Наприклад, α - і β -Fe різко відрізняються одне від одного за механічними, магнітними та іншими властивостями, γ -модифікація стійка при температурах, вищих за 1183 К.

Якщо залізо, нагріте до температури понад 1183 К, різко охолодити, то його γ -структура при цьому може зберігатися. У цьому полягає сутність гартування сталі.



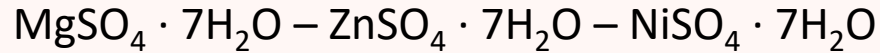
Зі зниженням температури відбувається зворотний процес, причому лише α -модифікація Феруму має прояви магнітних властивостей.



Ізоморфізм

Крім поліморфізму, відоме явище ізоморфізму, коли різні хімічні сполуки мають однакову кристалічну структуру. Це явище було відкрито Е. Мітчерліхом у 1819 р. На прикладі солей KH_2PO_4 і KH_2AsO_4 . Однакову кристалічну структуру утворюють речовини, які є близькими за своєю хімічною будовою.

Наприклад, відомі цілі ізоморфні ряди:



(ромбоедричні кристалічні ґратки, кути між гранями для цих сполук дорівнюють $100^\circ 34'$; $101^\circ 4'$ та $101^\circ 4'$ відповідно).

Явище ізоморфізму широко розповсюджене у природі. Саме цим пояснюється величезна кількість мінералів, які мають досить складний склад (силікати, алюмосилікати тощо).

Ізоморфні речовини можуть кристалізуватися сумісно, з утворенням змішаних кристалів, наприклад хромові та алюмінієві галуни тощо.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Інтерактивна вправа

1. За умов аномально високих температур речовина переходить у стан:

A газоподібний;

B рідкий;

C твердий;

D плазмовий.

2. Іонну кристалічну ґратку має тверда речовина:

A кухонна сіль;

B лід;

C алюміній;

D алмаз.

3. З'ясуйте причину, завдяки якій цукор є легкоплавкою речовиною:

A містить атоми Оксигену;

B є вуглеводом;

C має молекулярні кристалічні ґратки;

D добре розчиняється у воді.



Тестові завдання

4. Розкрийте причину, завдяки якій вуглекислий газ у стверділому стані (“сухий лід”) є крихкою речовиною:

A складається з атомів С та О;

B має іонні кристалічні ґратки;

C має молекулярну будову;

D має високу температуру плавлення.

5. Взаємодія між структурними частинками речовини є найбільшою в:

A газах;

B рідинах;

C твердих речовинах;

D плазмі.

6. Який з наведених агрегатних станів характеризується наявністю лише ближнього порядку у розташуванні структурних частинок речовини:

A газоподібний;

B рідкий;

C твердий;

D плазмовий.

Тестові завдання

7. Назвіть причину, завдяки якій вода у стверділому стані (лід) є крихкою речовиною:

A складається з атомів С та О;

B має іонні кристалічні ґратки;

C має молекулярну будову;

D має високу температуру плавлення.

8. Оберіть перехід речовини з газоподібного стану в рідкий:

A сублімація;

B конденсація;

C конвекція;

D випаровування.

9. Які властивості притаманні газам:

A мають постійний об'єм;

B не мають постійного об'єму;

C зберігають форму;

D зберігають лінійні розміри.

10. Молекули однієї речовини в різних агрегатних станах:

A однакові;

B відрізняються розмірами;

C відрізняються формою;

D відрізняються числом атомів.

Хімічна кінетика та хімічна рівновага



План

1. Хімічна реакція. Швидкість хімічної реакції

Фактори, які впливають на швидкість хімічної реакції

2. Активні молекули. Ефективні зіткнення. Активований комплекс

3. Енергія активації. Енергетична діаграма. Методи активації молекул.
Рівняння Арреніуса.

3. Поняття про каталіз і каталізатори. Теорія проміжних сполук.

Гомо- та гетерогенний каталіз. Промотування. Отруєння каталізатора

4. Ферментативний каталіз. Автокатализ. Кислотно-основний каталіз

5. Класифікація реакцій. Механізм, молекулярність та порядок хімічних реакцій. Кінетичне рівняння реакції. Період напіврозпаду речовини

6. Необоротні та оборотні реакції. Хімічна рівновага

7. Константа хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє

8. Приклади вирішення завдань. Інтерактивна вправа

9. Тестові завдання

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Чигвінцева О.П., Токар А.В. (2019). Фізична хімія. Курс лекцій: навч. пос. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 40-64.
2. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дніпропетровськ: “Пороги”. С. 139-165.
3. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П., Антрапцева Н.М. (2002) Загальна хімія: навч. посіб. Дніпропетровськ: “Наука і освіта”. С. 64-67.
4. Яцимирський В.К. (2010). Фізична хімія: підруч.: Ірпінь: “Перун”. С. 342-361, 370-387, 409-424, 446-473.
5. Кононський О.І. (2009). Фізична і колоїдна хімія. Підруч. К.: “Центр учбової літератури”. С. 92-116.
6. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. (2008). Фізична та колоїдна хімія: навч. пос. К.: “Центр учбової літератури”. С. 78-116.
7. Кабачний В.І., Грицан Л.Д., Томаровська Т.О., Осипенко Л.К. (2010). Лекції з фізичної хімії: навч. пос. Х.: НФаУ. 432 с.

Хімічна реакція

Хімічна реакція – це хімічний процес, який характеризується швидкістю взаємодії однієї речовини або елемента з іншою. Одні хімічні реакції відбуваються миттєво (вибух киснево-водневої суміші, реакції обміну з утворенням осаду), другі – швидко (горіння речовин, взаємодія магнію з кислотою), треті – повільно (іржавіння заліза, гниття органічних решток). Відомі настільки повільні реакції, що людина їх просто не помічає, зокрема перетворення граніту на пісок та глину (відбувається протягом тисяч років).



**Гасіння соди оцтом
відбувається
миттєво**



**Горіння свічки триває
кілька годин**



**Іржа на залізних виробах
утворюється за кілька
місяців**

Швидкість хімічної реакції

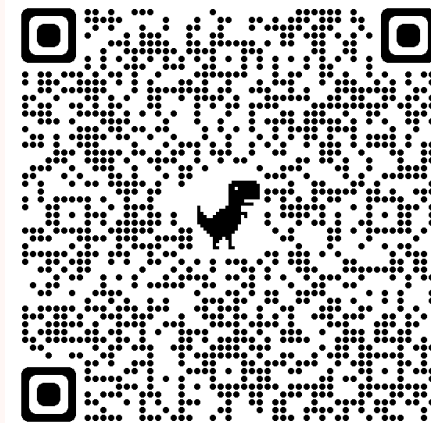
Хімічна кінетика – це вчення про закономірності перебігу хімічних реакцій у часі.

Швидкістю хімічної реакції v називають зміну концентрації однієї з реагуючих речовин чи продукту реакції за одиницю часу при постійному тиску та температурі. Концентрацію C виражають у моль/л, а час t – у секундах.

Концентрація речовин у процесі реакції весь час змінюється, а це впливає на її швидкість, тому слід розглядати дійсну швидкість реакції, тобто швидкість у даний момент часу, коли $\Delta t \rightarrow 0$:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \quad , \text{ де } d - \text{ диференціал.}$$

Якщо для розрахунку взято концентрацію вихідних речовин, тоді ставиться знак «-», якщо продуктів, тоді – «+». Швидкість реакції вимірюється в моль / (л · сек).



Вплив природи реагуючих речовин на швидкість хімічної реакції

Швидкість хімічної реакції залежить від багатьох факторів.

1. Природа реагуючих речовин: хімічний склад, густина, радіус атома, тип хімічного зв'язку, кристалічної ґратки. Для твердих речовин на швидкість реакції впливає ступінь їх подрібнення (якщо речовина подрібнена, тоді збільшується поверхня стикання речовин і швидкість реакції між ними зростає).

Відомо, що метали виявляють різну здатність до хімічних перетворень. Про це свідчить їх ряд активності. Наприклад, реакції лужних металів з водою відбуваються досить швидко, іноді — з вибухом, лужноземельні метали взаємодіють із нею повільніше, а більшість інших металів інертні щодо води. Хлоридна кислота миттєво взаємодіє з аргентум(I) нітратом, бурхливо реагує з магнієм, активно — із цинком і не взаємодіє з міддю.

Найбільш активним серед неметалів є фтор. Йому поступаються за активністю інші галогени, кисень, а найбільш пасивними неметалами, крім інертних газів, є бор і прості речовини Карбону — графіт, алмаз.

Вплив ступеня подрібнення твердих речовин на швидкість хімічної реакції

2. Ступінь подрібнення. Якщо в реакції крім рідини (або газу) беруть участь тверді речовини, площа їх поверхні впливає на швидкість реакції. Чим більша поверхня твердих тіл, тим більша і поверхня зіткнення реагуючих речовин, і вища швидкість реакції. Розплющити гранули цинку – площа їх поверхні збільшиться. Проведемо в однакових умовах дві однакові реакції цинку з розчином сульфатної кислоти. Відрізнитися реакції будуть тільки величиною поверхні гранул цинку: в одній з пробірок плоскі гранули цинку з великою поверхнею, в іншій – звичайні. Після початку реакції стає помітно, що в посудині з плоскими гранулами водню виділяється більше, тобто реакція йде швидше. Отже, зі збільшенням поверхні зіткнення реагуючих речовин швидкість реакції зростає.

Речовина, перетворена у пил, має дуже велику поверхню зіткнення. Тому цукрова пудра, що потрапила в повітря, (пил цукрової пудри) вибухонебезпечна. При підпалюванні такої суміші відбувається вибух, оскільки реакція протікає миттєво. Тому на борошномельних, кам'яновугільних і інших підприємствах, де утворюється пил твердих горючих речовин, категорично заборонено користуватися відкритим вогнем.

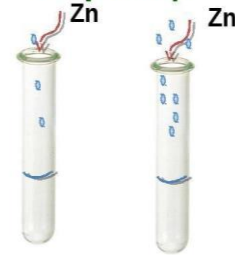
Вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість реакції

3. Концентрація реагуючих речовин: чим більше частинок реагуючих речовин міститься в одиниці об'єму, тим частіше відбуваються зіткнення між ними і вищою є швидкість реакції.

Залежність швидкості хімічних реакцій від концентрації реагуючих речовин була встановлена російським фізико-хіміком М.М. Бекетовим, а також норвезькими вченими К.М. Гульдбергом і П. Вааге, які в 1867 р. сформулювали цю залежність, відому як **закон діючих мас**: швидкість хімічної реакції при сталій температурі прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, які входять у рівняння у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам у відповідному рівнянні реакції.

Як довів досвід, закон Гульдберга-Вааге виявився справедливим тільки для обмеженого кола реакцій з невеликими стехіометричними коефіцієнтами, сума яких не перевищує 3, а для складніших процесів розрахунки за рівнянням закону дають значну похибку.

Вплив концентрації речовин на швидкість хімічної реакції



10% HCl 20% HCl

Математичний вираз закону діючих мас

Для реакції:



закон діючих мас виражається рівнянням:

$$v = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m$$

де C_A і C_B – концентрації речовин, моль/л; k – коефіцієнт пропорційності, що називається константою швидкості реакції; n та m – стехіометричні коефіцієнти.

Константа швидкості k залежить від природи реагуючих речовин, від температури, тиску, але не залежить від їх концентрації.

Закон діючих мас застосовується лише до газоподібних і розчинених речовин, він не розповсюджується на реагуючі речовини у твердому стані, оскільки їх концентрації є стабільними і вони реагують лише на поверхні.

Вплив температури на швидкість хімічної реакції

4. Температура. Залежність швидкості реакції від температури визначається **правилом Вант-Гоффа (1884 р.):** з підвищенням температури на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає у 2-4 рази. Математично ця залежність виражається співвідношенням:

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

де – v_{t_1} і v_{t_2} швидкості реакції за початкової – t_1 і кінцевої t_2 температури; γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, який показує, у скільки разів збільшується швидкість реакції з підвищенням температури реагуючих речовин на 10 градусів ($\gamma = 2 - 4$):

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$$

Збільшення швидкості реакції з підвищенням температури можна пояснити зростанням кількості активних молекул, що дозволяє більш хаотично рухатись частинкам. Молекули починають частіше зустрічатись одна з одною, тому швидкість реакції зростає. Правило Вант-Гоффа має обмежену сферу застосування. Реакції, що відбуваються за високих температур, або дуже швидкі чи дуже повільні реакції, а також реакції, у яких беруть участь великі молекули, наприклад, білки в біологічних системах, правилу Вант-Гоффа також не підкоряються.

Активні молекули

Під час хімічної реакції руйнуються одні хімічні зв'язки та утворюються інші, а це завжди супроводжується перерозподілом електронної густини, внаслідок чого частина молекул – так звані активні молекули – завжди має певний надлишок енергії порівняно з середньою енергією реакційної системи.

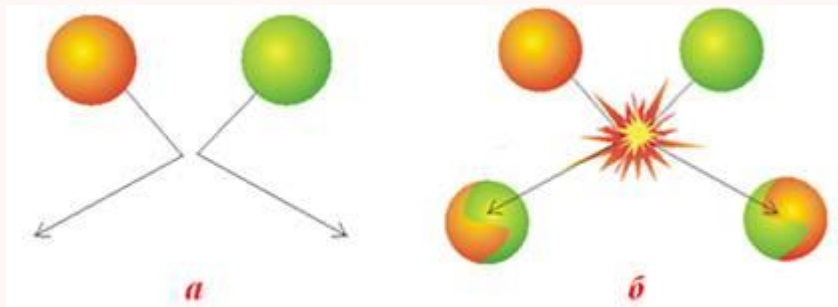
Активні молекули – це такі молекули, які внаслідок невпорядкованих зіткнень і перерозподілу енергії в системі набувають певного надлишку енергії та стають здатними до хімічної взаємодії.

Як доводить молекулярно-кінетична теорія газів і рідин, кількість зіткнень настільки велика, що всі реакції повинні відбуватися миттєво. Але цього не спостерігається і лише окремі зіткнення завершуються хімічною взаємодією, оскільки не всі частинки мають достатню енергію для подолання енергетичного бар'єру.

Виникнення енергетичного бар'єру зумовлюється необхідністю енергетичних витрат для розриву зв'язків у молекулах реагентів і відштовхуванням між їх електронними оболонками. Отже, не кожне зіткнення є ефективним.

Ефективні зіткнення. Активований комплекс

Ефективні зіткнення (рис. 1) – це такі, при яких енергія молекул є не тільки достатньою для розриву старих зв'язків у молекулах вихідних реагентів, але і перевищує енергію відштовхування (тобто енергетичний бар'єр) між електронними оболонками реагуючих частинок.

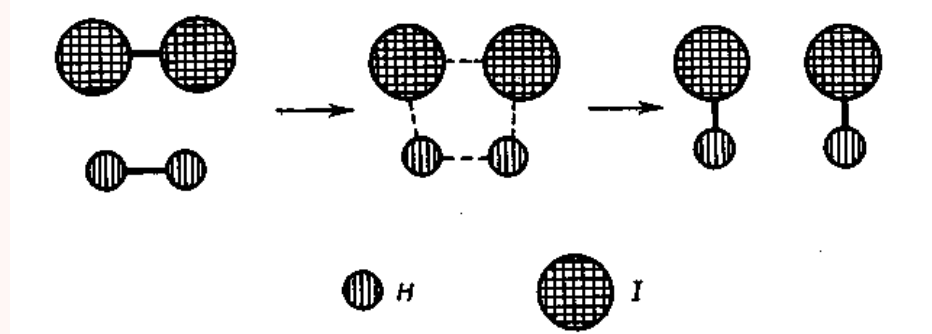


**Рис. 1. Ефективне зіткнення молекул:
а) до зближення молекул реагентів; б) утворення
молекул продуктів внаслідок ефективного зіткнення**

Під час ефективних зіткнень реакційна система проходить через проміжний стан, який називають **активований комплекс** – перехідний стан системи при хімічній реакції, коли старі зв'язки в молекулах вихідних реагентів ще не розірвані, але вже послаблені, а нові намітилися, але ще не утворилися.

Активованій комплекс. Енергія активації

Особливістю активованого комплексу є те, що старі зв'язки в молекулах реагенту ще не розірвалися, а нові ще не повністю сформувалися. Зв'язки в активованому комплексі слабкіші, ніж у молекулах H_2 та I_2 , тому хід реакції по такому шляху реакції є енергетично вигідним.



Енергія переходу речовини в стан активованого комплексу, яка дорівнює різниці між середньою енергією молекул реакційної системи і енергією, необхідною для перебігу хімічної реакції, називається **енергією активації**. Її визначають експериментально і позначають літерою E_a і виражають у кДж/моль. Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин і є характеристикою кожної реакції. Для того, щоб реакція між молекулами була можливою, молекули повинні мати надлишкову енергію, що більша за середню на величину, рівну енергії активації.

Енергетична діаграма

Під час хімічного процесу перехід системи від вихідних речовин з енергетичним станом $E_{вих.}$ до продуктів реакції з енергетичним станом $E_{прод.}$ здійснюється через енергетичний бар'єр, який визначається енергією активації реакції E_a . При цьому різниця енергій у вихідному і кінцевому станах дорівнює тепловому ефекту реакції:

$$\Delta H = E_{прод.} - E_{вих.}$$

Графічно хід реакції зображується за допомогою енергетичної діаграми (рис. 2), в якій вісь ординат відображає енергію реакційної системи, а вісь абсцис – координату реакції, якою може бути будь-який контрольований параметр, що змінюється протягом реакції, наприклад: концентрація вихідної речовини чи продукту реакції, густина, об'єм газу, маса осаду тощо.



Рис. 2. Енергетична діаграма умовної реакції $AB + CD \rightarrow AC + BD$, де E_a – енергія активації, $E_{вих.}$ і $E_{прод.}$ – середня енергія вихідних речовин і продуктів реакції відповідно

Методи активації молекул

Слід звернути увагу, що енергія системи у перехідному стані активованого комплексу завжди має більшу величину, ніж у вихідному і кінцевому станах. Причому перебіг екзотермічних реакцій потребує меншої енергії активації, ніж ендотермічних. Енергія активації необхідна для того, щоб: подолати сили відштовхування, які виникають під час зближення молекул; послабити або зруйнувати міжатомні зв'язки в молекулі так, щоб відповідні атоми могли перегрупуватися та утворити нові зв'язки.

Основними методами активації молекул є наступні:

- електричний розряд;
- електромагнітне випромінювання;
- зіткнення з активними молекулами;
- нагрівання;
- удари α -частинок;
- удари нейтронів тощо.



Рівняння Арреніуса

Вплив температури і енергії активації на швидкість хімічних реакцій можна виразити за допомогою залежності константи швидкості реакції k від температури T і енергії активації ΔE_a – **рівняння Арреніуса**:

$$k = A \cdot e^{-\Delta E_a/RT}$$

де k – константа швидкості реакції; E_a – енергія активації у перерахунку на 1 моль речовини; R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль · К); T – абсолютна температура, К; e – основа натуральних логарифмів ($\approx 2,7$) і A – множник, величина якого, як і величина енергії активації, залежить від природи реагуючих речовин і механізму реакції (структури активаційного комплексу).

Якщо концентрації речовин дорівнюють одиниці, тоді:

$$v = k \cdot C_1 \cdot C_2 \dots$$

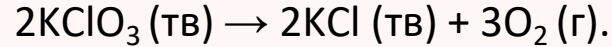
$$v = A \cdot e^{-\Delta E_a/RT}$$



**Сванте Август
Арреніус
(1859-1927 рр.)
шведський фізик,
хімік та астрофізик**

Поняття про каталіз і каталізатори

В лабораторних умовах для одержання молекулярного кисню використовують реакцію термічного розкладу бертолетової солі (калій хлорату):



Навіть при значному нагріванні (до початку плавлення) солі, процес відбувається дуже повільно, але якщо перед нагріванням до KClO_3 додати невелику кількість манган(IV) оксиду, MnO_2 , швидкість реакції значно зростає. Після завершення реакції весь MnO_2 залишається кількісно і якісно незмінним. Речовини, які збільшують швидкість хімічних реакцій, беручи участь у проміжних стадіях, але не витрачаються на утворення продуктів реакції, називають **каталізаторами**. Зміна швидкості реакції під впливом каталізатора називається **каталізом**, а реакції, що відбуваються за участю каталізаторів – **каталітичними**.

Якщо реагенти і каталізатор перебувають в одній фазі, каталіз називають **гомогенним** (прикладом є розглянута реакція розкладу калій хлорату), а коли в різних – **гетерогенним** (синтез амоніаку NH_3 з молекулярних водню та азоту, або окиснення сульфур(IV) оксиду SO_2 киснем повітря до сульфур(VI) оксиду SO_3 у присутності V_2O_5). В останньому випадку швидкість реакції залежить й від площі стикання реагентів, оскільки реакція відбувається на поверхні каталізатора.

Теорія проміжних сполук

Механізм **гомогенного каталізу** зазвичай пояснюють за допомогою **теорії проміжних сполук**. У відповідності з цією теорією, каталізатор (K) спочатку утворює з однією із вихідних речовин проміжну сполуку (AK). Ця сполука реагує з іншою вихідною речовиною з відновленням каталізатора. Схематично це можна зобразити таким чином:



Каталізатор розбиває процес на дві стадії:

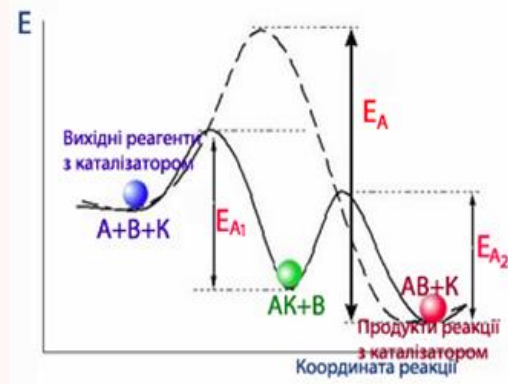
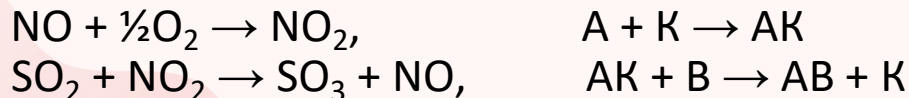


Швидкості реакцій (б) і (в) у багато разів більші від швидкостей процесу (а), оскільки стадії (б) і (в) характеризуються меншою енергією активації.

У відповідності з цією теорією, процес окиснення SO_2 до SO_3 за участю каталізатора – нітроген(II) оксиду можна схематично зобразити таким чином:



Реакція протікає повільно. При введенні каталізатора відбувається утворення проміжної сполуки:

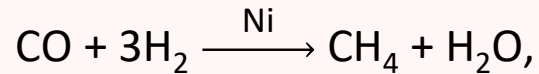


Гетерогенний каталіз. Промотування

Що стосується *гетерогенного каталізу*, то його механізм по суті є таким самим, як і механізм гомогенного каталізу, але роль проміжного продукту тут відіграє молекула реагенту, що приєдналася до поверхні речовини. “Прилипання” молекул з розчину або газової суміші до поверхні твердого каталізатора (поглинання речовини поверхнею, концентрування речовини поблизу поверхні) називається **адсорбцією**, а такі молекули – **адсорбованими** молекулами. Адсорбція суттєво змінює властивості адсорбованої речовини – зокрема, довжини зв'язків, часто зменшує енергію, яка необхідна для їх розриву, що сприяє зменшенню енергії активації.

Специфічною особливістю гетерогенно-каталітичних процесів є здатність каталізатора до промотування і отруєння.

Промотування – це збільшення активності каталізатора у присутності речовин, які самі не є каталізаторами цього процесу (промоторів). Наприклад, для реакції, що каталізується металічним нікелем:



введення у нікелевий каталізатор невеликої кількості домішок церію призводить до різкого зростання активності каталізатора.

Отруєння каталізатора

Отруєння каталізатора – це різке зниження активності каталізатора в присутності деяких речовин (так званих каталітичних отрут).

Типовими отрутами є сполуки Сульфур, Арсену та ін. Наприклад, для реакції синтезу амоніаку (каталізатор – губчасте залізо), присутність у реакційній суміші сполук Оксигену або Сульфур викликає різке зниження активності залізного каталізатора; у той же час, здатність каталізатора адсорбувати вихідні речовини знижується дуже незначно.

Отруєння може бути оборотним (після припинення подачі отрути активність відновлюється) і необоротним (коли для відновлення каталітичної активності необхідна регенерація каталізатора). Для подовження терміну служби каталізатора проводять ретельне очищення реагуючих речовин від домішок, що є каталітичними отрутами. Стійкість каталізатора до дії контактних отрут є найважливішим критерієм його застосування у виробництві. Втрата активності відбувається внаслідок часткового або повного виключення активної поверхні каталізатора.

Ферментативний каталіз

Важливим і специфічним видом каталізу є **ферментативний каталіз** – каталіз під дією особливих речовин білкової природи, які називаються ферментами (або ензимами), і які відповідають за хімічні реакції в клітинах живих організмів. Ферменти як каталізатори характеризуються:

- дуже високою ефективністю;
- суворою специфічністю, наприклад, якщо платина прискорює і приєднання водню до алкенів, і окиснення амоніаку до NO, і розклад гідроген пероксиду, то кожний фермент “налаштований” на одну з цих реакцій, або на один їх клас;
- вузьким інтервалом температур і кислотності середовища, в якому фермент зберігає свою активність.

Ефективність і специфічність ензимів є настільки високими, що їх почали використовувати в промисловості і навіть у побуті (пральні порошки з ензимними добавками). Ферменти мають певні риси як гомогенних каталізаторів (це водорозчинні білки), так і гетерогенних (на поверхні білкової глобули ферменту є активний центр, що структурно відповідає субстрату – речовині, яку фермент перетворює). Недоліком ферментів, що ускладнює їх промислове використання, є розчинність, яка створює проблему відділення каталізатора від продукту реакції. Нині відомо близько 2 тис. різних ферментів, приблизно для половини з них знайдено шляхи часткового очищення і концентрування, а близько 150 ферментів вдалося виділити у чистому вигляді.

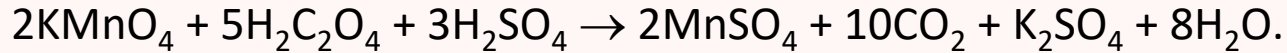
Ферментативний каталіз

У клітинах живих організмів одна частина ферментів знаходиться в розчиненому вигляді у цитоплазмі, а інша – локалізована у структурованих елементах клітин. Для того, щоб клітина живого організму могла здійснювати всі властиві їй функції, необхідною умовою є сумісна дія кількох тисяч різних ферментів. Каталітична активність ферментів значною мірою залежить від кислотності чи рН середовища. Концентрація Гідроген-іонів, за якої швидкість ферментативної реакції є максимальною, називається оптимальною чи оптимумом рН. Для більшості ферментів оптимум рН знаходиться в межах від 4 до 10. Залежність швидкості ферментативних реакцій від температури проявляється таким самим чином, як і у випадку реакцій, що належать до неживої природи.

Більшість ферментів виявляють каталітичну активність у порівняно вузькому інтервалі температур – від 283 до 333 К. За більш високої температури починає руйнуватися білкова основа ферменту; за більш низької – перебіг ферментативної реакції ускладнюється у зв'язку зі збільшенням в'язкості клітинних і позаклітинних рідин.

Автокаталіз

Автокаталіз – процес каталітичного прискорення хімічної реакції одним з її продуктів. Одним із найбільш відомих прикладів автокаталізу є окиснення оксалатної кислоти калій перманганатом у кислому середовищі:



Каталізатором цієї реакції є іони Mn^{2+} .

Особливість автокаталітичної реакції полягає у тому, що дана реакція перебігає з постійним зростанням концентрації каталізатора. Тому в початковий період реакції її швидкість зростає, а на наступних стадіях у результаті зменшення концентрації реагентів швидкість починає зменшуватися.

Кінетична крива продукту автокаталітичної реакції має характерний S-подібний вигляд (рис. 3).

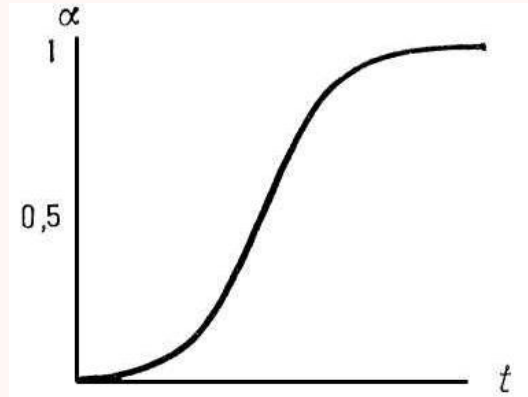


Рис. 3. Крива автокаталітичного процесу

Кисотно-основний каталіз

Кисотно-основний каталіз – це прискорення хімічних реакцій у присутності кислот і основ. Як каталізатори використовують: – у гомогенному кислотному каталізі протонні кислоти (HCl ; H_2SO_4 ; H_3PO_4 ; $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ та ін.) у воді і водно-органічних розчинниках, апротонні кислоти Льюїса (AlCl_3 ; BF_3 ; SnCl_4 та ін.) у неводних розчинниках, надкислоти ($\text{HF} \cdot \text{SbF}_5$; $\text{HSO}_3\text{F} \cdot \text{SbF}_5$ та ін.) у неводних розчинниках;

– у **гетерогенному кислотному каталізі** – природні глини, аморфні і кристалічні алюмосилікати, фосфатну і поліфосфатні кислоти, нанесені на носій;

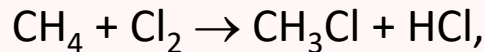
– у **гомогенному основному каталізі** – оксиди лужних металів, аміни у воді, органічних та водно-органічних розчинниках;

– у **гетерогенному основному каталізі** – оксиди металів (CaO ; MgO та ін.).

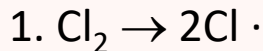
За кислотно-основного каталізу в більшості випадків із реагентів і каталізатора на рівноважних стадіях утворюються реакційноздатні комплекси різного складу, які є іонізованою формою реагенту.

Механізм реакції. Елементарні стадії процесу

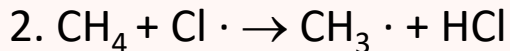
Під **механізмом реакції** розуміють сукупність послідовних стадій, через які перебігає реакція. Це слід розуміти так, що певна реакція, наприклад:



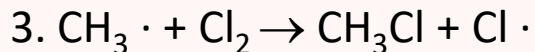
перебігає не зовсім так, як написано в рівнянні. Рівняння вказує лише матеріальний баланс, тобто, що зрештою з молекули CH_4 та молекули Cl_2 утворяться молекула CH_3Cl та молекула HCl . А в який спосіб це відбувається, це вже інша справа. Якщо, наприклад, цю реакцію проводити за високої температури або за умов освітлення сонячним світлом, то реакція розпочинається з розриву молекули хлору на атоми:



далі атом Хлору відриває атом Гідрогену від молекули CH_4 :



і, нарешті, радикал $\text{CH}_3 \cdot$ відриває атом Хлору від ще однієї молекули Cl_2 :

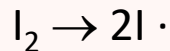


Наведені схеми називаються стадіями процесу, або його **елементарними стадіями**.

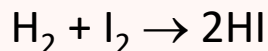
Молекулярність реакції

Кожна елементарна стадія характеризується **молекулярністю** – це кількість молекул, що беруть участь у елементарній стадії. За цією ознакою реакції поділяють на такі типи:

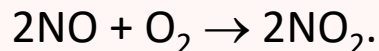
– **мономолекулярні** реакції розкладу чи радіоактивного розпаду):



– **бімолекулярні**



– **тримолекулярні**



Реакції з більшою молекулярністю не зустрічаються через дуже малу ймовірність одночасної зустрічі більше ніж трьох молекул за умов хаотичного руху. Для елементарних реакцій, які проходять за близьких концентрацій вихідних речовин, величини молекулярності і порядку реакції збігаються. Проте, жодного чітко визначеного взаємозв'язку між поняттями молекулярності і порядку реакції не існує, оскільки порядок реакції характеризує кінетичне рівняння реакції, а молекулярність – її механізм.

Кінетичне рівняння реакції. Реакції першого порядку

Кожному типу реакції відповідає своє **кінетичне рівняння**, яке виражає залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин:

$$v = f(c).$$

За формою залежності розрізняють реакції першого, другого і третього порядку.

Швидкість реакції першого порядку пропорційна концентрації вихідних речовин у першому ступені, у реакціях другого і третього порядку – у 2 та 3 ступенях.

Швидкість реакцій **першого порядку** визначається рівнянням:

$$v = k \cdot c \quad \text{або} \quad dc/dt = k \cdot c.$$

де k – константа швидкості реакції. Константу швидкості реакцій першого порядку визначають, застосовуючи кінетичне рівняння:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{a-x},$$

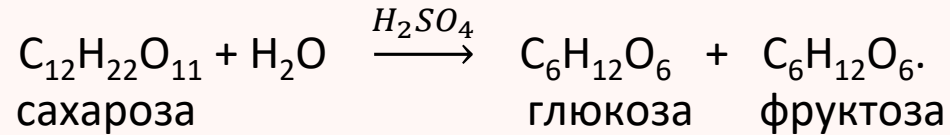
де a – початкова концентрація речовини; x – концентрація речовини, яка прореагувала за проміжок часу τ ; $(a - x)$ – концентрація речовини в даний момент часу.

Період напіврозпаду речовини

Реакція з константою швидкості першого порядку характеризується **періодом напіврозпаду** $\tau_{0,5}$ – часом, за який концентрація реагуючої речовини зменшується вдвічі. Отже, час напіврозпаду обернено пропорціональний константі швидкості реакції першого порядку:

$$\tau_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}.$$

Таким чином, час напіврозпаду реакцій першого порядку не залежить від кількості вихідної речовини. Прикладом реакції першого порядку може бути інверсія сахарози:



Швидкість такої реакції залежить від концентрації сахарози, а концентрація води змінюється дуже мало. Швидкість реакції другого порядку визначають за рівнянням:

$$dx / d\tau = k(a-x) \cdot (b-x).$$

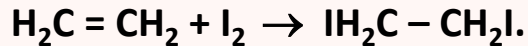
де a – початкова концентрація речовини A ; b – початкова концентрація речовини B ; x – концентрація речовини, що прореагувала за проміжок часу τ ; $(a-x)$ – концентрація речовини A в даний момент; $(b-x)$ – концентрація речовини B в даний момент; k – константа швидкості реакції.

Швидкість реакцій другого порядку

Константу швидкості реакцій другого порядку визначають, застосовуючи кінетичне рівняння:

$$k = \frac{1}{\tau(a-b)} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} = \frac{2,303}{\tau(a-b)} \lg \frac{(a-x)b}{(b-x)a},$$

де a – початкова концентрація речовини A ; b – початкова концентрація речовини B ; x – концентрація речовини, яка прореагувала за минулий період τ . Прикладом реакції такого типу може бути реакція $A + B \rightarrow C$. Це реакції приєднання, окиснення, полімеризації. Наприклад, реакція приєднання до молекули етилену йоду:

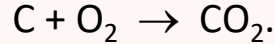


Швидкість реакцій другого порядку залежить від об'єму реагуючої суміші. Чим більшим є об'єм, у якому розподілені молекули, тим меншою є вірогідність зіткнення реагуючих молекул і менша швидкість хімічної реакції. Реакції третього порядку зустрічаються дуже рідко. Їх швидкість пропорційна добутку концентрацій усіх трьох реагуючих речовин. У живих організмах можуть мати місце й реакції нульового порядку.

Реакції нульового порядку перебігають за високих концентрацій реагуючих речовин. Вони характерні для початкових стадій ферментативного каталізу. За своєю кінетичною характеристикою вони належать до моно- і бімолекулярних реакцій. Іноді зустрічаються реакції змішаного типу, оскільки їх швидкості не відповідають ні першому, ні другому порядку.

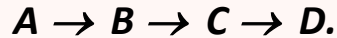
Класифікація реакцій. Послідовні реакції

Усі хімічні реакції можна поділити на *прості* та *складні*. До *простих* реакцій відносяться реакції, які відбуваються лише в одному напрямку і містять одну стадію:



Реальні реакції в переважній більшості – це складні реакції. *Складними* називають реакції, загальне кінетичне рівняння яких на відміну від кінетичного рівняння простих реакцій містить кілька констант швидкостей. До складних реакцій належать *послідовні, ланцюгові, паралельні, спряжені, оборотні* та інші види реакцій. Теорія всіх цих реакцій заснована на тому положенні, що за умов одночасного перебігу в системі кількох реакцій, кожна з них проходить самостійно й до кожної з них застосовуються рівняння кінетики простих реакцій.

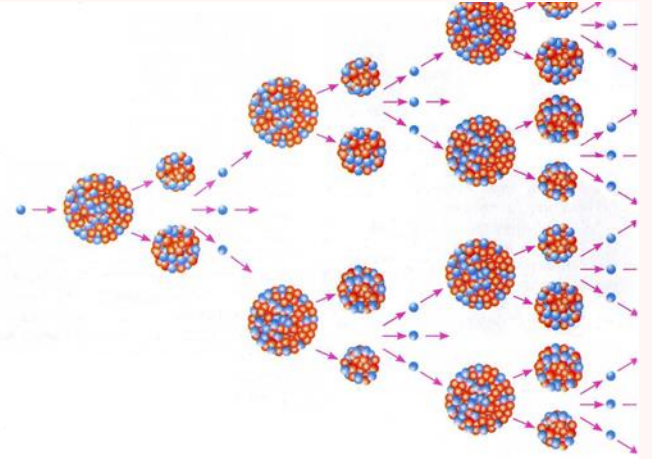
Послідовні реакції – це реакції, в яких речовини, що утворюються в результаті першої стадії цієї реакції, є вихідними речовинами для іншої стадії. Схематично послідовну реакцію можна зобразити таким чином:



Однак, якщо одна зі стадій послідовної реакції має значно меншу швидкість, ніж всі інші, то загальна швидкість реакції буде визначатися швидкістю саме цієї стадії, яка в даному випадку називається лімітуючою.

Ланцюгові реакції

Ланцюгові реакції – хімічні та ядерні реакції, в яких поява активної частки (вільного радикала або атома в хімічних процесах або нейтрона в ядерних) викликає велике число (ланцюг) послідовних перетворень неактивних молекул або ядер. Вільні радикали і багато атомів, на відміну від молекул, мають вільні ненасичені валентності (непарні електрони), що призводить до їх взаємодії з вихідними молекулами.

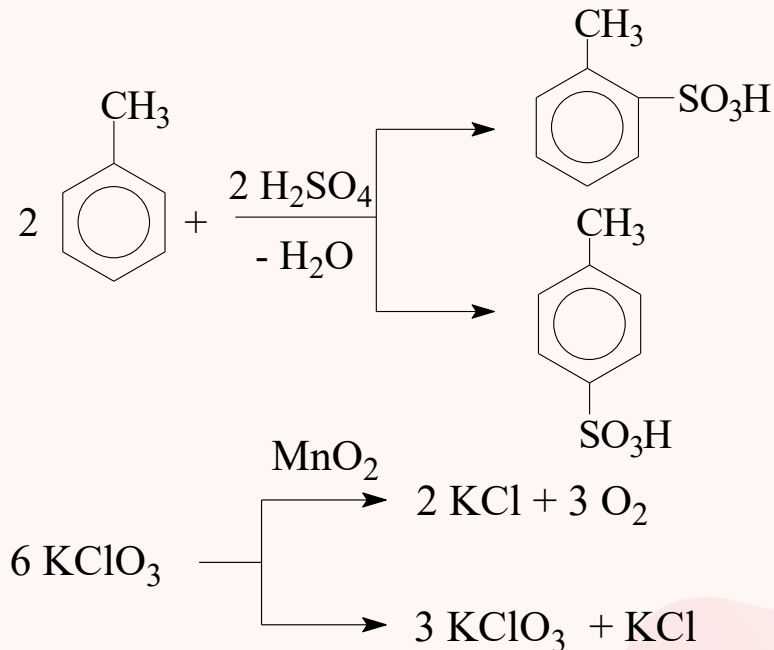


При зіткненні вільного радикала з молекулою відбувається розрив одного з валентних зв'язків останньої, і, таким чином, в результаті реакції утворюється новий вільний радикал, який, у свою чергу, реагує з іншою молекулою – відбувається ланцюгова реакція. До ланцюгових реакцій в хімії відносяться процеси окиснення (горіння, вибух), крекінгу, полімеризації та ін., широко застосовуються в хімічній і нафтовій галузях промисловості.

Паралельні реакції

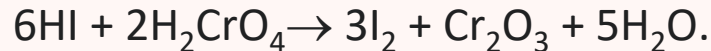
Паралельними називаються реакції, в яких вихідна речовина одночасно реагує у двох або декількох напрямках. Прикладами таких реакцій можуть бути реакції сульфонування толуєну з утворенням *орто*- і *пара*-сульфотолуєну та реакція термічного розкладу калій хлорату.

Загальна швидкість паралельної реакції визначається загальною кількістю речовини А, що прореагувала, а отже дорівнює сумі швидкостей двох реакцій. Більш швидку реакцію називають головною, а повільнішу – побічною. Якщо швидкості реакцій приблизно однакові, то головною реакцією вважають ту, що призводить до утворення необхідного продукту.



Спряжені реакції

Спряжені реакції — паралельні хімічні реакції, які одночасно протікають у системі і мають хоча би один спільний реагент (актор), причому одна реакція зумовлює (індукує) або збільшує швидкість іншої. Наприклад, HI безпосередньо з H_2CrO_4 не реагує, однак, коли в систему додати FeO, то разом з його окисненням відбувається й окиснення HI:



Спряження реакцій часто називають **хімічною індукцією**, а відношення кількостей акцептора та індуктора, що прореагували — **фактором індукції**. Спряження реакцій пояснюється тим, що під час взаємодії актора з індуктором утворюються проміжні активні частинки (атоми, вільні радикали), які реагують з акцептором. Реакції, в яких індуктором є один із продуктів, називаються **самоспряженими**; вони прискорюються у міру їх перебігу і зазвичай належать до автокаталітичних реакцій.

Гетерогенні реакції

Хімічні реакції, які відбуваються між речовинами, що перебувають у різних фазах, називаються **гетерогенними**. Такі реакції проходять на межі між двома фазами, тобто на поверхні їх розподілу. Гетерогенні реакції надзвичайно поширені у природі та різних галузях виробництва.

Прикладами гетерогенних процесів можуть бути процеси розчинення, кристалізації, випаровування, конденсації, хімічні реакції на межі двох фаз: “тверда–тверда”, “тверда–рідка”, “тверда–газоподібна”, “рідка–рідка”, “рідка–газоподібна”; електрохімічні процеси на межі “електрод–розчин електроліту”; гетерогенний каталіз. Можна навести багато прикладів гетерогенних процесів у аграрному виробництві: процеси, які відбуваються у ґрунті з добривами, кореневе живлення рослин, розчинення газів у ґрунтовому розчині, дія різних отрутохімікатів тощо.

Швидкість гетерогенних процесів є тим більшою, чим більшою є поверхня розподілу двох фаз, тобто **швидкість гетерогенної реакції є прямо пропорційною до ступеня дисперсності реагуючих речовин**.

Особливості гетерогенних реакцій

Характерною рисою всіх гетерогенних процесів є не тільки їх складність, але й багатостадійність. Гетерогенний процес складається принаймні з трьох стадій: перенесення вихідних (реагуючих) речовин до поверхні розподілу, тобто до зони реакції; власне, хімічне перетворення і перенесення продуктів реакції від поверхні розподілу фаз.

Таким чином, швидкість будь-якої гетерогенної реакції складається зі швидкості самої реакції і швидкостей підведення реагуючих речовин до межі розподілу та відведення їх від неї, головним чином завдяки дифузії. Реакції класифікують також за **способом активації**, тобто за тим, звідки реагуючі частинки беруть енергію, необхідну їм для досягнення перехідного стану.

Найбільш звичними є реакції з термічною активацією, тобто реакції, в яких частки отримують необхідну їм енергію, стикаючись з іншими частками речовини. При цьому кінетична енергія руху молекул перетворюється на потенціальну енергію активаційного комплексу.

Фотохімічні, радіохімічні, механохімічні реакції

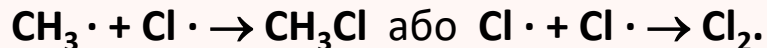
Досить розповсюдженими є **фотохімічні реакції**, в яких необхідну для подолання бар'єру активації енергію молекули отримують у результаті поглинання видимого світла або УФ-випромінювання. У техніці такі реакції лежать в основі фотографічного процесу, у природі – реакції, важливість яких важко переоцінити: фотосинтез у рослинах, хімічні реакції у світлочутливих елементах очей, утворення меланіну і вітаміну D в результаті дії ультрафіолетових променів на шкіру людини. Фотохімічні реакції мають свої особливості, їх ми розглянемо далі.

Радіохімічні процеси активуються радіоактивним випромінюванням. Серед цих реакцій – шкідливі мутації в організмах людей, вражених радіацією і реакції, які приводять до загибелі клітин ракових пухлин у процесі променевої терапії. З одного боку, радіохімічні реакції треба враховувати, підбираючи матеріали для роботи в умовах опромінення, а з іншого боку, цілеспрямоване опромінення деяких речовин здатне змінити їх властивості у потрібному напрямку. У техніці важливу роль відіграють також **механохімічні реакції**, що активуються механічною дією на молекули реагуючих речовин. Так, наприклад, у зоні тертя механізмів іноді виникають процеси, які призводять до зміни складу і структури поверхневих шарів деталей, що труться. З механохімічних реакцій починається горіння сірника, на механохімічних реакціях заснована дія капсуля в набоях вогнепальної зброї та ін.

Вільно-радикальні реакції та їх елементарні стадії

Важливу роль у промисловій хімії, а також серед реакцій, які впливають на функціонування живих організмів, відіграють **вільно-радикальні реакції** – реакції за участю вільних радикалів. **Вільними радикалами** називаються частинки, що мають непарні електрони. Ці частинки мають підвищену реакційну здатність, тому що вони є валентно-ненасиченими. Прикладом може бути реакція хлорування метану, яку ми розглядали раніше: і атоми Хлору, і частинки $\text{CH}_3\cdot$ є вільними радикалами. Вільно-радикальні реакції перебігають, як правило, швидко – енергії активації стадій за участю радикалів є невисокими. Часто такі реакції (як і реакція хлорування метану) є ланцюговими. У таких реакціях вільні радикали беруть участь в усіх елементарних стадіях, причому на кінцевих стадіях знову виникають радикали, з яких процес починався. Іноді на певних етапах число вільних радикалів зростає – такі реакції називаються розгалуженими.

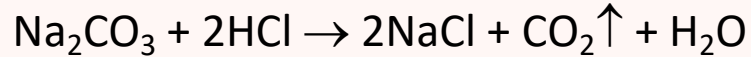
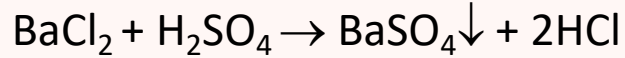
Ланцюгові реакції повинні мати цілком певний набір елементарних стадій. Починаються вони зі **стадії ініціювання** – перша стадія розглянутої раніше реакції хлорування метану. Друга і третя стадії тієї ж реакції – **розвиток ланцюга**. Радикал $\text{Cl}\cdot$, що утворився на третій стадії, знову вступає в реакцію 2 з молекулою метану, а радикал $\text{CH}_3\cdot$ з молекулою хлору – в реакцію 3, і так далі за ланцюжком. У ланцюгових реакціях трапляються також реакції **обриву ланцюга** – реакції, в яких вільні радикали з'єднуються між собою, утворюючи молекули:



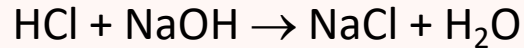
Необоротні і оборотні процеси

Реакції, які відбуваються лише в одному напрямку і завершуються повним перетворенням вихідних реагуючих речовин у кінцеві речовини, називаються **необоротними**.

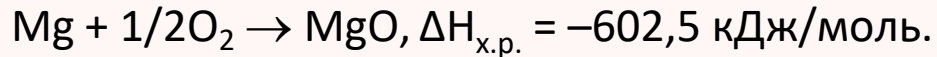
Реакції відбуваються у одному напрямку (як необоротні) за умов, коли продукти, що утворюються, виходять зі сфери реакції (випадають у осад, виділяються у вигляді газу):



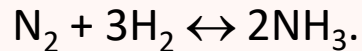
– утворюється малодисоційована сполука, наприклад, вода:



– реакція супроводжується виділенням великої кількості енергії у формі теплоти, наприклад, горіння магнію:



Оборотними називаються такі реакції, які одночасно відбуваються у двох взаємно протилежних напрямках. У рівняннях оборотних реакцій між лівою і правою частинами ставлять дві стрілки, спрямовані у протилежні боки, наприклад:

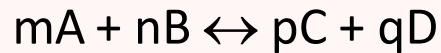


Оборотні реакції не доходять до кінця і завершуються встановленням хімічної рівноваги.

Константа хімічної рівноваги

Хімічною рівновагою називають такий стан системи реагуючих речовин, за яким швидкості прямої і зворотної реакцій дорівнюють одна одній. Константою хімічної рівноваги ***K*** називається відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів. Константа рівноваги не залежить від концентрації реагуючих речовин і є сталою за даної температури.

Математичний запис константи рівноваги для рівняння реакції має вигляд:



$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

Якщо ***K* = 1**, система знаходиться у стані рівноваги

Якщо ***K* > 1**, тоді більш швидко йде пряма реакція

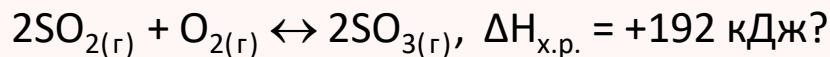
Якщо ***K* < 1**, тоді більш швидко йде зворотна реакція

Принцип Ле Шательє

Принцип Ле Шательє: якщо на систему, яка перебуває у стані рівноваги, впливати будь-якими зовнішніми факторами (змінювати температуру, тиск чи концентрацію речовин), тоді з двох протилежних реакцій буде здійснюватися саме та, що послаблюватиме дію цих факторів.

1. Вплив температури. При підвищенні температури хімічна рівновага зміщується у бік ендотермічного процесу. Ендотермічні реакції, це процеси, що йдуть з поглинанням теплоти із зовнішнього середовища, для них тепловий ефект $\Delta H_{\text{х.р.}} > 0$.

Завдання. Як підвищення температури позначиться на зміщенні хімічної рівноваги у системі:



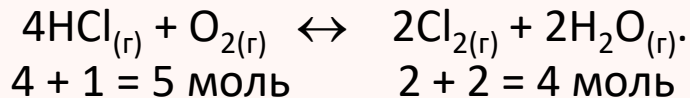
Вирішення. Як бачимо, тепловий ефект цієї реакції є позитивним, ($\Delta H_{\text{х.р.}} > 0$). Отже, пряма реакція (та, що здійснюється праворуч) є ендотермічною, а зворотна (та, що здійснюється ліворуч) є екзотермічною. Згідно із принципом Ле Шательє, при підвищенні температури хімічна рівновага зміщується в бік ендотермічного процесу. У нашому випадку – праворуч. Таким чином, підвищення температури змістить хімічну рівновагу праворуч.

Принцип Ле Шательє

2. Вплив тиску. При підвищенні тиску хімічна рівновага зміщується у бік зменшення загальної кількості молекул у системі.

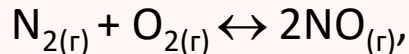
Завдання. Як за допомогою тиску можна змістити хімічну рівновагу у системі:
 $4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \leftrightarrow 2\text{Cl}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ у бік прямої реакції?

Вирішення. Необхідно пояснити, як потрібно змінити тиск, щоб змістити рівновагу у бік прямої реакції, тобто праворуч. Для цього підраховуємо, скільки моль речовин знаходиться у лівій та правій частині рівняння:



Згідно з принципом Ле Шательє, при підвищенні тиску хімічна рівновага зміститься в той бік, де менша кількість моль речовин, а відповідно – й менша кількість молекул. Отже, в нашому випадку, для зміщення рівноваги в бік прямої реакції (праворуч) тиск необхідно підвищити.

Якщо ж у рівнянні оборотної реакції число моль у лівій частині дорівнює числу моль у правій частині, наприклад:

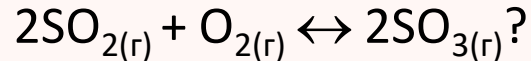


тоді зміна тиску не буде впливати на зміщення хімічної рівноваги процесу.

Принцип Ле Шательє

3. Вплив концентрації речовин. При підвищенні концентрації вихідних речовин хімічна рівновага зміщується в бік продуктів реакції (праворуч); при підвищенні концентрації продуктів реакції хімічна рівновага зміщується в бік вихідних речовин (ліворуч).

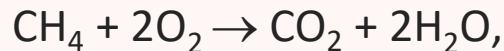
Завдання. Як зменшення концентрації сульфур(IV) оксиду позначиться на зміщенні хімічної рівноваги у системі:



Вирішення. Сульфур(IV) оксид SO_2 – це вихідна речовина. Згідно з принципом Ле Шательє, при підвищенні концентрації вихідної речовини хімічна рівновага зміститься праворуч. Однак, у нашому завданні концентрацію SO_2 не збільшують, а зменшують. Отже, відповідно, при зменшенні концентрації сульфур(IV) оксиду хімічна рівновага зміститься ліворуч.

Приклади вирішення завдань. Інтерактивна вправа

Завдання 1. Як зміниться швидкість реакції:



при збільшенні концентрації вихідних речовин у 4 рази?

Позначимо через v швидкість реакції до збільшення концентрації речовин і через v' – після збільшення їх концентрацій та, використовуючи закон діючих мас, складемо математичний вираз для цих швидкостей:

$$v = k \cdot c_{\text{CH}_4} \cdot c_{\text{O}_2}^2$$

$$v' = k \cdot 4 \cdot c_{\text{CH}_4} \cdot (4 \cdot c_{\text{O}_2})^2$$

Знайдемо відношення v' до v :

$$\frac{v'}{v} = \frac{k \cdot 4 \cdot c_{\text{CH}_4} \cdot 4^2 \cdot c_{\text{O}_2}^2}{k \cdot c_{\text{CH}_4} \cdot c_{\text{O}_2}^2} = 4 \cdot 4^2 = 64 \text{ рази.}$$

Інтерактивна вправа



Приклади вирішення завдань

Завдання 2. У скільки разів збільшиться швидкість деякої хімічної реакції при збільшенні температури з 40°C до 90°C? Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2.

Дано:

$$\begin{aligned}t_1 &= 40^\circ\text{C} \\t_2 &= 90^\circ\text{C} \\ \gamma &= 2\end{aligned}$$

Вирішення:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 2^{\frac{90 - 40}{10}} = 2^5 = 32 \text{ рази.}$$

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = ?$$

Завдання 3. При підвищенні температури від 40°C до 60°C швидкість реакції зросла у 9 разів. Чому дорівнює температурний коефіцієнт цієї реакції?

Вирішення:

Підвищення температури складає $\Delta t = 60 - 40 = 20$, тоді показник ступеня у рівнянні Вант-Гоффа дорівнює $\Delta t/10 = 20/10 = 2$. Підставимо дані у перетворене рівняння

Вант-Гоффа:
$$v_{t_2}/v_{t_1} = \gamma^{\frac{20}{10}} = \gamma^2 = 9, \text{ звідки } \gamma = 3, \text{ оскільки } 3^2 = 9.$$

Приклади вирішення завдань

Завдання 4. За температури 509°C константа швидкості реакції: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ дорівнює $0,16$, а вихідні концентрації (моль/л): $C(\text{H}_2)_{\text{вих.}} = 0,04$; $C(\text{I}_2)_{\text{вих.}} = 0,05$. Обчислити початкову швидкість реакції. Як зміниться швидкість реакції, коли концентрація водню зменшиться до $0,03$ моль/л?

Вирішення:

Відповідно до закону діючих мас, початкова швидкість реакції дорівнює:

$$v_{\text{поч.}} = k \cdot C(\text{H}_2)_{\text{вих.}} \cdot C(\text{I}_2)_{\text{вих.}} = 0,16 \cdot 0,04 \cdot 0,05 = 3,2 \cdot 10^{-4}.$$

До певного моменту часу прореагувало водню:

$$0,04 - 0,03 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

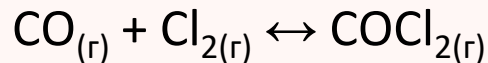
Зіставляючи коефіцієнти у рівнянні реакції, робимо висновок, що і йоду прореагувала така ж кількість, тому його концентрація набула значення:

$$C(\text{I}_2) = 0,05 - 0,01 = 0,04 \text{ моль/л.}$$

При цьому швидкість реакції: $v = k \cdot C(\text{H}_2) \cdot C(\text{I}_2) = 0,16 \cdot 0,03 \cdot 0,04 = 1,92 \cdot 10^{-4}$ порівняно із початковою зменшиться у: $v_{\text{поч.}} / v = 3,2 \cdot 10^{-4} / 1,92 \cdot 10^{-4} = 1,7$ разів.

Приклади вирішення завдань

Завдання 5. У гомогенній системі:



рівноважні концентрації реагуючих речовин становлять: $[\text{CO}] = 0,2$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,3$ моль/л; $[\text{COCl}_2] = 1,2$ моль/л. Знайти константу рівноваги цієї системи.

Вирішення:

Складаємо вираз для константи хімічної рівноваги і записуємо значення рівноважних концентрацій речовин:

$$K = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{1,2}{0,2 \cdot 0,3} = 20.$$

Оскільки $K > 1$, то швидше йде пряма реакція.

Приклади вирішення завдань

Завдання 6. Напишіть вираз для константи рівноваги реакції: $2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(r)}$. Як можна змістити рівновагу в цій системі праворуч (усі речовини за умов реакції – гази, пряма реакція – екзотермічна)? Обґрунтуйте ваші пропозиції на основі принципу Ле Шательє.

Вирішення:

$$K_p = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

Згідно з принципом Ле Шательє, при підвищенні температури хімічна рівновага зміщується в бік ендотермічного процесу. Згідно з умовою завдання той процес, що протікає праворуч, є екзотермічним, а той, що ліворуч – ендотермічним. Тому для того, щоб змістити рівновагу праворуч, необхідно температуру знизити.

Згідно з принципом Ле Шательє, при підвищенні тиску хімічна рівновага зміщується у бік зменшення загальної кількості молекул у системі. У нашому випадку для зміщення рівноваги праворуч тиску необхідно підвищити (у лівій частині рівняння 3 моль речовин, а у правій – 2 моль).

Згідно з принципом Ле Шательє, при підвищенні концентрації вихідних речовин хімічна рівновага зміщується у бік продуктів реакції, тобто праворуч. Тому у нашому випадку для зміщення рівноваги праворуч необхідно підвищити концентрації нітроген(II) оксиду та кисню ($[\text{NO}] \uparrow$ і $[\text{O}_2] \uparrow$) або знизити концентрацію нітроген(IV) оксиду ($[\text{NO}_2] \downarrow$).

Тестові завдання

1. Концентрацію кисню для реакції $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$ збільшили втричі.

Як зміниться швидкість прямої реакції?

- А зросте втричі; С не зміниться;
В зросте вполовину; D залежить від інших факторів.

2. У скільки разів збільшиться швидкість реакції внаслідок нагрівання від 30°C до 50°C , якщо температурний коефіцієнт реакції дорівнює 3.

- А 3; С 27;
В 9; D 81.

3. Подрібнений купрум(II) оксид перемішали з подрібненим вугіллям.

Які із факторів не вплинуть на прискорення реакції?

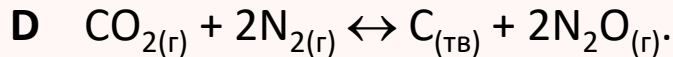
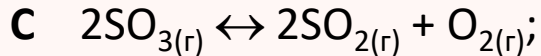
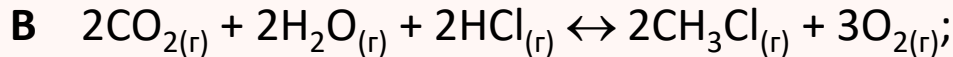
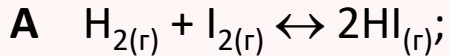
- А ретельніше подрібнення; С збільшення концентрації;
В уведення каталізатора; D збільшення тиску.

4. Як змінюється швидкість реакції у разі зміни температури?

- А зростає; С змінюється пропорційно;
В зменшується; D змінюється невизначено.

Тестові завдання

5. У якій із хімічних реакцій підвищення тиску спричинить зміщення хімічної рівноваги в бік утворення реагентів?



6. Що сприяє зменшенню швидкості реакції між цинком та хлоридною кислотою?

A контакт цинку з міддю;

C подрібнення цинку;

B охолодження реагентів;

D збільшення концентрації кислоти.

7. Рівновага реакції $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{MgO}_{(\text{ТВ})} \leftrightarrow \text{MgCO}_{3(\text{ТВ})}$, $\Delta H_{\text{х.р.}} < 0$ зміститься у лівий бік, якщо:

A підвищиться тиск;

C підвищиться концентрація MgO;

B підвищиться концентрація CO_2 ;

D підвищиться температура.

Тестові завдання

8. Система $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(g)}$ перебуває у стані хімічної рівноваги і характеризується такими рівноважними концентраціями речовин: $[\text{N}_2] = 0,005$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,5$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 0,04$ моль/л. Яке з обчислених значень константи рівноваги цієї реакції є правильним?

- A $K = 16,0$; C $K = 2,56$;
B $K = 0,06$; D $K = 0,39$.

9. Каталізатори широко застосовуються у виробничих технологіях. Чим можна пояснити той факт, що у присутності каталізатора швидкість реакції збільшується?

- A зменшується число зіткнень молекул; C зменшується енергія активації;
B зростає енергія активації; D зростає швидкість руху молекул.

10. Який з факторів не впливає на константу швидкості хімічної реакції?

- A концентрація реагуючих речовин; C природа реагуючих речовин;
B температура; D природа розчинника.

Фотохімічні реакції



План

1. Фотохімічні процеси
2. Стадії фотохімічних процесів. Закон Гротгуса
3. Інтенсивність світлового потоку
4. Закон Ейнштейна-Штарка
5. Монохроматичне випромінювання
6. Закон Бугера-Ламберта-Бера
7. Квантовий вихід
8. Флуоресценція
9. Фотосенсибілізація. Сенсибілізатор
10. Фотосинтез
11. Радіаційно-хімічні процеси.
Застосування радіаційно-хімічних процесів
12. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

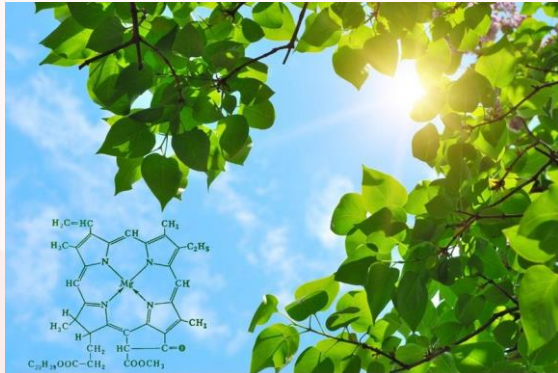
Список використаних та рекомендованих джерел

1. Чигвінцева О.П., Токар А.В. (2019). Фізична хімія. Курс лекцій. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 65-80.
2. Яцимирський В.К. (2010). Фізична хімія. Підруч. Ірпінь: “Перун”. С. 489-499.
3. Опейда Й., Швайка О. Глосарій термінів з хімії. (2008). Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. Дон. : Вебер. 738 с.

Фотохімічні процеси

Як відомо, хімічна реакція проходить між молекулами, які мають достатню енергію для хімічної взаємодії – **енергію активації**. Теплова енергія є найпростішим, але не єдиним видом енергії, здатним активізувати молекули. Серед інших її видів найбільше значення має світло і випромінювання високих енергій (рентгенівські промені, γ -випромінювання, потоки електронів, протонів, нейтронів та ін.). Вивченням хімічних реакцій, що відбуваються під дією цих видів енергії, займаються два споріднених розділи фізичної хімії – фотохімія та радіаційна хімія.

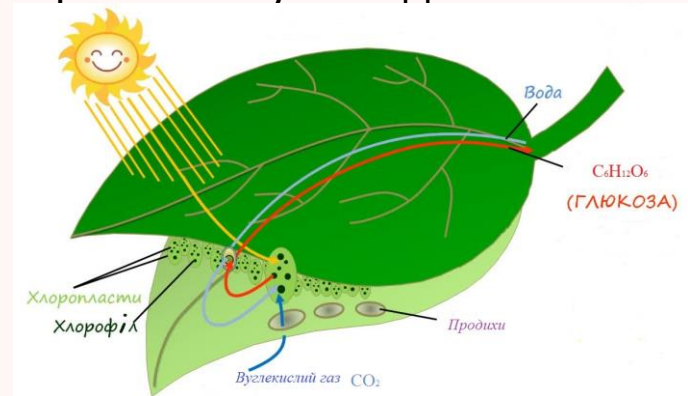
Хімічні реакції, що перебігають під дією світла, називаються **фотохімічними** або **фотолізом**, який може здійснюватися у твердих, рідких і газоподібних середовищах.



Фотохімічні процеси

Під дією світла відбувається багато різноманітних хімічних процесів. Наприклад, суміш газів водню і фтору на світлі вибухає, амоніак розкладається на водень та азот, хлорування органічних сполук відбувається під дією ультрафіолетового світла. Фотографічний процес засновано на фотохімічній реакції розкладу аргентум(I) броміду під дією видимого світла із виділенням металічного срібла. Процес відбілювання тканин оксигеновмісними сполуками хлору також відбувається під впливом світла. Виключно важливе значення має **фотосинтез**, у результаті якого в зелених рослинах із карбон(IV) оксиду та води утворюються різні органічні сполуки, переважно вуглеводи.

Фотохімічні реакції виникають під впливом випромінювання оптичного спектра: інфрачервоних променів (довжина хвилі λ становить $5 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-7}$ м), видимого світла ($8 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$ м) та ультрафіолетових променів ($4 \cdot 10^{-7} - 10^{-9}$ м). Енергія цих квантів становить 120–1200 кДж/моль.



Стадії фотохімічних процесів

Поглинання енергії електромагнітних коливань посилює обертальний рух молекул або коливання атомів та атомних груп, які складають молекулу, і може призвести до збудження електронів зовнішніх шарів атомів і появи активних частинок. Процес взаємодії світла із речовиною та хімічні реакції іонізації чи дисоціації, які йдуть безпосередньо за умов поглинання кванту світла, називаються **первинними** або **світловими стадіями фотохімічного процесу**.

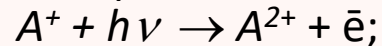
Залежно від будови молекул опромінюваної речовини, енергії поглинутого фотону та умов досліду, первинні стадії фотохімічного процесу можуть проходити за одним із можливих механізмів:

1) збудження атома чи молекули: $A + h\nu \rightarrow A^*$ або $AB + h\nu \rightarrow AB^*$,
де A – атом; AB – молекула; A^* та AB^* – атом і молекула у збудженому стані; $h\nu$ – квант світла, що поглинається атомом чи молекулою;

2) відрив електрона із іонізацією атома чи молекули:



при цьому електрон може відриватися також й від іона, який знаходиться у розчині:



3) під дією поглинутого кванта молекула дисоціює на дві або більшу кількість частинок, які мають неспарені електрони, тобто молекула розпадається на радикали:



Закон Гротгуса

Усі фотохімічні процеси підпорядковуються так званому **закону Гротгуса**: *хімічне перетворення речовини може бути викликане лише тим світлом, яке поглинається цією речовиною.*

Відбиті нею промені, а також ті, що пройшли крізь речовину, не викликають ніяких хімічних перетворень. При цьому винятків із закону Гротгуса немає. Проте, цей закон є необоротним, тобто не всі промені, які поглинаються речовиною, обов'язково спричиняють її фотохімічне перетворення.

Досвід показує, що кількість речовини, яка прореагувала під дією поглинутого світла, залежить від інтенсивності світлового потоку та від часу, протягом якого речовину опромінювали цим світлом.

Незалежно від Гротгуса, ту ж особливість встановили в 1842 р. англійський учений Д. Гершель і в 1843 р. американський професор хімії Д. Дрейпер. Тому історики науки основний закон фотохімії називають **законом Гротгуса - Гершеля - Дрейпера**.



*Крістіан Йоганн
Дітріх фон Гротгус
(1785-1822 рр.)
німецький хімік*

Інтенсивність світлового потоку

Під **інтенсивністю світлового потоку** розуміють кількість енергії, яку переносить світловий потік крізь певну площину поперечного перерізу в одиницю часу. Зазвичай її виражають у Дж/с.

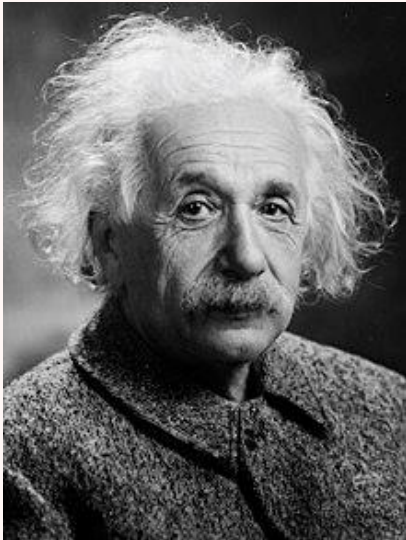
Кількісно фотохімічний процес можна виразити рівнянням:

$$m = K \cdot I \cdot \tau,$$

де m – маса речовини, що прореагувала; I – інтенсивність поглинутого речовиною світлового потоку; τ – тривалість опромінювання; K – коефіцієнт пропорційності, який залежить від природи фотохімічної реакції та чисельно дорівнює масі речовини, яка припадає на одиницю поглинутої світлової енергії.

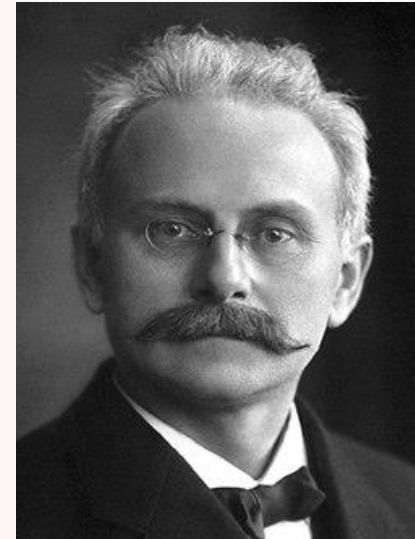
Однак, слід урахувати, що це рівняння є справедливим лише для первинних фотохімічних реакцій. У багатьох випадках під впливом фотохімічних процесів можуть виникати й інші реакції, перебіг яких вже не залежить від дії світла. Тому загальна маса речовини, що прореагувала, може бути значно більшою, ніж розрахована за цим рівнянням.

Закон Ейнштейна-Штарка



Альберт Ейнштейн
(1879-1955 рр.)
американський, німецький
та швейцарський
фізик-теоретик

А. Ейнштейн та Й. Штарк на основі уявлень про квантову природу світла та будову молекул встановили закон фотохімічної еквівалентності, згідно з яким кожна молекула, що реагує під дією світла, поглинає один квант світлової енергії, який і викликає перебіг фотохімічної реакції. Із цього закону витікає, що у *фоточутливій системі, яка знаходиться під дією випромінювання із частотою ν , на кожний поглинутий квант випромінювання $h\nu$ припадає одна активована молекула.*



Йоганнес Штарк
(1874-1957 рр.)
німецький фізик

Закон Ейнштейна-Штарка

За законом Ейнштейна-Штарка, кількість енергії E_M , поглинутої 1 моль речовини, визначається рівнянням:

$$E_M = N_A \cdot h \cdot \nu = \frac{N_A \cdot h \cdot c}{\lambda},$$

де N_A – стала Авогадро; h – постійна Планка; ν – частота випромінювання; λ – довжина хвилі; c – швидкість розповсюдження світла.

Якщо в рівняння підставити чисельні значення всіх сталих величин, отримаємо:

$$E_M = \frac{1,196 \cdot 10^6}{\lambda}, \text{ кДж/моль.}$$

Більшу за величиною енергію та вищу хімічну активність мають коливання з меншою довжиною хвилі. Як показує досвід, енергія звичайного хімічного зв'язку, як правило, становить 209–419 кДж/моль. Таким чином, на хімічну реакцію може вплинути лише випромінювання, енергія фотонів якого є не нижчою за вказані величини. У видимому світлі найбільш активними є фіолетові промені. Найменш активною з цієї точки зору виглядає червона частина спектра.

Монохроматичне випромінювання

Слід зазначити, що фотохімічні реакції відзначаються дуже високою вибірковістю або специфічністю. Згідно з квантовою теорією та законом Ейнштейна – Штарка, активізувати ту чи іншу молекулу здатний лише той фотон, який несе цілком певний запас енергії. Тому в кожному конкретному випадку фотохімічну активність виявляють промені, що лежать у вузькому інтервалі довжини хвиль, тобто так зване **монохроматичне випромінювання**. Світло з більшою довжиною хвилі несе недостатній запас енергії для збудження даної молекули, а фотони з меншою λ можуть зовсім інакше взаємодіяти із речовиною та спрямовувати реакцію в іншому напрямку із утворенням побічних продуктів. Кількість речовини, яка в одиницю часу в одиниці об'єму реакційної системи зазнає активації під дією випромінювання та може брати участь у первинній фотохімічній реакції, визначає її швидкість V_{ϕ} :

$$V_{\phi} = \frac{E}{E_M} = \frac{E}{N_A \cdot h \cdot \nu'}$$

де E – світлова енергія, поглинута одиницею об'єму системи в одиницю часу;
 E_M – енергія, поглинута 1 моль речовини.

Закон Бугера-Ламберта-Бера

Згідно з об'єднаним законом *Бугера-Ламберта-Бера*, поглинання світла в сумішах або розчинах є пропорціональним до концентрації компонента, що поглинає світло:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon c \cdot l},$$

де I_0 – початкова інтенсивність світлового потоку; I – інтенсивність світлового потоку після його проходження крізь шар розчину; l – товщина шару розчину; c – концентрація речовини, що поглинає світло; ε – молярний коефіцієнт поглинання, який залежить від природи речовини та довжини хвилі падаючого світлового потоку. Звідси поглинута енергія E дорівнює:

$$E = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\varepsilon c \cdot l}).$$

Підставляючи останнє рівняння у вираз для швидкості фотохімічної реакції, одержимо найбільш загальний вигляд для *швидкості фотохімічної реакції*:

$$V_{\phi} = \frac{I_0 (1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l})}{N_A \cdot h \cdot \nu}.$$

Квантовий вихід

За умов експериментальної перевірки закону фотохімічної еквівалентності Ейнштейна-Штарка, часто спостерігається розбіжність між числом частинок, що активізувались під дією світла (числом поглинутих квантів) та числом молекул, що прореагували. При цьому складність загального перебігу фотохімічних процесів також залежить від можливостей вторинних реакцій, які відбуваються без впливу світла, у зв'язку із чим для характеристики фотохімічних перетворень було введено поняття **квантового виходу** (γ):

$$\gamma = \frac{\text{кількість молекул, що прореагували}}{\text{кількість поглинутих квантів}}.$$

Таким чином, швидкість фотохімічної реакції буде визначатися рівнянням:

$$V_{\phi} = \frac{\gamma}{N_A \cdot h \cdot \nu} \cdot E.$$

Залежно від характеристики активованої молекули або активних частинок, на які вона розпадається, квантовий вихід може набувати різних значень. При цьому чим довше існує активована молекула або активна частинка, що утворилася під час її дисоціації, тим із більшим квантовим виходом здійснюється дана фотохімічна реакція.

Флуоресценція

Явище світіння речовини, що виникає в результаті спонтанного переходу її молекул зі збудженого стану в нормальний, називається **флуоресценцією** (лат. *fluor* – течія). Флуоресценція легко підлягає фіксуванню, оскільки частина енергії поглинутого кванту витрачається на розігрівання речовини, тому фотон, що випромінюється, за своєю енергією виявляється меншим, ніж поглинутий ($\nu_1 < \nu$). Відбувається зміщення кольору світлового променя в довгохвильову частину спектра, і тому багато речовин флуоресціюють жовтогарячим або червонуватим світлом. Деякі речовини світяться при опромінюванні їх ультрафіолетовими або γ -променями. Явище флуоресценції широко застосовується в різних галузях науки і техніки, у тому числі й в аналітичній хімії.



Ліворуч — флуоресценція посуду з уранового скла; праворуч — те саме явище в ультрафіолетовому світлі для 0,0001% водних розчинів: блакитного — хініну, зеленого — флуоресцеїну, оранжевого — родаміну-В, жовтого — родаміну-6G

Фотосенсибілізація

Досвід показує, що іноді фотохімічні процеси здійснюються під впливом випромінювання, хоча воно зовсім не поглинається реагуючими речовинами. На перший погляд здається, що в даному випадку має місце відхилення від закону Гротгуса. Проте дослідження довели, що ці реакції відбуваються лише за умов присутності деяких сторонніх домішок, які, поглинаючи світлову енергію, передають її реагуючим речовинам. Ці домішки є **фотосенсибілізаторами** або просто **сенсібілізаторами** (лат. *sensibilis* – чутливий). Деякі хімічні речовини (у тому числі лікарські засоби — деякі антибіотики, сульфаніламід, тетрацикліни, фторхінолони та ін.) та/або продукти їх перетворення в організмі, накопичуючись у шкірних покривах, є причиною фотоалергічних, фототоксичних і запальних процесів на ділянках шкіри, які зазнали світлового (зазвичай сонячного) опромінення. Ефект **фотосенсибілізації** використовують для лікування деяких захворювань шкіри та раку.

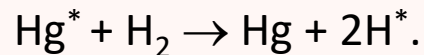
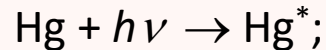


Фотосенсибілізація
шкіри



Фотосенсибілізація

Прикладом сенсibilізованої реакції може бути фотохімічний розклад молекулярного водню у присутності випарів ртуті. Ртутна лінія з довжиною хвилі $2,527 \cdot 10^{-7}$ м у спектрі ртутної лампи має квант достатньої величини для розщеплення молекул водню. Енергія цих квантів становить 471,5 кДж/моль, тоді як енергія зв'язку в молекулі водню – лише 436 кДж/моль. Проте, молекули водню не розкладаються при освітленні газу ртутною лампою, оскільки вони не поглинають кванти світла із такою довжиною хвилі. Якщо додати до водню випари ртуті, то останні, поглинаючи світлову енергію, передають її молекулам водню, які у свою чергу розпадаються на атоми:



При цьому значна кількість атомів ртуті зі збудженого стану переходить у нормальний, віддаючи квант світла у вигляді резонансного світіння ще до того, як вони встигають передати енергію збудження молекулам водню. Тому квантовий вихід цієї сенсibilізованої реакції є значно меншим за одиницю. Як виявилось, механізм фотосенсибілізації є набагато складнішим за наведену схему.

Сенсибілізатор

Сенсибілізатор – це не просто передавач енергії, а активний учасник хімічного процесу; його частинки можуть поперемінно втрачати та набувати електронів, тобто підлягають окисно-відновним перетворенням. Сенсибілізатор входить до складу активованого комплексу, який легко розпадається на продукти реакції та вихідний сенсибілізатор. Це означає, що кожний атом чи молекула сенсибілізатора багаторазово бере участь у проведенні первинного фотохімічного процесу. У механізмах участі сенсибілізатора та каталізатора в хімічних реакціях є певна схожість. Однак ці процеси відрізняються один від одного, і фотосенсибілізатор не можна називати фотокаталізатором, тому що:

1) каталізатор прискорює хімічну реакцію, яка хоч і значно повільніша, але може проходити і без нього. Сенсибілізатор здійснює реакцію, яка без нього є принципово неможливою;

2) каталізатор зменшує енергію активації реакції, тобто проводить її енергетично більш вигідним шляхом. Сенсибілізатор не впливає на величину енергії активації, а лише перетворює світлову енергію на енергію хімічної взаємодії.

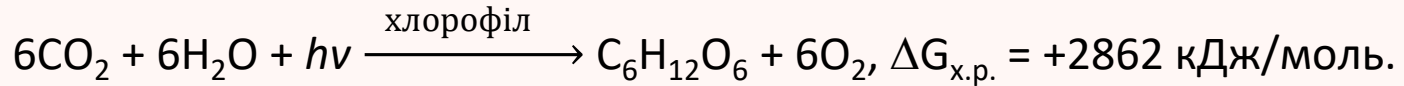
Сенсибілізатор

Переносити світлову енергію здатні молекули багатьох речовин, які перебувають у газових, рідких та навіть твердих середовищах. На теперішній момент відомо понад 500 різних фотосенсибілізаторів, серед яких є барвники, фармацевтичні препарати, природні та синтетичні органічні сполуки. Наприклад, галогеніди аргентуму є малочутливими до довгохвильової частини видимого спектра. Додавання до фотоемульсій деяких барвників, які адсорбуються на зернах аргентум(I) броміду, дозволяє підвищити чутливість фотоматеріалів до червоних та навіть інфрачервоних теплових променів. Останні розсіюються значно менше, ніж видимі, завдяки чому стало можливим нічне фотографування у довгохвильовому тепловому випромінюванні.

Подальше дослідження фотосенсибілізаторів має як теоретичне, так і прикладне значення. Зокрема, багато із них широко застосовуються у найрізноманітніших галузях. Розробляються методи використання сонячної радіації для синтезу різних речовин, а також для розкладу води на кисень і водень. Цей метод дає не лише дешеву та цінну сировину для багатьох виробництв, але й відкриває широкі можливості в енергетиці, оскільки водень є ефективним та екологічно чистим паливом.

Фотосинтез

З усіх відомих у природі фотохімічних процесів, найбільше значення має **фотосинтез**. У зеленому листі рослин під впливом сонячної радіації відбувається цілий комплекс фотохімічних процесів, у результаті яких із води та вуглекислого газу за участю мінеральних солей утворюється крохмаль, клітковина, білки, жири та інші складні органічні сполуки. Сумарний процес фотосинтезу зазвичай виражають такою схемою:



Процес супроводжується різким збільшенням енергії Гіббса, він у значній мірі є ендотермічним. Єдиним джерелом енергії, що необхідна для його здійснення, є сонячна радіація. Але молекули води і вуглекислого газу не поглинають ніяких променів сонячного спектра. Їх поглинає природний фотосенсибілізатор – **хлорофіл**, який є обов'язковим учасником фотосинтезу.

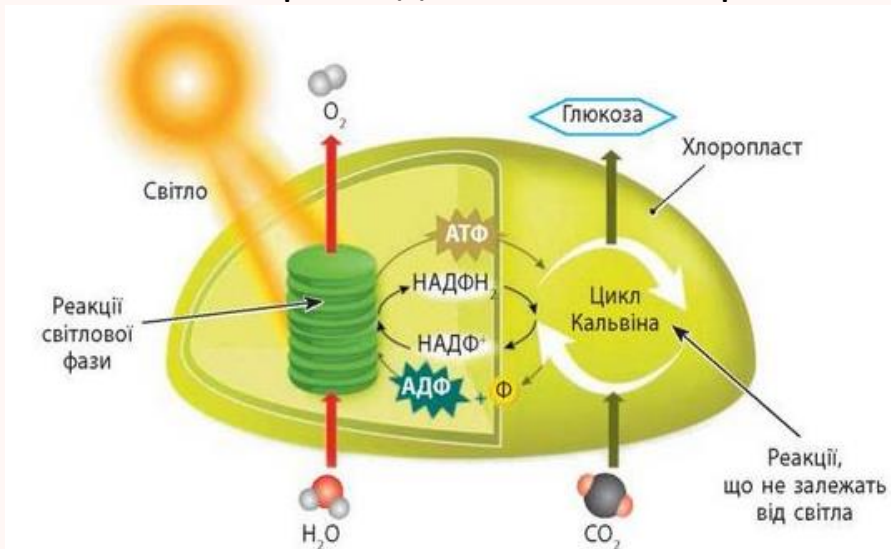
Цей процес складається із двох основних стадій. Перша із них, що називається світловою стадією, пов'язана із поглинанням фотонів, яке здійснюється із величезною швидкістю. Потім відбувається ряд хімічних перетворень, які в сукупності утворюють темнову стадію. Цей процес здійснюється за відсутності світла.

Фотосинтез

Темнові реакції лімітують увесь процес у цілому. Значний внесок у розвиток вчення про фотосинтез зробив видатний фізіолог К.А. Тимірязєв. Він експериментально довів, що фотосинтез підлягає закону збереження енергії і показав, що жодна “життєва сила” в розвитку рослин участі не бере. К.А. Тимірязєв виявив, що хлорофіл поглинає сонячне світло найінтенсивніше у червоній та синій частинах спектра і відбиває зелені промені.

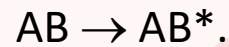
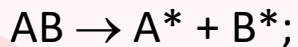
Цим і пояснюється зелене забарвлення листя більшості рослин.

К.А. Тимірязєв уперше застосував до фотосинтезу поняття про фотосенсибілізатори. Він висловив ідею про те, що хлорофіл бере безпосередню участь у первинних фотохімічних реакціях та постійно зазнає окисно-відновних перетворень.



Радіаційно-хімічні процеси

Розділ фізичної хімії, присвячений дослідженню хімічних реакцій, що перебігають під дією випромінювання високих енергій, називається **радіаційною хімією**. До таких випромінювань належать рентгенівські та γ -промені, а також потік електронів, протонів, нейтронів, γ -частинок, позитивно та негативно заряджених іонів. Вперше дію радіоактивного випромінювання у вигляді почорніння фотографічної пластинки спостерігав А. Беккерель у 1896 р., якому належить саме відкриття явища радіоактивності. Започаткував розвиток радіаційної хімії Л.В. Писаржевський, проводячи дослідження впливу рентгенівських променів на перебіг хімічних реакцій. Інтенсивного розвитку радіаційна хімія набула наприкінці 40-х рр. ХХ ст. Радіаційно-хімічні реакції називаються **радіолізом**. Їх особливості полягають у тому, що поглинання випромінювання, яке має значно більшу енергію, ніж видимі, інфрачервоні та ультрафіолетові промені, викликає збудження чи відрив електронів від внутрішніх оболонок атомів. Первинний акт взаємодії випромінювань високих енергій із речовиною викликає її іонізацію, що руйнує зв'язки між атомами в молекулах і утворює хімічно активні частинки – вільні радикали, іони, валентно-ненасичені атоми та збуджені молекули:



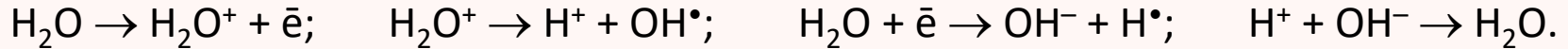
Радіаційно-хімічні процеси

Вибірковість, яка є властивою для більшості фотохімічних процесів, у випадку радіолізу практично відсутня. При цьому порушується закон Ейнштейна–Штарка: один поглинутий фотон – одна збуджена молекула. Енергія γ -випромінювання є настільки великою, що збуджує не одну, а одразу сотні або навіть тисячі молекул, залишаючи у речовині чіткий слід – **трек**. Елементарні частинки, наприклад нейтрони, часто взаємодіють із ядрами, тобто радіоліз може супроводжуватися ядерними реакціями, у результаті чого утворюється велика кількість різноманітних хімічних сполук, які відрізняються за своєю будовою, стійкістю та властивостями. Випромінювання високих енергій має значну хімічну дію, проте відмінність та специфіка цієї дії переважно зумовлені перебігом вторинних процесів. Наприклад, під час дії на речовину γ -частинок останні захоплюють електрони, внаслідок чого утворюються електронейтральні атоми гелію та однозарядні іони. При взаємодії речовини із γ -променями, які мають довжину хвилі від $1,5 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-12}$ м і відповідні їм значення енергії $8 \cdot 10^5$ – $1,2 \cdot 10^8$ кДж, відбувається явище іонізації. При цьому рентгенівські промені діють аналогічно γ -променям. Нейтрони, проходячи крізь речовину, взаємодіють із ядрами та зливаються із ними з утворенням ізотопів, які внаслідок розпаду можуть утворити нові елементи.

Радіаційно-хімічні процеси

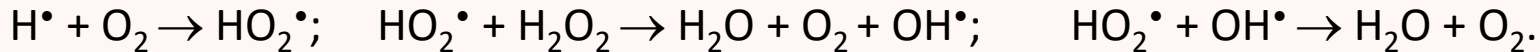
Кількість енергії, поглинутої при опромінюванні 1 г речовини, називається **поглинутою дозою випромінювання**, яка вимірюється у радах; 1 рад дорівнює 10^{-5} Дж поглинутої енергії незалежно від виду іонізуючого випромінювання. Дози рентгенівського та γ -випромінювання вимірюють у **рентгенах**; 1 р енергії є еквівалентним до 0,87 рад. Однією із найпоширеніших радіаційно-хімічних реакцій є радіоліз води.

Під дією іонізуючого випромінювання можуть відбуватися кілька первинних реакцій:

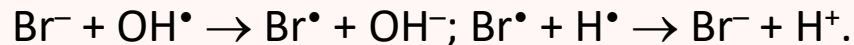


Зрештою, утворюються два радикали: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet$, які отримують можливість взаємодіяти між собою (рекомбінувати) із утворенням молекулярного водню, гідроген пероксиду чи води: $\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$; $\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Якщо у воді міститься розчинений кисень повітря, то це призводить до перебігу подальших реакцій за його участю:



Багато окисно-відновних реакцій, які перебігають у водних розчинах під дією випромінювання високих енергій, можна пояснити утворенням радикалів. Зокрема, у присутності бромід-іонів відбуваються реакції:



Застосування радіаційно-хімічних процесів

Радіаційна полімеризація – найбільш перспективний і легкокерований радіаційно-хімічний процес – відбувається при низькій температурі під дією β -частинок і γ -випромінювання у газовій, рідкій та твердій фазах. При цьому утворюються полімерні матеріали високої чистоти, що особливо вадливо для застосування їх у радіоелектроніці і медицині.

Утворення вільних радикалів, іон-радикалів та атомів із ненасиченою валентністю, яке відбувається при опромінюванні, лежить в основі процесів полімеризації стирену, акрилонітрилу та ін. У сучасному синтезі полімерних матеріалів радіацію часто використовують для впливу на процеси полімеризації та поліконденсації. У деяких випадках за рахунок цього вдалося збільшити механічну міцність, термічну та хімічну стійкість добутих полімерів. Зокрема, під дією γ -променів у поліетилені збільшується число поперечних зв'язків, що підвищує міцність та стійкість цього полімеру.

Застосування радіаційно-хімічних процесів

Проте, опромінювання не завжди призводить до позитивних результатів, оскільки залежно від виду застосовуваної радіації, її інтенсивності та часу опромінювання можна досягнути й цілком протилежного ефекту. На рослини впливають також по-різному ультрафіолетові, рентгенівські та γ -промені. При цьому можливі прояви:

1) **прямого** чи **кульового ефекту**, коли випромінювання пошкоджує або навіть руйнує молекули рослин. Найбільш небезпечним є руйнування молекул ДНК, оскільки це призводить до глибокого порушення функцій клітини;

2) **непрямого ефекту**, коли під дією випромінювання утворюються радикали, що впливають на перебіг різноманітних життєвих процесів.

В обох випадках за відносно невеликих доз радіації опромінювання може бути позитивним. При збільшенні дози вище певної межі спостерігається пригнічення розвитку рослини або навіть її загибель. Аналогічно впливає радіація на тварин та людину. У невеликих дозах γ -випромінювання від кобальтового або цезієвого джерела широко застосовується в медицині як ефективний лікувальний засіб. У більших дозах ті самі промені призводять до появи тяжких захворювань.

Застосування радіаційно-хімічних процесів

В останні десятиліття значна увага приділяється вивченню передпосівного опромінення насіння та бульб рослин. При цьому за відносно невеликих доз γ -радіації вдалося досягти стійкого підвищення врожайності багатьох сільськогосподарських культур. Механізм дії радіації на насіння перед його посівом можна відобразити спрощеною схемою: щоб збудити насіння, яке знаходиться у стані “глибокого спокою”, насамперед потрібні вода та кисень, які повинні проникнути до клітин.

Після опромінення спостерігається підвищення проникності біомембран, прискорюються процеси окиснення, енергійніше функціонують гени, посилюється синтез ферментів, підвищується швидкість надходження води та поживних речовин у клітини. Внаслідок цього стимулюється ріст і розвиток рослини у цілому.

Перша промислова γ -установка “Колос” для передпосівного опромінювання насіння була створена в Інституті органічної хімії ім. М.Д. Зелінського ще у другій половині 60-х рр. ХХ ст. Широкі промислові випробування, які проводились у багатьох господарствах України та Молдови, дали переважно позитивні результати. Урожайність багатьох культур зросла в середньому на 20–30%, а у деяких випадках спостерігалось поліпшення якості сільськогосподарської продукції.

Застосування радіаційно-хімічних процесів

Слід зауважити, що позитивний ефект передпосівного опромінювання насіння і бульб рослин має місце лише в порівняно вузькому інтервалі доз опромінення. Більші дози радіації ведуть не до стимуляції, а, навпаки, до пригнічення розвитку рослин. Проте, і це явище знайшло широке практичне застосування. Нині його застосовують для збільшення термінів зберігання овочів, а також м'яса, риби та інших продуктів харчування.

Перспективним є використання радіоактивного випромінювання для стерилізації харчових продуктів у герметичній тарі, дезінфекції харчової сировини. Радіаційні технології використовують також у скотарстві та птахівництві для боротьби із комахами-шкідниками, знезараження гною та стічних вод господарств, для стерилізації шкіри, вовни та різноманітних виробів із них. Останніми роками у багатьох лабораторіях проводяться дослідження дії різних видів випромінювання, у тому числі й лазерного на рослинні та тваринні організми.



Тестові завдання

Інтерактивна вправа



1. Вкажіть, у яких випадках зберігається лінійна залежність оптичної густини розчину від його концентрації:
- A при розведенні розчину, що супроводжується гідролізом досліджуваної речовини;
 - B склад аналізованого розчину з розведенням не змінюється;
 - C при розведенні розчину, що супроводжується дисоціацією досліджуваної речовини;
 - D зі зміною рН розчину відбувається зміщення рівноваги.
2. Визначте, який із наведених виразів характеризує зв'язок між коефіцієнтом пропускання (T) та оптичною густиною (A):
- | | |
|---------------------|-------------------------|
| A $A = 2 - \ln T$; | C $A = 2 - \lg T$; |
| B $A = -\lg T$; | D $A = 2 \cdot \lg T$. |

Тестові завдання

3. Який діапазон довжин електромагнітних хвиль відноситься до оптичного діапазону видимого світла?

- A від 200 до 400 нм;
- B від 400 до 780 нм;
- C від 780 до 10000 нм;
- D від 200 до 10000 нм.

4. Який розчин найчастіше використовують як розчин порівняння у фотометрії за умов дотримання основного закону світлопоглинання?

- A розчин певного фотометричного реагенту;
- B чистий розчинник;
- C розчин поглинаючої речовини невідомої концентрації;
- D усе вищезазначене.

5. Частинки, що мають неспарені електрони та беруть активну участь у перебігу фотохімічних та радіаційно-хімічних перетворень, за своєю природою є:

- A катіонами;
- B радикалами;
- C аніонами;
- D молекулами.

Тестові завдання

6. Який діапазон довжин електромагнітних хвиль відноситься до оптичного діапазону рентгенівських променів?

- A** 0,05–5 нм; **C** 100–400 нм;
B 5–100 нм; **D** 400–700 нм.

7. Закон фотохімічної еквівалентності, згідно з яким кожний поглинутий квант світла у первинному акті взаємодії здатний активувати лише одну молекулу речовини, називається законом:

- A** Гротгуса–Дрейпера; **C** Лоренца–Лорентца;
B Ейнштейна–Штарка; **D** Бугера–Ламберта–Бера.

Тестові завдання

8. До радіаційно-хімічних перетворень слід віднести процеси:

А фотосинтезу;

С гідролізу;

В радіолізу;

Д фотолізу.

9. Дифракція є головною причиною:

А опалесценції;

С утворення світного конуса;

В матового світіння розчинів;

Д усього вищезазначеного.

10. Яке із оптичних явищ переважає в дисперсній системі із розміром частинок 10^{-9} – 10^{-7} м?

А розсіювання світла;

С відбиття світла;

В поглинання світла;

Д оптична індиферентність.

Розчини неелектролітів



План

1. Поняття про розчини. Розчин і його компоненти
2. Хімічна теорія розчинів. Фізична теорія розчинів
3. Розчинність газів і твердих речовин
4. Залежність тиску насиченої пари від температури над розчинником і над розчином
5. Перший закон Рауля. Другий закон Рауля
6. Ебуліоскопія і кріоскопія. Антифризи. Методи визначення молекулярних мас речовин
7. Явище дифузії. Мембрани
8. Осмос. Осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа
9. Значення осмосу для живих організмів
10. Поняття про ізотонічний коефіцієнт
11. Приклади вирішення типових задач
12. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дніпропетровськ: “Пороги”. С. 166-183.
2. Чигвінцева О.П., Токар А.В. (2019). Фізична хімія. Курс лекцій: Навч. пос. Дніпро: “Середняк Т.К.”. 172 с.
3. Черкасова Н.Г. (2013). Практикум з фізичної і колоїдної хімії: Навч. пос. Дніпропетровськ : “ІМА-прес”. 238 с.
4. Яцимирський В.К. (2010). Фізична хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закл. Ірпінь: “Перун”. 512 с.
5. Кононський О.І. (2009). Фізична і колоїдна хімія: Підруч. 2-е вид., доп. і випр. К.: Центр учбової літератури. 312 с.
6. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. (2008). Фізична та колоїдна хімія: Навч. пос. К.: Центр учбової літератури. 496 с.

Поняття про розчини

Розчин – це гомогенна (однорідна) система, яка складається з двох або більше компонентів (розчинника, розчиненої речовини) і продуктів їх взаємодії. Наприклад, розчин сульфатної кислоти складається з кислоти – це розчинена речовина, води – це розчинник і гідратованих іонів H^+ , HSO_4^- і SO_4^{2-} це продукти взаємодії.

Компонент, який у розчині міститься у більшій кількості й не змінює агрегатний стан під час утворення розчину або вміст якого переважає вміст інших компонентів, називається **розчинником**. Компонент, який у розчині міститься в меншій кількості, називається **розчиненою речовиною**. Поняття розчинник і розчинена речовина є умовним. Якщо обидва компоненти до розчинення перебували у одному агрегатному стані, тоді розчинником вважається компонент, який взятий у більшій кількості, а якщо об'єми однакові, тоді не важливо, який із компонентів виконує роль розчинника, а який – розчиненої речовини. Розчини можуть бути газоподібними (рис. 1а), рідкими (рис. 1б) та твердими (рис. 1в). Прикладом рідкого розчину може бути розчин солі у воді, до газоподібного розчину належить повітря – суміш азоту, кисню, карбон(IV) оксиду, водяної пари та інертних газів. До твердих розчинів належать металічні сплави.



а



б



в

Рис. 1. Типи розчинів

Розчин і його компоненти



Розчинена речовина

- тверда, рідка, газоподібна (сіль, спирт, вуглекислий газ);
- може бути кілька розчинених речовин (наприклад, як у морській воді)

Розчинник

- перебуває у тому ж агрегатному стані, що й розчин;
- його маса у розчині є більшою;
- вода є завжди розчинником

Розчин

- однорідна система, змінного складу, що складається із розчинника, розчиненої речовини і продуктів їх взаємодії

Хімічна теорія розчинів

Відповідно до *хімічної теорії розчинів* Д.І. Менделєєва (1887 р.), у процесі розчинення відбувається хімічна реакція між розчиненою речовиною і розчинником, у результаті якої утворюються нестійкі сполуки частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника, що перебувають у стані часткової дисоціації. Ці сполуки називаються **сольватами**, а для водних розчинів – **гідратами**. Гідрати утворюються за рахунок донорно-акцепторної, диполь-дипольної взаємодії, водневих зв'язків, а також дисперсійних сил. Переважно схильними до гідратації є іони. Вони приєднують полярні молекули води, в результаті чого утворюються гідратовані іони. У багатьох випадках такі сполуки нестійкі і легко розкладаються при виділенні їх у вільному стані. Однак в окремих випадках утворюються міцні сполуки, які легко виділити із розчину шляхом кристалізації. Кристалічні речовини, що містять молекули води, називаються **кристалогідратами**, а вода, що входить до їх складу, – **кристалізаційною**.



Д. Менделєєв

**Д.І. Менделєєв
(1834-1907 рр.)**
автор фундаментальних
досліджень з хімії,
фізики, метрології,
метеорології та
економіки

Фізична теорія розчинів

Вихідним положенням **фізичної теорії розчинів**, розвинутої завдяки працям **Вант-Гоффа, Рауля, Арреніуса**, було твердження про відсутність взаємодії розчиненої речовини з розчинником.

Розчинник є індиферентним середовищем, у якому молекули розчиненої речовини рівномірно розподіляються в усьому об'ємі розчину за рахунок сил дифузії. При цьому немає міжмолекулярної взаємодії як між частинками розчиненої речовини, так і молекулами розчинника.

Фізична теорія розчинів розглядає процес розчинення як хаотичний розподіл частинок розчиненої речовини у середовищі розчинника внаслідок дифузії (рис. 2). Під цю теорію підходять лише ідеальні розчини, де компоненти розчинника ніяк не впливають на розчинену сполуку. Прикладом є газові розчини, де не взаємодіючі між собою гази змішуються один з одним у необмежених кількостях.

Рис. 2. Дифузія забарвлених іонів MnO_4^- у воді при розчиненні $KMnO_4$



Я.Х. Вант-Гофф
(1852-1911 рр.)
голландський фізик і
хімік



С.А. Арреніус
(1859-1927 рр.)
шведський фізик, хімік
та астрофізик

Кристалогідрати

Велика кількість природних мінералів є кристалогідратами. Склад кристалогідратів прийнято зображати формулами, що показують, яку кількість кристалізаційної води містить кристалогідрат. Наприклад, кристалогідрат купрум(II) сульфату (мідний купорос) виражається формулою $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; натрій сульфату (глауберова сіль) – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; ферум(II) сульфату (залізний купорос) – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.



Мідний купорос
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Глауберова сіль
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



Залізний купорос
 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Рис. 3. Приклади кристалогідратів

Розчинність газів і твердих речовин

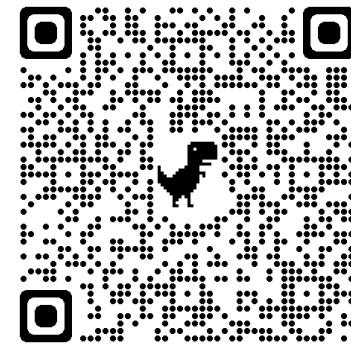
Сучасна теорія розчинів є об'єднанням фізичної і хімічної теорії розчинів, основи якої було закладено роботами учених – І.О. Каблукова та В.О. Кістяковського.

Згідно із сучасними уявленнями, процес розчинення є **фізико-хімічним**, а розчини – **фізико-хімічними системами**. Розчинність твердих та газоподібних речовин у рідинах залежить від того, чи є розчинена речовина і розчинник полярними чи неполярними (взаємна розчинність відносно велика), або ж одна із них є полярною, а інша – неполярною (взаємна розчинність незначна). Полярні розчинники добре розчиняють тверді і газоподібні речовини, неполярні – можуть слугувати гарними розчинниками для більшості речовин неполярного та малополярного характеру.

Розчинність різноманітних речовин в одному і тому ж розчиннику може змінюватись у широких межах. Якщо розчинність речовини при кімнатній температурі (298 K) перевищує 10 г на 100 г розчинника, її вважають **добре розчинною**; якщо розчинність знаходиться у межах 0,01–1,00 г на 100 г розчинника, тоді речовина **важкорозчинна**; при розчинності менше 0,01 г на 100 г розчинника речовину вважають **практично нерозчинною**.

Залежність тиску насиченої пари від температури над розчинником і над розчином

Пара, що знаходиться у рівновазі з рідиною, називається **насиченою**. Для кожної рідини характерний свій тиск насиченої пари, який збільшується з підвищенням температури. Встановлено, що при розчиненні будь-якої нелеткої речовини у певному розчиннику тиск насиченої пари над розчином буде меншим, ніж тиск насиченої пари над чистим розчинником при сталій температурі. Цей факт обумовлений такими властивостями:



а) зменшенням ефективної поверхні випаровування розчину у порівнянні з чистим розчинником;

б) взаємодією між молекулами розчиненої речовини і розчинника з утворенням гідратів (розчинник – вода) або сольватів (неводний розчинник), стійкіших, ніж з'єднання молекул розчинника між собою.

Тиск насиченої пари називають **тиском чи пружністю насиченої пари чистого розчинника** і позначають як P_0 .

Залежність тиску насиченої пари від температури

Оскільки тиск газу (пари) визначається його концентрацією і температурою, то можна зробити висновок: тиск насиченої пари P_0 даної речовини залежить лише від його температури і не залежить від об'єму. Тиск насиченої пари кожної речовини є величиною постійною при даній температурі, з підвищенням температури тиск пари збільшується.

Наприклад, при нормальному атмосферному тиску вода кипить при температурі 100°C . Це означає, що при такій температурі тиск насиченої пари води рівний 1 атм. При підйомі в гори атмосферний тиск зменшується, і тому температура кипіння води знижується (приблизно на 1°C на кожні 300 м висоти). На висоті 7 км тиск складає приблизно 0,4 атм і температура кипіння знижується до 70°C .

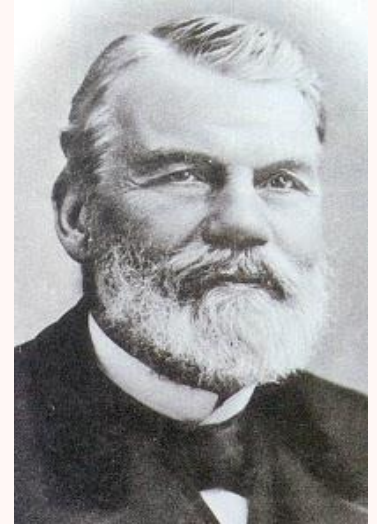
У герметично закритій посудині рідина кипіти не може. При кожному значенні температури встановлюється рівновага між рідиною та її насиченою парою. По кривій рівноваги $P_0(T)$ можна визначати температури кипіння рідини при різних тисках.

Перший закон Рауля

Якщо позначити тиск пари розчинника P_0 , а тиск розчину – P , тоді різниця $P_0 - P = \Delta P$ показує величину зниження тиску пари. Відношення цієї різниці до тиску пари розчинника дає так зване відносне зниження тиску пари розчинника:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$$

У 1887 р. французький фізик Ф. Рауль, вивчаючи розчини різних нелетких рідин і речовин у твердому стані, встановив закон, що пов'язує зниження тиску пари над розбавленими розчинами неелектролітів з концентрацією (перший закон Рауля): *відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини.*



Франсуа Марі Рауль
(1830-1901 рр.)
французький хімік і фізик,
член-кореспондент
Паризької АН

Перший закон Рауля

На діаграмі фазового стану тиск насиченої пари над чистим розчинником **A** у широкому інтервалі температур дає певну криву (рис. 4). Однак при вимірюванні тиску насиченої пари розчинів **A₁** і **A₂**, концентрації розчинених речовин в яких складають відповідно **C₁** і **C₂**, криві на діаграмі тиск – температура будуть розташовуватися нижче кривої, що відносилася до чистого розчинника **A**. Отже, за умов сталої температури тиск насиченої пари розчинника над розчином менший, ніж над чистим розчинником. При цьому зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином тим помітніше, чим вищою є концентрація розчину. Цю залежність виражає **перший закон Рауля**:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{v_1}{v_1 + v_2}$$

де v_1 і v_2 – відповідно кількість розчиненої речовини і розчинника, моль.



Рис. 4. Залежність тиску насиченої пари над чистим розчинником **A і над розчинами **A₁** і **A₂**, концентрації розчинених речовин в яких складають відповідно **C₁** і **C₂****

Зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчинів залежно від їх концентрації

Температури замерзання і кипіння розчинів залежать від тиску пари над розчином. Внаслідок зниження тиску пари над розчином, температура кипіння розчину завжди вища, ніж чистого розчинника. Різниця між температурами кипіння розчину нелеткої речовини і чистого розчинника називається **підвищенням температури кипіння** ($\Delta t_{\text{кип.}}$).

Рідина завжди замерзає (кристалізується), коли тиск її пари досягає тиску насиченої пари відповідної твердої фази. Як видно із рис. 5, тиск пари льоду досягається у розчині при більш низькій температурі, ніж у розчинника (води). Різницю між температурами замерзання чистого розчинника і розчину називають **зниженням температури замерзання** ($\Delta t_{\text{зам.}}$).

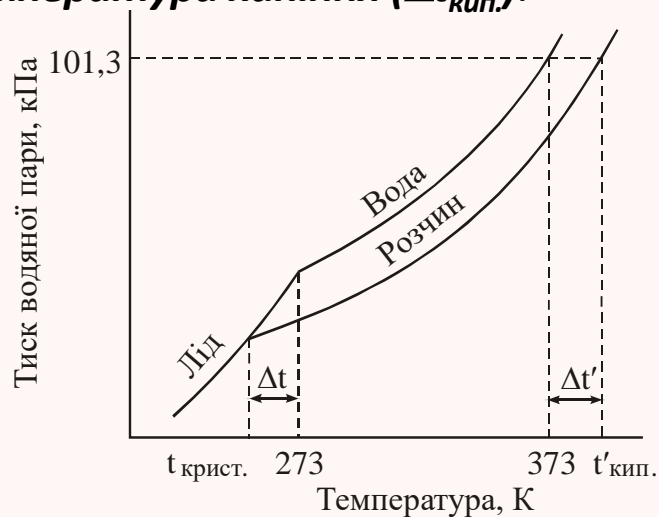


Рис. 5. Зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння водних розчинів

Другий закон Рауля

Залежність між зниженням температури замерзання і підвищенням температури кипіння й концентрацією розчинів визначається **другим законом Рауля: для розведених розчинів підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання пропорційні молярній концентрації розчину**. Математичний вираз закону Рауля має вигляд:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot C_m; \Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot C_m,$$

де K і E – відповідно ебуліоскопічна та кріоскопічна сталі; C_m – молярна концентрація розчину, моль/кг.

Ебуліоскопічною сталою називається молярне підвищення температур кипіння, тобто підвищення, яке спостерігається при розчиненні 1 моль речовини в 1000 г розчинника; **кріоскопічною сталою** називається зниження температур кристалізації, що відповідає розчиненню 1 моль речовини в 1000 г розчинника, тобто молярне зниження. Ебуліоскопічна та кріоскопічна сталі залежать від природи розчинника, але не залежать від природи розчиненої речовини. Отже, E і K показують підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання одномолярного розчину порівняно з відповідними температурами чистого розчинника.

Ебуліоскопічна та кріоскопічна сталі розчинників

Значення E і K не залежать від концентрації і природи розчиненої речовини, але залежать від природи розчинника.

Розчинник	$t_{\text{кип.}}, K$	E	$t_{\text{зам.}}, K$	K
Вода	373	0,52	273	1,86
Бензен	353,1	2,53	278,5	5,12
Анілін	457,4	3,69	267	5,87
Ацетатна кислота	391,1	2,93	290	3,9

Враховуючи маси розчиненої речовини і розчинника, величини $\Delta t_{\text{кип.}}$ і $\Delta t_{\text{зам.}}$ можна записати у такій формі:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot \frac{m_{\text{р.реч.}}}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{роз-ка}}}, \quad \Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot \frac{m_{\text{р.реч.}}}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{роз-ка}}},$$

де $m_{\text{р.реч.}}$ – маса розчиненої речовини, г; $m_{\text{р-ка}}$ – маса розчинника, кг; $M_{\text{р.реч.}}$ – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

$\frac{m_{\text{р.реч.}}}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{роз-ка}}}$ – молярна концентрація розчиненої речовини в розчині, моль/кг.

Ебуліоскопія і кріоскопія. Антифризи

Визначення молекулярних мас речовин за зниженням температури замерзання або підвищенням температури кипіння розчинів називається відповідно **кріоскопією** (**кріоскопічний метод**) та **ебуліоскопією** (**ебуліоскопічний метод**). Ці методи використовуються також для встановлення складу сполук, визначення ступеня дисоціації електролітів, вивчення процесів асоціації та полімеризації речовин у розчинах.

Властивість розчинів замерзати при більш низькій температурі, ніж температура замерзання чистого розчинника, широко використовують для приготування різних розчинів з низькою температурою замерзання – **антифризів** (від англ. *freeze* – замерзати і негативної приставки – *anti*), які застосовують у лабораторній техніці і промисловості (зокрема, у системах охолодження циліндрів двигунів внутрішнього згоряння тракторів, автомобілів при їх експлуатації у зимовий період, радіоелектронної апаратури тощо). Для одержання низьких температур використовують охолодні суміші.

Властивості антифризів

Багато солей при розчиненні поглинають значну кількість теплоти. Якщо використовувати для розчинення солі не воду, а лід або сніг, то можна одержати охолодження за рахунок теплоти плавлення льоду. Для утворення більшої поверхні зіткнення треба попередньо і сіль, і лід добре подрібнити. Для приготування охолодних сумішей найчастіше використовують хлориди натрію, амонію, магнію, калію, а також нітрати натрію й амонію або їх суміші.

Властивості антифризів на основі водних розчинів солей

Сіль	Концентрація, %	Температура замерзання, °С
NH_4Cl	18,7	-15,8
NaCl	22,4	-21,2
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	20,6	-33,6
$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	29,9	-55,0
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	39,9	-36,5

Методи визначення молекулярних мас речовин

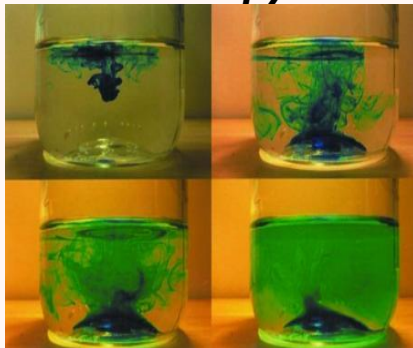
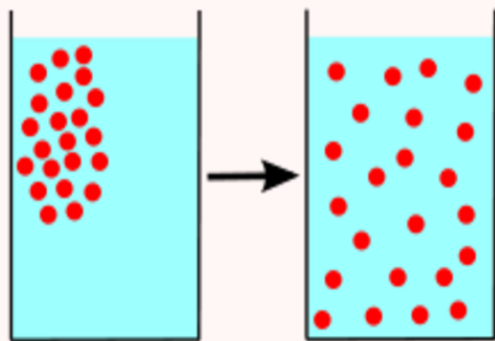
На практиці для визначення молекулярних мас речовин найчастіше застосовують методи **кріоскопії** (грец. *kryos* – холод і *skoreo* – бачу), який базується на визначенні різниці між температурою замерзання розчину і чистого розчинника. Фізико-хімічний метод, що дозволяє визначити таку різницю, називається **кріоскопічним**. Молекулярна маса розчиненої речовини ***M*** визначається за таким рівнянням:

$$M = \frac{m_{p.реч.} \cdot K \cdot 1000}{m_{роз-ка} \cdot \Delta t_{зам.}}$$

Ебуліоскопічний метод (лат. *ebullire* – википання і грец. *skoreo* – бачу) є фізико-хімічним методом дослідження, що базується на вимірюванні підвищення температури кипіння розчину якої-небудь речовини порівняно із температурою кипіння чистого розчинника. Цей метод є менш точним, оскільки на температуру кипіння значно впливають коливання атмосферного тиску. Крім того, ебуліоскопічні константи деяких розчинників є меншими від кріоскопічних і, як наслідок, дані експериментів також є меншими за абсолютними значеннями, чим і пояснюються великі похибки визначень.

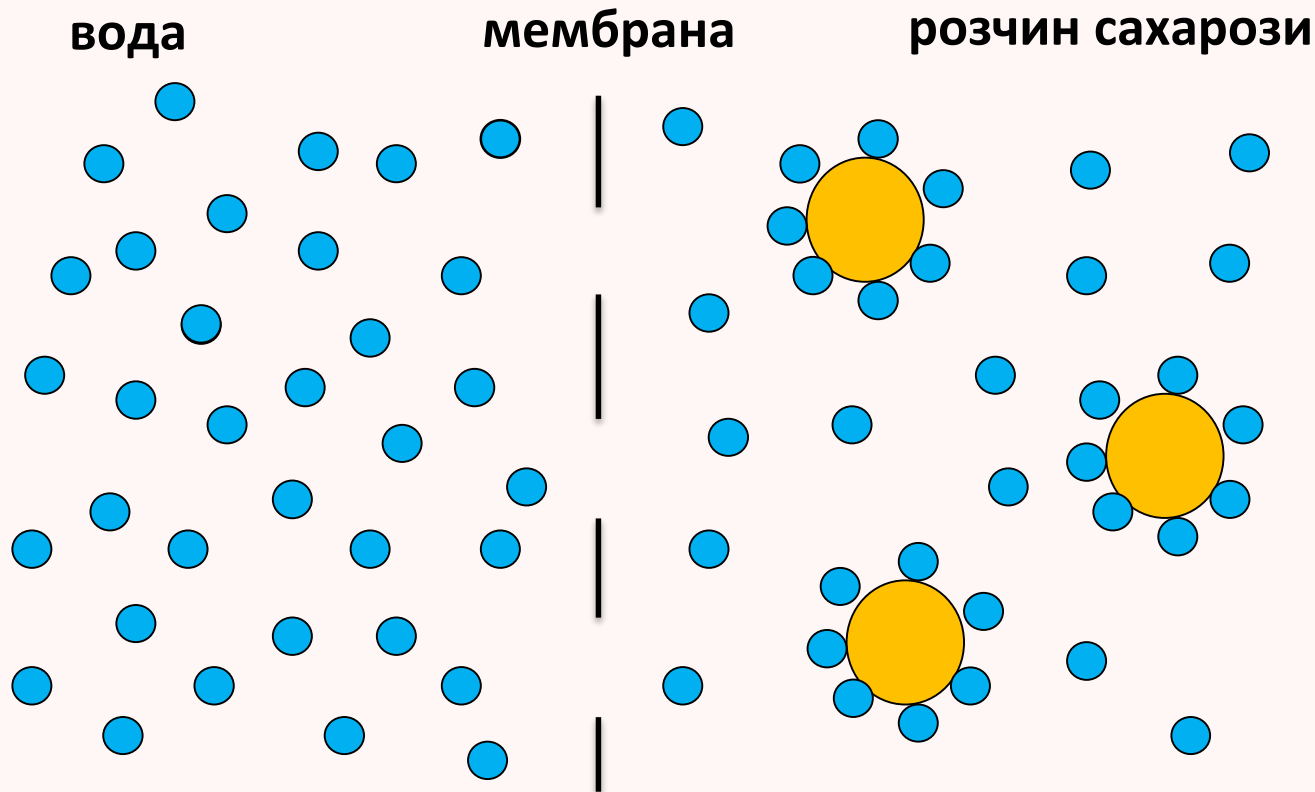
Явище дифузії. Мембрани

Розчин є гомогенною системою. Частинки розчиненої речовини і розчинника перебувають у неупорядкованому русі і рівномірно розподіляються по всьому об'єму розчину. Самовільний процес переміщення часток речовини, що призводить до вирівнювання їх концентрації, називається **дифузією**.



Якщо частинки розчинника і розчиненої речовини дифундують у протилежних напрямках, таку дифузію називають двосторонньою. Інакше буде у тому випадку, коли між двома розчинами поставити перетинку, через яку розчинник може проходити, а розчинена речовина – не може. Такі перетинки називаються напівпроникними, вони можуть бути природного або штучного походження. Їх також називають **мембранами**. Вони вибірково пропускають через свої пори частки лише визначених розмірів.

Проникнення молекул води через мембрану



Мембрани



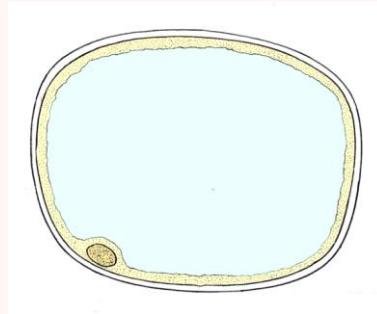
**Тваринного
походження**

**стінки кишечника,
сечового міхура**



**Рослинного
походження**

**клітинні стінки
рослинних тканин**



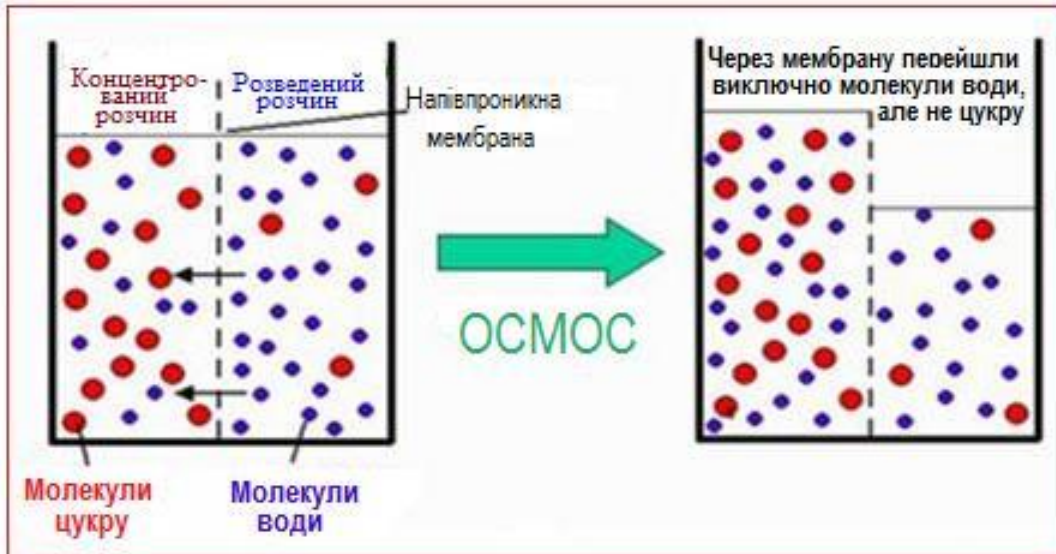
**Штучного
походження**

**целофан,
алюмосилікатні
смоли**



Осмос. Осмотичний тиск

Осмос — це процес односторонньої дифузії через напівпроникну мембрану молекул розчинника в бік більшої концентрації розчиненої речовини із обсягу з меншою її концентрацією.



Кількісно явище осмосу характеризується **осмотичним тиском** $P_{осм.}$, який дорівнює силі, що припадає на одиницю площі поверхні і примушує молекули розчинника проникати через напівпроникну перетинку.

Закон Вант-Гоффа

Осмоз – процес динамічний, оскільки проникнення молекул розчинника через мембрану відбувається в обох напрямках. Динамічна рівновага встановлюється лише тоді, коли осмотичний тиск $P_{осм.}$ урівноважується зовнішнім тиском P , при цьому осмос припиняється. Для обчислення осмотичного тиску використовують **закон Вант-Гоффа**: *осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила б розчинена речовина, якби вона при тій самій температурі перебувала у газоподібному стані й займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.*

Я. Вант-Гофф припустив, що для осмотичного тиску можна застосувати універсальне рівняння стану ідеального газу Менделєєва-Клапейрона:

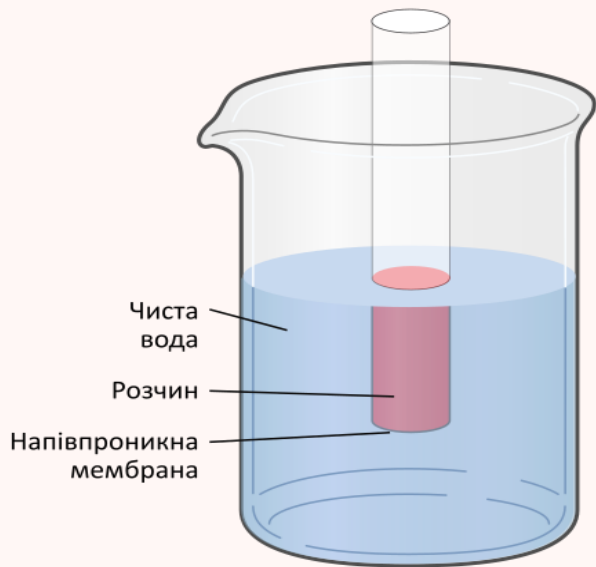
$$P_{осм.} \cdot V = \nu RT, \text{ або } P_{осм.} = (\nu/V) \cdot RT,$$
$$P_{осм.} = C_M \cdot RT,$$

де $P_{осм.}$ – осмотичний тиск, кПа; C_M – молярна концентрація розчину, моль/л; R – універсальна газова стала, яка дорівнює 8,314 Дж/моль · К, а T – температура, К.

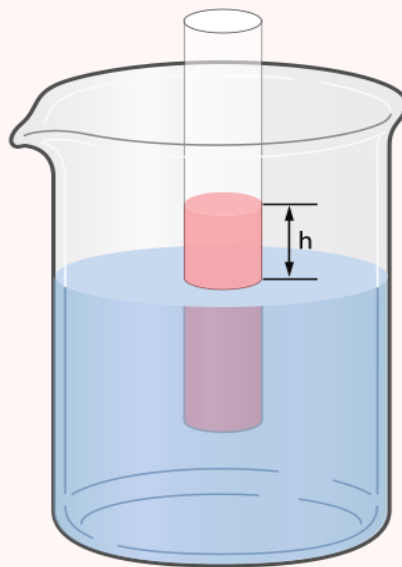
Отже, згідно з рівнянням закону Вант-Гоффа, **осмотичний тиск пропорційний молярній концентрації розчину та температурі.**

Осмометрия і типи розчинів

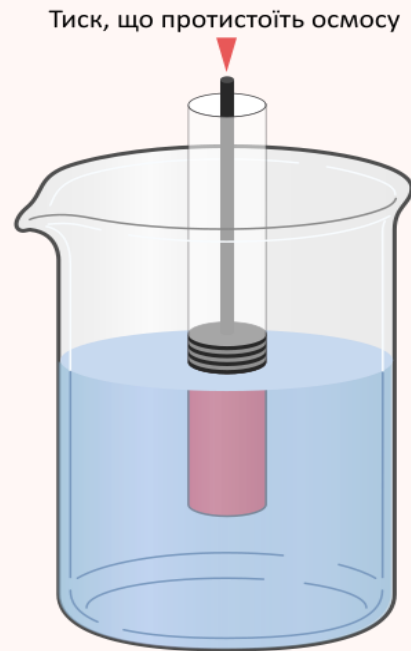
Осмоз і вимірювання осмотичного тиску



Вихідний стан



Збільшення об'єму розчину
внаслідок осмосу



Зовнішній тиск рівний Π
дозволяє повернути вихідний об'єм

Ізотонічні, гіпертонічні і гіпотонічні розчини

Розчини з однаковим осмотичним тиском називаються **ізотонічними**. Наприклад, 0,9%-вий розчин натрій хлориду є ізотонічним (**фізіологічним**) розчином.

За своїми властивостями він цілком ідентичний до речовин, присутніх в клітинному просторі, підтримує тиск в плазмі й всередині клітин. Завдяки цьому сольовий розчин використовується внутрішньовенно як дезінтоксикаційний засіб для швидкого заповнення дефіциту елементів, що виникає в результаті зневоднення, отруєння або шоку, запальних інфекційних захворювань, гострих крововтратах, у комплексному лікуванні токсичної диспепсії, нестримної блювоти, холери, у післяопераційному періоді. Препарат здатний на певний час збільшувати об'єм циркулюючої в організмі рідини, що сприяє відновленню найважливіших внутрішніх процесів.

Розчини з більшим осмотичним тиском від стандартного розчину називаються **гіпертонічними**. Розчини з меншим осмотичним тиском від стандартного розчину називаються **гіпотонічними**.



Осмотичні явища в клітинах рослин

Осмотичні явища відіграють значну роль у процесах життєдіяльності. Кожна клітина рослин є мікроосмометром. Коли клітину омиває гіпотонічний розчин, відбувається осмотичне всмоктування води до клітини – **ендосмос**. Увесь об'єм клітини заповнений внутрішньоклітинною гелеподібною речовиною, тобто клітина перебуває в напруженому стані – **тургорі**. За таких умов вона живе і нормально функціонує. Якщо ж клітина потрапляє в гіпертонічний розчин, осмос протікає у зворотному напрямі, й вона втрачає воду – **екзосмос**. Об'єм гелеподібної речовини зменшується, вона відстає від зовнішньої оболонки клітини, починається процес, який називається **плазмолізом**. Якщо клітина перебуває у стані плазмолізу тривалий час, процес стає незворотним, рослина в'яне і врешті гине.

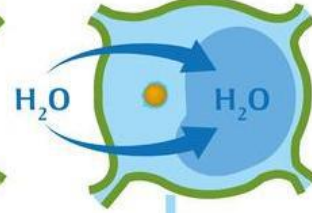
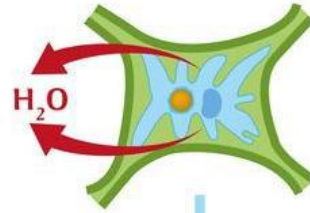
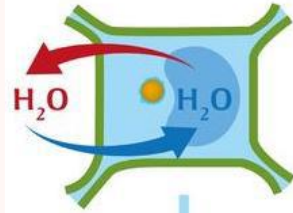
Варто зауважити, що рослинні напівпроникні мембрани мають високу селективність. Вони пропускають переважно ті речовини, які необхідні для життєдіяльності рослин.

Осмотичні явища в клітинах

Млява клітина

Плазмоліз

Тургор



*Ізотонічний
розчин*

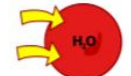
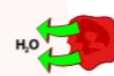
*Гіпертонічний
розчин*

*Гіпотонічний
розчин*

Hipertónico

Isotónico

Hipotónico



Значення осмосу для живих організмів

Явища осмосу відіграють дуже важливу роль у житті тварин і рослин, забезпечуючи доступ води у клітини та інші структури. Оболонки клітин є перетинками, легкопроникними для води, але майже непроникними для речовин, розчинених у внутрішньоклітинній рідині. Проникаючи в клітини, вона створює у них надлишковий тиск, який дещо розтягує оболонки клітин і підтримує їх у напруженому стані. Тому м'які органи рослин (стебла, листя, пелюстки квітів) мають пружність. При зрізуванні рослини внаслідок випаровування води об'єм внутрішньоклітинної рідини зменшується, оболонки клітин опадають, стають в'ялими і в'яне вся рослина. Якщо поставити рослину у воду, тоді почнеться осмос, оболонки клітин знову напружуються, і рослина набуває попереднього вигляду.

Не менш важливу роль відіграє осмотичний тиск й у клітинах, які містять розчини солей та інших речовин (цукру, сечовини тощо). Наприклад, середній осмотичний тиск крові при 36°C становить близько 780 кПа.

Значення осмосу для живих організмів

Осмотичний тиск у клітинах різних рослин істотно відрізняється і залежить від багатьох чинників. У північних районах, де багато атмосферних опадів і вміст розчинених у природних водах солей є низьким, добре ростуть рослини з дуже низьким осмотичним тиском у клітинах – 0,1-0,3 МПа. У середній зоні України у польових рослин він підтримується на рівні 0,5-1 МПа, а в рослинах пустель сягає навіть 7-9 МПа. Помітно відрізняється осмотичний тиск й у різних частинах однієї рослини. Клітини коріння мають нижчий тиск, ніж наземні частини рослин. У листі дерев осмотичний тиск більший, ніж у стовбурі, а у квітах і плодах – вищий, ніж у листі. Таке збільшення осмотичного тиску від тканин коренів до листя і плодів має велике значення для руху води і поживних речовин. Особливо високий осмотичний тиск утворюється у точках росту рослин (до 4-5 МПа).

Кров, лімфа, тканинні рідини людини є водними розчинами багатьох речовин і мають внаслідок цього певний осмотичний тиск. Причому, протягом усього життя організму біологічні рідини зберігають свій тиск на постійному рівні, незалежно від стану зовнішнього середовища. Це явище називається як **ізоосмія**, й для людського організму є складовою частиною більш загального процесу – **гомеостазу** або сталості ряду фізико-хімічних показників внутрішнього середовища організму людини.

Ізотонічний коефіцієнт

Відхилення від ідеального стану в розчинах неелектролітів зростає зі збільшенням їхньої концентрації за рахунок явища асоціації, тобто утворення молекулярних комплексів із водневими зв'язками. Для електролітів (тобто речовин, розчини або розплави яких проводять електричний струм) такої ж самої концентрації спостерігається істотне відхилення від законів для ідеальних розчинів, переважно за рахунок явища дисоціації. Для поширення колігативних законів на концентровані розчини неелектролітів, а також розбавлені розчини електролітів, Я. Вант-Гофф запропонував ввести **ізотонічний коефіцієнт (i)**, що являє собою міру відхилення реальних розчинів від ідеальних і визначається як співвідношення дослідних та теоретичних значень вимірюваних величин:

$$i = \frac{P_{осм. (досл.)}}{P_{осм. (теор.)}} = \frac{\Delta t_{крисст. (досл.)}}{\Delta t_{крисст. (теор.)}} = \frac{\Delta t'_{кип. (досл.)}}{\Delta t'_{кип. (теор.)}}$$

Враховуючи ізотонічний коефіцієнт, закони Вант-Гоффа та Рауля для концентрованих розчинів неелектролітів можна представити у вигляді:

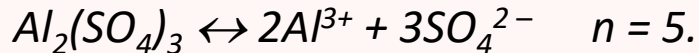
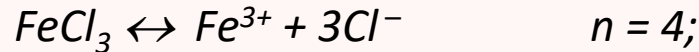
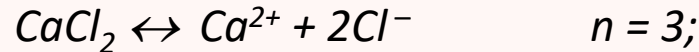
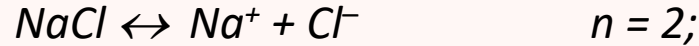
$$P_{осм.} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T, \quad \Delta t_{кип.} = i \cdot E \cdot C_m, \quad \Delta t_{зам.} = i \cdot K \cdot C_m.$$

Ізотонічний коефіцієнт

За допомогою ізотонічного коефіцієнту, зокрема можна визначити ступінь дисоціації (α) багатьох електrolітів:

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

де n – кількість іонів, на які дисоціює електrolіт у розчині:



Для розчинів солей, кислот і основ ізотонічний коефіцієнт завжди становить більше одиниці. І хоча фізичний сенс цієї величини Я. Вант-Гофф пояснити не зміг, проте він виявив, що значення цього коефіцієнта залежить від природи розчину, а також його концентрації, та є застосовуваним по відношенню до будь-яких проявів **колігативних властивостей** розчинів. У випадку неелектrolітів ізотонічний коефіцієнт дорівнює 1.

Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Обчислити осмотичний тиск розчину гліцерину ($C_3H_8O_3$), що містить 47 г цієї сполуки у 100 мл розчину при $20^\circ C$.

Дано:

$$m(C_3H_8O_3) = 47 \text{ г}$$

$$V_{\text{р-ну}} = 100 \text{ мл}$$

$$t = 20^\circ C$$

$$P_{\text{осм.}} = ?$$

Вирішення:

$$P_{\text{осм.}} = C_M \cdot R \cdot T$$

$$T = t + 273 = 20 + 273 = 293 \text{ К}$$

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{47}{92 \cdot 0,1} = 5,11 \text{ М}$$

$$P_{\text{осм.}} = 5,11 \cdot 8,31 \cdot 293 = 12\,438,8 \text{ Па} = 12,4 \text{ кПа}$$

Приклади вирішення завдань

Приклад 2. Водний розчин, що містить речовину неелектроліт, замерзає при температурі $-3,5^{\circ}\text{C}$. Визначити $t_{\text{кип.}}$ даного розчину. $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$; $E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$.

Дано:

$$t_{\text{зам.}} = -3,5^{\circ}\text{C}$$

$$K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$$

$$E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$$

$$t_{\text{кип.}} - ?$$

Вирішення:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot C_m$$

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot C_m$$

$$C_m = \frac{\Delta t_{\text{зам.}}}{K} = \frac{3,5}{1,86} = 1,88 \text{ моль/кг}$$

$$\Delta t_{\text{кип.}} = 0,52 \cdot 1,88 = 0,98^{\circ}\text{C}$$

$$t_{\text{кип.}} = 100 + 0,98 = 100,98^{\circ}\text{C}$$

Приклади вирішення завдань

Приклад 3. Розчин, що містить 0,48 г гліцерину на 25 г H_2O , замерзає при температурі $-0,387^\circ\text{C}$. Знайти молекулярну масу гліцерину. $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$.

Дано:

$$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 0,48 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 25 \text{ г}$$

$$t_{\text{зам.}} = -0,387^\circ\text{C}$$

$$K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$$

$$M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) - ?$$

Вирішення:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot C_m$$

$$C_m = \frac{\Delta t_{\text{зам.}}}{K} = \frac{0,387}{1,86} = 0,21 \text{ моль/кг}$$

$$C_m = \frac{\nu \cdot 1000}{m_{\text{р-ка}}}; \nu = \frac{C_m \cdot m_{\text{р-ка}}}{1000} = \frac{0,21 \cdot 25}{1000} = 0,0052 \text{ моль}$$

$$M = \frac{m}{\nu} = \frac{0,48}{0,0052} = 92 \text{ г/моль}$$

Приклади вирішення завдань

Приклад 4. 250 мл розчину містять 2,3 г розчиненої речовини; осмотичний тиск розчину при температурі 27°C дорівнює 2,46 атм. Визначити молярну масу речовини.

Дано:

$$m_{(\text{розч.реч.})} = 2,3 \text{ г}$$

$$V_{(\text{р-ну})} = 250 \text{ мл} = 0,25 \text{ л}$$

$$P_{\text{осм.}} = 2,46 \text{ атм}$$

$$T = 27 + 273 = 300 \text{ К}$$

$$R = 0,082 \text{ л}\cdot\text{атм} / \text{моль}\cdot\text{К}$$

$$M_{(\text{розч.реч.})} - ?$$

Вирішення:

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T = \frac{\nu}{V} \cdot R \cdot T$$

$$\nu = \frac{m}{M}$$

$$P_{\text{осм}} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V}$$

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P_{\text{осм}} \cdot V} = \frac{2,3 \cdot 0,082 \cdot 300}{2,46 \cdot 0,25} = 92 \text{ г/моль}$$

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

1. Закон Рауля виконується для:

- A розчинів електролітів будь-якої концентрації;
- B нескінченно розведених розчинів неелектролітів;
- C сильно концентрованих розчинів неелектролітів;
- D розчинів неелектролітів будь-якої концентрації.

2. Оберіть сполуку, яка відноситься до неелектролітів:

- A HCl; C NaCl;
- B CH₄; D NaOH.

Інтерактивна вправа



Тестові завдання

3. Під час здійснення процесу осмосу:

- A** молекули розчинника із розчину з меншою концентрацією, рухаються у розчин з більшою концентрацією;
- B** молекули розчинника у розчинах одночасно рухаються із одного розчину в інший;
- C** молекули розчинника із розчину з більшою концентрацією рухаються у розчин з меншою концентрацією;
- D** молекули розчину одночасно рухаються із одного розчину в інший.

4. Величина, яка дорівнює підвищенню температури кипіння одномоляльного розчину, називається як:

- A** кріоскопічна стала;
- B** ебуліоскопічна стала;
- C** тиск;
- D** стала Рауля.

Тестові завдання

5. Метод визначення молекулярної маси розчиненої речовини за зниженням температури замерзання його розчину називається:

- A екстракцією; C перегонкою;
B кріоскопією; D ебуліоскопією.

6. Розчин глюкози кипить при $100,39^{\circ}\text{C}$ ($E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$ град \cdot кг/моль), молярна концентрація розчину становить:

- A 0,01; C 0,25;
B 0,15; D 0,75.

Тестові завдання

7. Розчин, що містить 8 г неелектроліту в 100 г води, кипить за температури $100,69^{\circ}\text{C}$ ($E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$ град \cdot кг/моль), молекулярна маса речовини становить:

- A 106; C 52;
B 60; D 82,5.

8. Розчин, що містить 12 г неелектроліту в 100 г води, кипить за температури $100,82^{\circ}\text{C}$ ($E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$ град \cdot кг/моль), молекулярна маса речовини становить:

- A 98,92; C 112;
B 82; D 76.

Тестові завдання

9. При розчиненні речовини у воді тиск насиченої пари над розчином:

A дорівнює нулю;

C не змінюється;

B збільшується;

D зменшується.

10. Розчини з однаковим осмотичним тиском називаються:

A ізотонічними;

C гіпотонічними;

B гіпертонічними;

D осмотичними.

Рівноваги в розчинах електролітів



План

1. Теорія електролітичної дисоціації
 2. Ступінь дисоціації. Вплив чинників на ступінь дисоціації
 3. Класифікація електролітів
 4. Закон розведення Оствальда
 5. Іонний добуток води. Водневий показник
 6. Індикатори. Колориметричний метод визначення рН
 7. Теорія сильних електролітів Дебая і Хюккеля
 8. Коефіцієнт активності. Іонна сила розчину
 9. Істинний водневий показник
 10. Буферні системи. Розрахунок рН буферних систем
 11. Буферна ємність. Застосування буферних систем
 12. Приклади вирішення завдань. Тестові завдання.
- Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

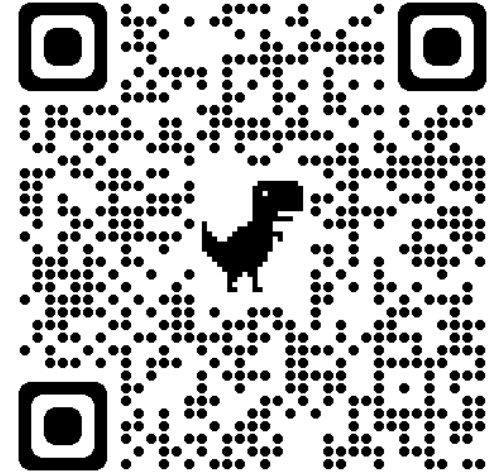
1. Буря О.І., Чигвінцева О.П. (2005). Біонеорганічна хімія. Дніпропетровськ: “Пороги”. С. 184-191.
2. Чигвінцева О.П., Токар А.В. (2019). Фізична хімія: курс лекцій. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 95-112.
3. Черкасова Н.Г. (2013). Практикум з фізичної і колоїдної хімії: навч. пос. Дніпропетровськ: “ІМА-прес”. С. 72-84.
4. Яцимирський В.К. (2010). Фізична хімія: підруч.: Ірпінь: “Перун”. С. 68-86.
5. Кононський О.І. (2009). Фізична і колоїдна хімія. підруч. [2-е вид., доп. і випр.]. К.: Центр учбової літератури. С. 155-174.
6. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. (2008). Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. К.: Центр учбової літератури. С. 172-177, 190.

Теорія електролітичної дисоціації

За здатністю проводити електричний струм у водних розчинах речовини поділяються на електроліти і неелектроліти. Речовини, розчини яких здатні проводити електричний струм, називають **електролітами**. До електролітів належать розчини кислот, лугів, солей. Солі і луги проводять електричний струм не лише в розчиненому стані, але і в розплавленому. Речовини, розчини яких не проводять електричний струм, називають **неелектролітами**. До неелектролітів належить багато органічних речовин: спирти, цукор, бензен, деякі органічні кислоти.

Процес розпаду електролітів на іони під дією полярних молекул розчинника (або під час розплавлення) називається **електролітичною дисоціацією**.

До 80-х рр. XIX ст. більшість вчених вважали, що іони з'являються у розчинах електролітів внаслідок проходження крізь них електричного струму. Можливість появи та незалежного існування іонів у розчинах пояснює **теорія електролітичної дисоціації**, сформульована шведським вченим С. Арреніусом (1887 р.).



Теорія електролітичної дисоціації

Сутність теорії електролітичної дисоціації полягає у наступному.

1. Електроліти при розчиненні у розчиннику розпадаються (дисоціюють) на позитивні та негативні іони.

2. Під дією електричного струму позитивно заряджені іони рухаються до негативно зарядженого електрода – катода, негативно заряджені – до позитивного електрода – анода. Тому перші називають **катіонами**, а другі – **аніонами**.

3. Дисоціація – процес зворотний, оскільки одночасно відбувається як розпад молекул або кристалів на іони, так й сполучення останніх у молекули – асоціація або моляризація іонів. Тому у рівняннях дисоціації електролітів записують знак оборотності.

Наприклад, рівняння дисоціації молекули електроліту КА на катіон K^+ й аніон A^- має вигляд:



**Сванте-Август
Арреніус
(1859-1927 рр.)
шведський
фізико-хімік**

Ступінь дисоціації

З точки зору фізико-хімічних характеристик, електроліти суттєво відрізняються від розбавлених розчинів неелектролітів. У першу чергу це стосується тиску насиченої пари, осмотичного тиску, температури кристалізації та кипіння, інших фізико-хімічних властивостей. Розглянемо деякі основні закони поведінки електролітів. При утворенні електролітів молекули дисоціюють на іони; дисоціація йде не до кінця, її можна охарактеризувати ступенем дисоціації α .

Ступінь дисоціації (α) – це відношення числа молекул електроліту, що розпалися на іони ($C_{\text{дис.}}$), до його загальної концентрації у розчині ($C_{\text{заг.}}$):

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис.}}}{C_{\text{заг.}}} \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{C_{\text{дис.}}}{C_{\text{заг.}}} \cdot 100\%.$$

Ступінь дисоціації електроліту визначають експериментально – вимірюванням, наприклад, електричної провідності розчинів різної концентрації й виражають у частках одиниці або у відсотках. Наприклад, якщо із 1000 молекул 200 розпалося на іони, тоді: $\alpha = 200/1000 = 0,2$ або у відсотках $0,2 \cdot 100 = 20\%$.

Вплив чинників на ступінь дисоціації

Величина ступеня дисоціації залежить від:

- природи розчиненої речовини і розчинника;
- концентрації розчину;
- природи розчинника;
- температури тощо.

Природа розчиненої речовини суттєво впливає на ступінь дисоціації. Наприклад, ступінь дисоціації 0,1 М водного розчину HClO (0,055%) є набагато меншим, ніж ступінь дисоціації 0,1 М водного розчину CH_3COOH (4,3%) за аналогічних умов.

Природа розчинника. У полярних розчинниках (вода, ацетатна кислота) електролітична дисоціація відбувається у різній мірі. Зокрема, у водних розчинах ступінь дисоціації тих же речовин є вищим, ніж у оцтовокислих. Інший приклад – у водному розчині ацетатна кислота дисоціює, а у бензені перебуває у недисоційованому стані.

Зі зростанням температури ступінь дисоціації, як правило, також зростає, переважно за рахунок послаблення іонних зв'язків у молекулах електролітів.

Вплив чинників на ступінь дисоціації

При зменшенні концентрації електроліту, тобто при розведенні розчину, ступінь дисоціації зростає, оскільки зростають відстані між іонами у розчині й зменшується імовірність об'єднання їх у молекули.

Наявність у розчині інших електролітів. Згідно із принципом Ле Шательє, при зростанні концентрації однойменних іонів у розчині електроліту ступінь дисоціації зменшується. Наприклад, при додаванні до водного розчину ацетатної кислоти ацетату натрію, рівновага зміщується у бік недисоційованих молекул кислоти:



Аналогічний ефект буде спостерігатись при підкисленні розчину, що призведе до зростання концентрації катіонів H^+ . Якщо ж до вихідного розчину кислоти додати лугу (NaOH), тоді ступінь дисоціації зросте, оскільки з реакційного середовища виводяться іони H^+ :



Класифікація електролітів

Електроліти класифікують *за фізичним станом*. Переважна більшість електролітів є розчинами, проте є і виключення:

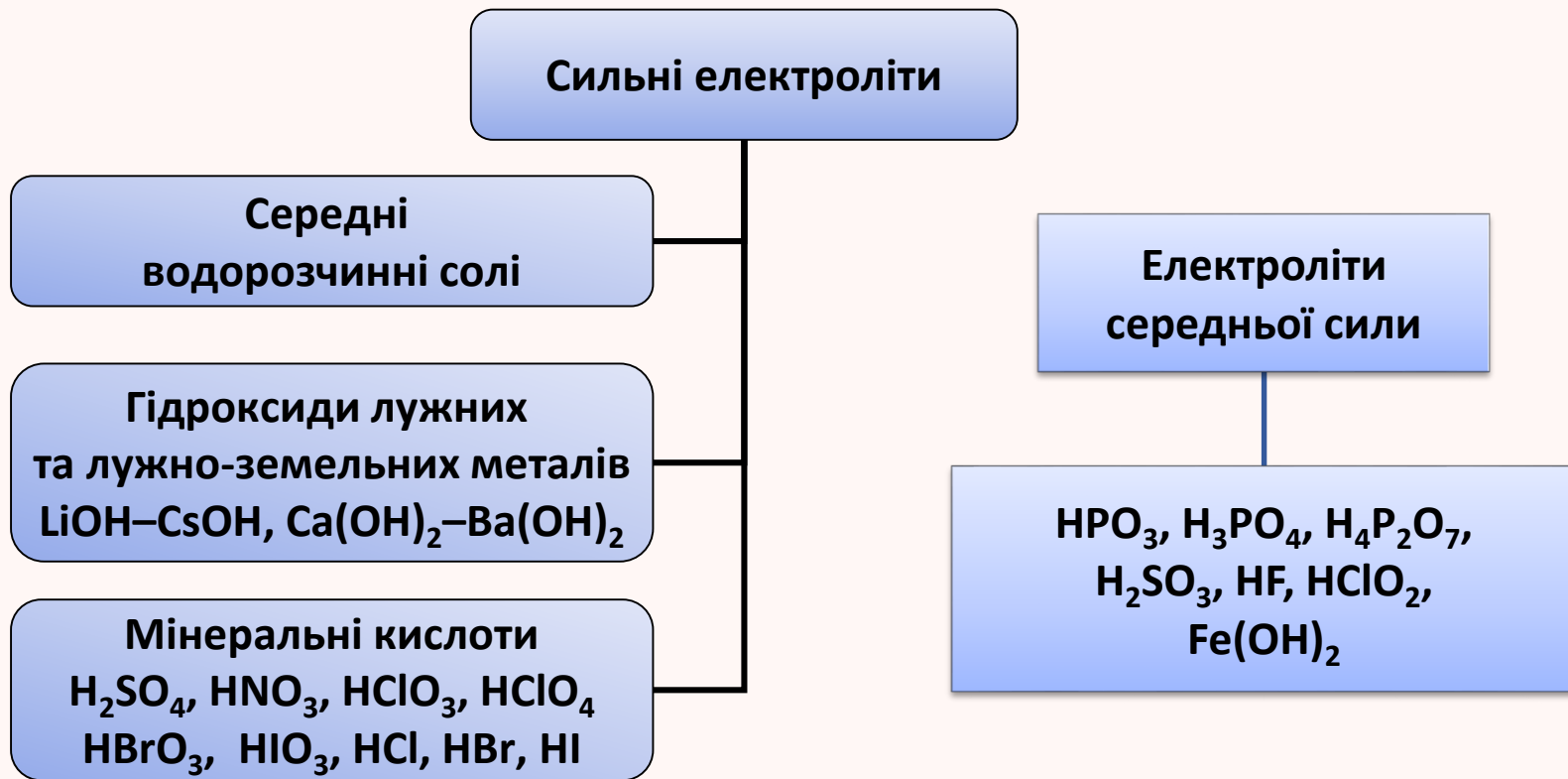
- іонні рідини – розплавлені електроліти (NaOH, MgCl₂ та ін.);
- тверді електроліти (AgCl, AgI, PbF₂).

Електроліти класифікують також *за кількістю компонентів*. Зазвичай, електроліти дисоціюють на іони двох типів – **катіони** (позитивно заряджені) й **аніони** (негативно заряджені). Якщо при розпаді утворюється однакова кількість аніонів і катіонів — електроліт називають **симетричним**: $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{CaSO}_4 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$.

Якщо ж кожна молекула електроліту утворює по одному аніону й одному катіону, то такий електроліт називається **бінарним**. Якщо кількість іонів не співпадає, електроліт є **несиметричним**: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$; $\text{Na}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-}$. За величиною ступеня дисоціації 0,01–0,1 н розчинів усі електроліти поділяють на **сильні**, **середні** та **слабкі**:



Класифікація електролітів



До **сильних електролітів** належать електроліти, які у водних розчинах дисоціюють практично повністю.

Класифікація електролітів

Слабкі електроліти

Органічні кислоти
 HCOOH , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$

Мінеральні кислоти
 HNO_2 , HClO , H_2CO_3 , H_2SiO_3 ,
 H_3BO_3 , H_3PO_3 , H_2S

Гідроксиди малоактивних металів
 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Амоній гідроксид
 NH_4OH

Слабкі електроліти дисоціюють частково. Для них характерне встановлення хімічної рівноваги між іонами і молекулами розчиненої речовини:



Зі зменшенням концентрації розчину рівновага зміщується праворуч, тобто дисоціація кислоти посилюється, а отже, збільшується і ступінь електролітичної дисоціації.

Закон розведення Оствальда

Електроліти різною мірою дисоціюють на іони. Сильні електроліти при розчиненні у воді практично повністю дисоціюють на іони, слабкі електроліти дисоціюють частково. В останньому випадку процес дисоціації є оборотним, тому стосовно слабого електроліту можна використати закон діючих мас:



де: Kt – катіон; An – аніон.

$$K_{\text{дис}} = \frac{[Kt^+]^m \cdot [An^-]^n}{[Kt_m An_n]}$$

Стала величина $K_{\text{дис}}$ називається **константою дисоціації**. Вона характеризує здатність електроліту дисоціювати на іони. Чим більше значення приймає $K_{\text{дис}}$, тим більше іонів перебуває у розчині. Константа дисоціації не залежить від концентрації електроліту C , й тому є більш загальною його характеристикою, ніж ступінь дисоціації α . Вона залежить від природи електроліту, природи розчинника та від температури.



Фрідріх Вільгельм Оствальд
(1853-1932 рр.)
німецький фізико-хімік

Закон розведення Оствальда

Позначимо вихідну молярну концентрацію електроліту через C (моль/л), тоді концентрація тієї частини електроліту, яка піддалася дисоціації, з урахуванням ступеня дисоціації дорівнює $\alpha \cdot C$. Як видно з рівняння дисоціації, утворюються однакові кількості іонів обох знаків, причому, їх концентрації дорівнюють концентрації тієї частини електроліту, що розпалася на іони: $[Kt^+] = [An^-] = \alpha \cdot C$, а концентрація недисоційованих молекул: $[KtAn] = C - \alpha \cdot C = C(1 - \alpha)$.

Підставляючи значення концентрацій у вираз для константи дисоціації, одержимо:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[Kt^+][An^-]}{[KtAn]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

Останнє рівняння є математичним виразом **закону розведення Оствальда**.

У тому випадку, коли електроліт дуже слабкий, ступінь дисоціації має невелике значення ($\alpha \rightarrow 0$), яким можна знехтувати, тоді знаменник у останньому рівнянні прирівнюється до одиниці ($1 - \alpha \approx 1$), а закон розведення має вигляд: $K = \alpha^2 C$, звідки ступінь дисоціації дорівнює:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Іонний добуток води. Водневий показник

Іонний добуток води K_B – це постійна величина, яка за температури 22°C складає 10^{-14} й дорівнює добутку концентрації іонів Гідрогену $[H^+]$ та іонів гідроксилу $[OH^-]$:

$$K_B = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Концентрація іонів Гідрогену H^+ та іонів гідроксилу $[OH^-]$ у водних розчинах може коливатися в інтервалі від 1 до 10^{-14} , але добуток їх концентрацій (при 22°C) завжди дорівнює 10^{-14} . У чистій воді при 22°C концентрація іонів $[H^+]$ дорівнює концентрації іонів $[OH^-]$:

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Для визначення реакції середовища розчину використовують **водневий показник**:

$$pH = -\lg [H^+]$$

Водневим показником називається негативний десятковий логарифм концентрації іонів Гідрогену. Якщо $pH = 7$ – реакція середовища нейтральна;

$pH < 7$ – середовище кисле;

$pH > 7$ – середовище лужне.

Індикатори

Індикатори – це речовини, які змінюють своє забарвлення залежно від реакції середовища, тобто від концентрації іонів $[H^+]$ або $[OH^-]$.

Індикатори, молекули яких безколірні, а забарвлені лише іони, називають **одноколірними**. До них належить фенолфталеїн. Індикатори, молекули яких мають одне забарвлення, а іони – інше, називають **двоколірними**. Це метилоранж, лакмус. Кожен індикатор характеризується інтервалом переходу його забарвлення. Під **інтервалом переходу** розуміють проміжок значень рН, в якому відбувається помітна зміна забарвлення індикатора. Наприклад, інтервал переводу метилового оранжевого відповідає зміні значення рН від 3,2 до 4,4. Це означає, що у тих розчинах, в яких рН дорівнює 3,2 або менше, індикатор забарвлений в червоний колір; розчин, рН якого дорівнює 4,4 чи більше, забарвлюється у жовтий колір. Це і є інтервал, або **область переходу** метилового оранжевого.

Індикатор	Забарвлення у середовищі		
	у розчинах кислот	у чистій воді	у розчинах основ
Метилоранж	червоне	помаранчеве	жовте
Фенолфталеїн	безбарвне	безбарвне	малинове
Лакмус	червоне	фіолетове	синє

Колориметричний метод визначення рН

Колориметричний метод визначення рН базується на **законі Бугера-Ламберта-Бера**, згідно з яким для двох розчинів, що однаково поглинають світло, добуток концентрації C на товщину шару розчину h є величиною постійною:

$$C_1 h_1 = C_2 h_2 = \text{const.}$$

Із цього закону видно, що при співпадінні інтенсивності забарвлення двох розчинів, з яких концентрація одного є величиною відомою (стандарт), можна дізнатися концентрацію іншого розчину. Маючи набір стандартно забарвлених розчинів з різною концентрацією іонів Гідрогену (рН), обирають той із них, який за інтенсивністю забарвлення найближче підходить до досліджуваного розчину. У цьому випадку за умови однакової товщини шару обох розчинів рН досліджуваного розчину дорівнює рН стандартного розчину.

Для порівняння інтенсивності кольору стандартних розчинів із забарвленням досліджуваного розчину користуються різними приладами: фотометрами, фотоколориметрами, компараторами.



Теорія сильних електролітів Дебая і Хюккеля



**Петер Йозеф
Вільгельм Дебай
(1884-1966 рр.)
нідерландський
фізик і
фізико-хімік**

У 1923 р. Дебай і Хюккель створили **теорію сильних електролітів**, яка в значній мірі усунула недоліки теорії Арреніуса. Згідно з теорією Дебая-Хюккеля у розчинах сильних електролітів діють електростатичні сили притягання між різнойменними іонами і сили відштовхування між однойменними. Навколо кожного іону утворюється іонна атмосфера, яка складається з іонів протилежного знаку. Кожний з іонів цієї атмосфери знаходиться в оточенні іншої іонної атмосфери. Тому розчин сильного електроліту можна розглядати як систему рівномірно розподілених по всьому об'єму різнойменних іонів, кожний з яких знаходиться у центрі силового поля, яке утворюється іонами, що його оточують.



**Еріх Арманд
Артур Йозеф
Хюккель
(1896-1980 рр.)
німецький фізик
і хімік**

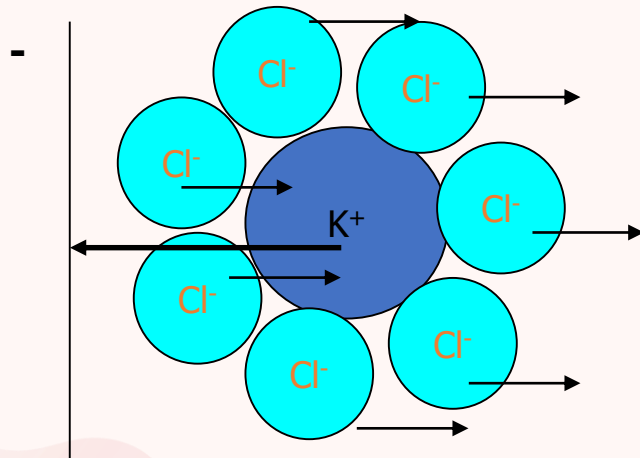
Теорія сильних електролітів Дебая і Хюккеля

Тепловий рух постійно змінює картину розподілу іонів у такій сфері: в ній відбувається постійний іонний обмін. Внаслідок того, що радіус іонної атмосфери відносно великий, атмосфери двох сусідніх іонів перетинаються, в результаті чого кожний іон у даний момент може входити до складу однієї або навіть декількох іонних атмосфер інших іонів. В електричному полі сталого струму іони в розчинах сильних електролітів мають меншу рухливість внаслідок міжйонної взаємодії: під впливом зовнішнього електричного поля іонна атмосфера зсувається до іншого полюсу; крім того, сольватні (гідратні) оболонки, що тягнуться за іонами, також сприяють їх гальмуванню. Чим вище концентрація розчинів, тим щільніше іонна атмосфера і тим повільніше рухаються іони.

Основний постулат теорії сильних електролітів: ***сильні електроліти завжди дисоціюють повністю.*** Дисоціація є необоротною. У таких розчинах іони не цілком вільні, їх рух ускладнений взаємним притяганням. Завдяки цьому кожний іон ніби оточений шаром протилежно заряджених іонів, тобто ***«іонною атмосферою»***. Остання утворюється внаслідок електростатичного притягання іонів.

Теорія сильних електролітів Дебая і Хюккеля

В електричному полі різнойменно заряджені іони починають рухатися у протилежні сторони. Кожний іон намагається рухатись в один бік, а іонна атмосфера, що його оточує, – в інший. Внаслідок цього рух іона уповільнюється та зменшується кількість іонів, що проходить через розчин за одиницю часу, тобто сила струму.



Значення ступеня дисоціації калій хлориду, обчислені за температури $t = 18^\circ C$ за його електропровідності показують, що зі зростанням концентрації ступінь дисоціації зменшується:

C_{KCl}	0,01	0,1	1	2
$\alpha, \%$	94,2	86,2	75,6	71,2

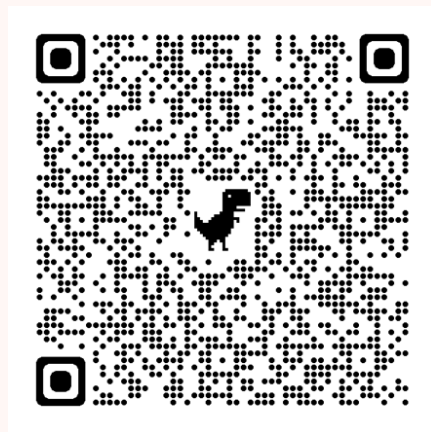
Коефіцієнт активності

Зменшення ступеня дисоціації пояснюється не утворенням молекул, а збільшенням гальмівної дії іонної атмосфери. Тому значення ступеня дисоціації для сильних електролітів називають *уявним ступенем дисоціації*. Для оцінки стану іонів у розчині користуються *активністю (a)*. Під *активністю іонів* розуміють ту ефективну, умовну концентрацію, відповідно до якої іони взаємодіють у хімічних реакціях. Активність іона *a* дорівнює його концентрації *C*, помноженій на коефіцієнт активності *f*:

$$a = f \cdot c.$$

Коефіцієнт активності залежить від:

- концентрації розчину;
- природи електроліту;
- температури;
- іонної сили розчину.



Коефіцієнт активності

Коефіцієнти активності зазвичай знаходять експериментально, за величиною осмотичного тиску, зниження температури замерзання, електрорушійної сили (ЕРС) відповідного гальванічного елемента тощо.

Якщо $f < 1$, іони в розчині перебувають під взаємним впливом і тоді активна концентрація менше реальної ($a < C$), а якщо $f \approx 1$, то взаємодія між іонами практично відсутня, й активність практично зрівнюється із концентрацією: $a \approx C$.

У сильних електролітів це має місце лише в дуже розбавлених розчинах при концентрації електроліту нижче 0,0001 моль/л. Звичайно у сильних електролітів активність іонів значно відрізняється від їх концентрації.

Наприклад, в 0,1 М розчині HCl коефіцієнт активності f дорівнює 0,81. Тому активність іонів H^+ і Cl^- дорівнює:

$$a_{H^+} = c_{H^+} \cdot f = 0,1 \cdot 0,81 = 0,081 \text{ моль/л};$$

$$a_{Cl^-} = c_{Cl^-} \cdot f = 0,1 \cdot 0,81 = 0,081 \text{ моль/л}.$$

Іонна сила розчину

Для характеристики залежності активності іону від концентрації усіх іонів, що знаходяться у розчині, Г. Льюїс ввів поняття про **іонну силу розчину електроліту**, яка визначається як **напівсума добутку концентрації кожного з присутніх у розчині іонів (C) на квадрат їх валентності (Z)**:

$$\mu = \frac{1}{2} (z_1^2 C_1 + z_2^2 C_2 + z_3^2 C_3 + \dots + z_n^2 C_n), \text{ або } \mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} z_i^2 C_i.$$

Іонна сила розчину є мірою електростатичної взаємодії між усіма іонами. Зі зростанням іонної сили розчинів коефіцієнти активності іонів зменшуються. Середні значення коефіцієнтів активності для іонів із різними значеннями заряду наведені у таблиці.

Іонна сила розчину μ	Коефіцієнти активності f іонів у розчині		
	однозарядних	двозарядних	тризарядних
0,001	0,96	0,86	0,73
0,005	0,92	0,72	0,51
0,01	0,90	0,93	0,39
0,05	0,81	0,44	0,15
0,1	0,78	0,33	0,08

Істинний водневий показник

Для розбавлених розчинів, іонна сила яких не перевищує 0,01, коефіцієнт активності іонів зв'язаний з іонною силою співвідношенням: $\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{\mu}$.

Для визначення **істинного значення водневого показника** ($p a_{H^+}$) необхідно розрахувати активність іонів Гідрогену (a_{H^+}):

$$p a_{H^+} = -\lg a_{H^+} \quad a_{H^+} = [H^+] \cdot f_{H^+}$$

Для вирішення задач з урахуванням коефіцієнта активності необхідно спочатку знайти іонну силу розчину, знайти значення середнього коефіцієнта активності, яке відповідає знайдений величині іонної сили розчину, а потім розрахувати a_{H^+} та $p a_{H^+}$.

Приклад 1. Знайти рН 0,1 н розчину HNO_3 з урахуванням коефіцієнта активності.

$$p a_{H^+} = -\lg a_{H^+}, \quad a_{H^+} = [H^+] \cdot f_{H^+}$$

іонна сила розчину: $\mu = \frac{1}{2} (z_1^2 C_1 + z_2^2 C_2 + z_3^2 C_3 + \dots + z_n^2 C_n)$

$$\mu = \frac{1}{2} ([H^+] \cdot 1^2 + [NO_3^-] \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1) = 0,1.$$

Знайдене значення μ відповідає $f_{H^+} = 0,78$ (див. таблицю).

$$a_{H^+} = [H^+] \cdot f_{H^+} = 0,1 \cdot 0,78 = 7,8 \cdot 10^{-2}$$

$$p a_{H^+} = -\lg a_{H^+} = -\lg 7,8 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 7,8 = 2 - 0,89 = 1,11.$$

Таким чином, для 0,1 н розчину HNO_3 рН = 1, а $p a_{H^+} = 1,11$, тобто відрізняються на 0,11.

Буферні системи. Розрахунок рН буферних систем

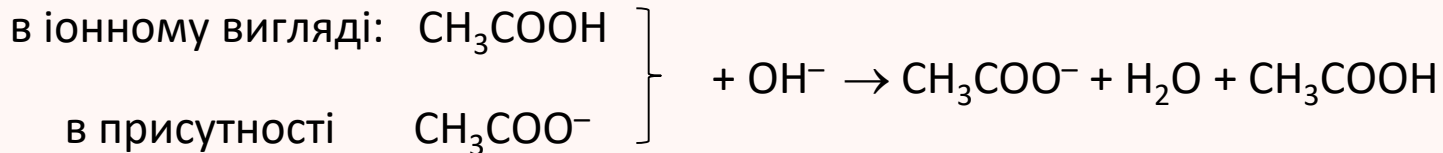
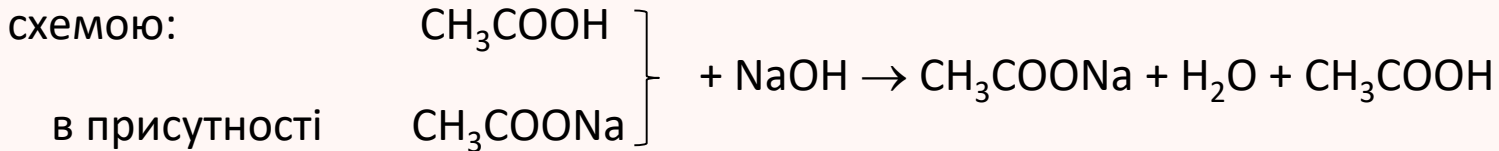
Для підтримання певної величини рН у досліджуваному розчині користуються буферними системами. Розчини, рН яких майже не змінюються при додаванні невеликих об'ємів сильних кислот або лугів, а також від розбавлення, називають буферними розчинами чи **буферними сумішами**. Найчастіше як буферні розчини, використовують суміші розчинів слабких кислот та їх солей, або ж суміші розчинів слабких основ та їх солей, або суміші розчинів солей багатоосновних кислот різного ступеня заміщення.

Буферні суміші

Склад буферної суміші (при молярному співвідношенні 1:1)	Назва суміші	рН
Суміш мурашиної кислоти HCOOH та натрій форміату HCOONa	Форміатна суміш	3,8
Суміш ацетатної кислоти CH_3COOH та натрій ацетату CH_3COONa	Ацетатна суміш	4,7
Суміш натрій дигідрогенфосфату NaH_2PO_4 та натрій гідрогенфосфату Na_2HPO_4	Фосфатна суміш	6,6
Суміш амоній гідроксиду NH_4OH та амоній хлориду NH_4Cl	Амонійна суміш	9,25

Буферні розчини

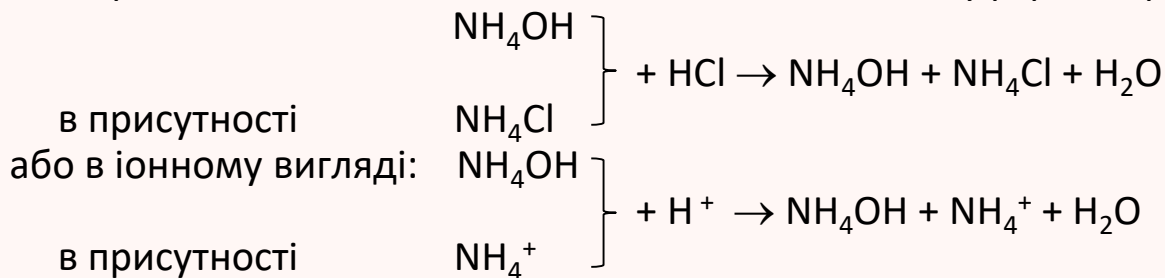
Здатність буферних систем підтримувати постійність рН при додаванні до них невеликих кількостей сильної кислоти або сильної основи ґрунтується на тому, що одна складова частина буферної системи може взаємодіяти з іонами H^+ кислоти, а друга – з іонами OH^- основи, що додається. Внаслідок цього буферна система може зв'язувати як іони H^+ , так й іони OH^- кислот та основ, які приливають, і до певної межі зберігати постійність величини рН. Наприклад, якщо до ацетатного буферного розчину додати розчин луґу (NaOH , KOH), то піде реакція нейтралізації оцтової кислоти. Реакція йде за схемою:



Іони OH^- сполучаються при цьому з катіонами Гідрогену оцтової кислоти і дають малодисоційовану молекулу H_2O . Замість витрачених іонів H^+ , оцтова кислота, дисоціуючи, надає у розчин нові. В результаті рН цих систем змінюється незначно.

Буферні розчини

При додаванні сильної кислоти до амонійного буферного розчину процес проходить за схемою:



Із наведених рівнянь видно, що при додаванні лугу до амонійного буферного розчину іони OH^- зв'язуються з катіонами солі з утворенням малодисоційованих молекул NH_4OH , а при додаванні сильної кислоти іони H^+ сполучаються з іонами OH^- амоній гідроксиду і утворюють малодисоційовані молекули води. Отже, з додаванням до амонійного буферного розчину невеликих кількостей лугу або сильної кислоти рН розчину змінюватиметься не сильно. При введенні у різні буферні розчини однакових кількостей кислоти або лугу концентрація іонів H^+ в них змінюється неоднаково, бо ці розчини мають різну буферну дію. Додавання до буферного розчину значних кількостей сильної кислоти або лугу обумовлює помітну зміну рН. Наприклад, в міру додавання хлоридної кислоти, до 1 н ацетатної буферної суміші величина рН змінюється таким чином:

Додано HCl, г-екв/л	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1	0,2
рН розчину	4,7	4,5	4,2	3,8	2,7	1

Обчислення рН буферних розчинів, утворених слабкою кислотою та її сіллю

Приклад 2. Обчислити рН суміші ацетатної кислоти та її солі.

1. Із рівняння константи іонізації кислоти знаходимо концентрацію іонів Гідрогену:

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Ацетатна кислота присутня в розчині у суміші з натрій ацетатом CH_3COONa у вигляді неіонізованих молекул, тому концентрацію молекул можна вважати такою, що дорівнює загальній молярній концентрації кислоти в розчині, тобто $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кисл.}}$. Концентрація іонів кислоти може дорівнювати концентрації солі, тобто $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{солі}}$, оскільки ацетат натрію – сильний електроліт, дисоціює в розчині на 100%. Взявши до уваги ці спрощення, одержимо: $[\text{H}^+] = K \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{солі}}}$.

2. Логарифмуючи одержане рівняння і змінюючи знаки логарифмів на зворотні, отримаємо:

$$\lg[\text{H}^+] = \lg K + \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{солі}}}, \quad -\lg[\text{H}^+] = -\lg K - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{солі}}},$$

але $-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$, а $-\lg K = \text{pK}$ – силовий показник кислоти, звідки:

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{солі}}}.$$

Обчислення рН буферних систем, утворених слабкою основою та її сіллю

Приклад 3. Обчислити рН амонійної буферної системи, що являє собою суміш амоній гідроксиду NH_4OH та амоній хлориду NH_4Cl .

1. Запишемо рівняння константи іонізації NH_4OH та знайдемо $[\text{OH}^-]$:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}, \quad [\text{OH}^-] = K_{\text{осн.}} \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}}$$

2. Звідси знаходимо:

$$p\text{OH} = pK_{\text{осн.}} - \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}}$$

3. Знаючи, що $p\text{H} + p\text{OH} = 14$, одержуємо:

$$p\text{H} = 14 - pK_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}}$$

Буферна ємність

Буферні системи можуть підтримувати постійність значень рН розчинів до певної межі. Зміщення рН буферних систем залежить від кількості доданих до них кислоти або основи. Здатність буферних систем протидіяти зміщенню рН вимірюється буферною ємністю. **Буферна ємність** – це кількість моль-екв сильної кислоти або лугу (C_H), які необхідно додати до 1 л буферного розчину, щоб змістити рН на одиницю. **За одиницю буферної ємності** приймають ємність такого розчину, для зміни рН якого на одиницю потрібне введення сильної кислоти або лугу в кількості 1 моль-екв на 1 л розчину.

Буферну ємність розраховують за формулою:
$$V = \frac{C_H}{pH_1 - pH_0},$$

де pH_0 – вихідне значення рН; pH_1 – значення рН після додавання кислоти чи лугу.

Буферна ємність тим більша, чим вища концентрація компонентів буферної суміші. Щоб дія буферної системи була достатньо ефективною, концентрація одного компонента не повинна перевищувати концентрацію іншого більше, ніж у 10 разів.

Застосування буферних систем

Буферні системи широко і різнобічно використовуються в аналітичній хімії. Для створення і підтримання величини рН до досліджуваного розчину додають буферну суміш. Так, амонійна буферна суміш застосовується для осадження алюміній гідроксиду в ході аналізу третьої аналітичної групи катіонів, для кількісного визначення загальної твердості води, визначення кальцію та магнію при їх спільній присутності комплексонометричним методом.

Ацетатний буферний розчин використовується при осадженні іонів барію калій дихроматом у присутності іонів стронцію і калію в ході аналізу другої групи катіонів. Форміатний буферний розчин застосовується для осадження іонів цинку сірководнем у ході аналізу третьої аналітичної групи та ін. Багато аналітичних реакцій з органічними реактивами, що характеризуються утворенням забарвлених сполук, здійснюється при точно визначеній величині рН. Так, при виявленні катіона Ni^{2+} диметилглюксимом (реактив Чугаєва) використовується ацетатна буферна суміш з рН = 5.

В організмах рослин і тварин також діють складні буферні системи, які підтримують постійними рН крові, лімфи та інших рідин. Буферні властивості має і ґрунт, якому властиво протидіяти зовнішнім факторам, що змінюють рН ґрунтового розчину. Це має місце при внесенні туди різних речовин, наприклад, вапна, мінеральних добрив тощо.

Приклади вирішення завдань

Завдання 1. Знайти рН розчину, утвореного з однакових об'ємів 0,2 н розчину NH_4OH та 0,1 н розчину NH_4Cl . $K(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

Дано:

$$C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,2 \text{ н}$$

$$C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1 \text{ н}$$

$$K(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

рН – ?

Вирішення:

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн.}} - \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}}$$

$$\text{pOH} = -\lg K_{\text{осн.}} - \lg \frac{0,2}{0,1} = -\lg 1,79 \cdot 10^{-5} - \lg 2 =$$

$$= 5 - \lg 1,79 - \lg 2 = 4,45$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,45 = 9,55$$

Приклади вирішення завдань

Завдання 2. До 2 л 0,1 н розчину NH_4OH додали 10,7 г NH_4Cl . Знайти рН розчину.
 $\text{p}K_{\text{осн.}} = 4,75$.

Дано:

$$V(\text{NH}_4\text{OH}) = 2 \text{ л}$$

$$C(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,1 \text{ н}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 10,7 \text{ г}$$

$$\text{p}K_{\text{осн.}} = 4,75$$

рН – ?

Вирішення:

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн.}} - \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}}$$

$$C_{\text{солі}} = \frac{m}{E \cdot V} = \frac{10,7}{53,5 \cdot 2} = 0,1 \text{ н}$$

$$E(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,5/1 = 53,5$$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 14 - 4,75 - \lg 1 = 9,25$$

Приклади вирішення завдань

Завдання 3. Знайти рН буферного розчину, що містить 0,1 моль/л CH_3COOH та 0,01 моль/л CH_3COONa . $\text{p}K_{\text{кисл.}} = 4,8$.

Дано:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$\text{p}K_{\text{кисл.}} = 4,8$$

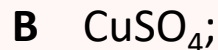
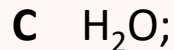
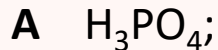
рН - ?

Вирішення:

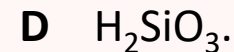
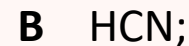
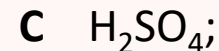
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{солі}}} = \\ &= 4,8 - \lg \frac{0,1}{0,01} = 4,8 - \lg 10 = 3,8 \end{aligned}$$

Тестові завдання

1. До електролітів середньої сили належить:



2. Серед перелічених кислот укажіть сильний електроліт:



3. Для розрахунку рН кислотного буферного розчину використовують рівняння:

A $\text{pH} = \text{pK} + \lg C_{\text{кис.}}/C_{\text{солі}}$;

C $\text{pH} = 14 - \text{pK} + \lg C_{\text{солі}}/C_{\text{осн.}}$;

B $\text{pH} = \text{pK} - \lg C_{\text{солі}}/C_{\text{кис.}}$;

D $\text{pH} = 14 - \text{pK} + \lg C_{\text{осн.}}/C_{\text{солі}}$.

Тестові завдання

4. Буферний розчин – це система, що здатна зберігати постійне значення:

- A** водневого показника рН;
- B** добутку молярних концентрацій компонентів буфера;
- C** константи дисоціації слабкого електроліту буфера K_d ;
- D** іонного добутку води.

5. Буферні розчини здатні:

- A** підтримувати постійне значення рН при безмежному розведенні;
- B** підтримувати постійне значення рН при додаванні будь-яких кількостей лугу;
- C** підтримувати постійне значення рН тільки при додаванні порівняно невеликих кількостей сильних кислот або лугів та обмеженому розведенні;
- D** підтримувати постійне значення рН при додаванні будь-яких кількостей сильної кислоти.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

6. Буферна ємність залежить від:

- A концентрацій компонентів буферної суміші та їх співвідношення;
- B співвідношення кількості компонентів буферної суміші;
- C об'єму буферного розчину;
- D кількості доданої сильної кислоти чи сильної основи.

7. Склад ацетатної буферної суміші:

- A CH_3COOH ;
- B $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$;
- C CH_3COONa ;
- D $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

*Рівноваги в розчинах
електролітів*



Тестові завдання

8. Формулу $\mu = \frac{1}{2}(z_1^2 C_1 + z_2^2 C_2 + z_3^2 C_3 + \dots + z_n^2 C_n)$

для визначення іонної сили розчину запропонував:

A Г. Льюїс;

C В. Оствальд;

B Г. Мозлі;

D Я. Вант-Гофф.

9. Коефіцієнт активності розчину двозарядного електроліту, що має іонну силу розчину $\mu = 0,01$, складає:

A 0,86;

C 0,63;

B 0,72;

D 0,44.

10. Вкажіть, який розчин є сильними електролітом:

A $\alpha = 65\%$;

C $\alpha = 98\%$;

B $\alpha = 15\%$;

D $\alpha = 0,5\%$.

Електропровідність розчинів електролітів



План

1. Поняття про електропровідність.
Провідники першого та другого роду
2. Питома та еквівалентна електропровідність
3. Рівняння Арреніуса
4. Рухливість іонів. Закон Кольрауша
5. Формула Арреніуса. Коефіцієнт електропровідності
6. Метод кондуктометричного титрування
7. Застосування методів електропровідності
8. Приклади вирішення завдань
8. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Чигвінцева О.П., Токар А.В. (2019). Фізична хімія: курс лекцій. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 113-126.
2. Черкасова Н.Г. (2013). Практикум з фізичної і колоїдної хімії: Навч. пос., Дніпропетровськ: “ІМА-прес”. С. 85-94.
3. Стрельцов О.А., Мельничук Д.О., Снітинський В.В. та ін. (2002). Фізична і колоїдна хімія. Львів: “Ліга-Прес”. С. 228-252.
4. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. (2008). Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. К.: Центр учбової літератури. С. 172-190.

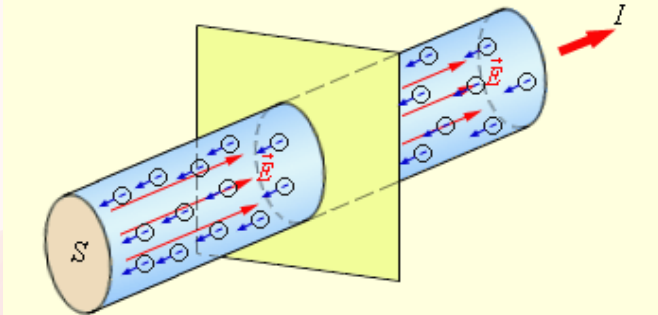
Поняття про електропровідність.

Провідники першого та другого роду

Здатність середовища проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля, тобто забезпечувати спрямований рух заряджених частинок, називається **електропровідністю**.

Залежно від природи носіїв електричного струму, розрізняють дві форми провідності: **електронну** та **іонну**.

Відповідно, провідники електричного струму поділяють на **електронні – провідники I роду**, в яких електричний струм зумовлений спрямованим рухом електронів, та **іонні – провідники II роду**, в яких носіями струму є іони.



Електронну провідність мають, наприклад, метали у твердому та розплавленому стані. До іонних провідників належать розчини електролітів, розплави іонних кристалів.

Провідники першого і другого роду

Різні речовини мають різні електричні властивості, але за електропровідністю їх можна поділити на 3 основні групи:

Електричні властивості речовин

Провідники

Добре проводять електричний струм

До них відносяться метали, електроліти, плазма ...

Найбільш використовують провідники – **Au, Ag, Cu, Al, Fe ...**

Напівпровідники

Займають за провідністю **проміжне положення** між провідниками і діелектриками
Si, Ge, Se, In, As

Діелектрики

Практично не проводять електричний струм

До них відносяться пластмаси, гума, скло, фарфор, сухе дерево, папір ...

Поняття про провідники, напівпровідники та діелектрики

Провідники (метали, ґрунт, графіт, розчини солей, лугів і кислот, тіло людини і тварин).

Діелектрики (порцеляна, ебоніт, скло, кераміка, янтар, газы, дистильована вода, пластмаси).

Напівпровідники – речовини, провідність яких залежить від зовнішніх умов (температури, освітленості, наявності домішок). До напівпровідників належить багато простих речовин хімічних елементів (германій, кремній, селен, телур, арсен та ін.), величезна кількість сплавів і хімічних сполук (арсенід галію та ін.).



Електричний струм у металах

У будь-якому металі частина електронів покидає свої місця в атомі, у результаті чого атом перетворюється на позитивний іон. Позитивні іони та нейтральні атоми в металах розміщуються у строгому порядку, утворюючи **кристалічні ґратки**.

За відсутності електричного поля вільні електрони всередині металевого провідника рухаються хаотично у вигляді «електронного газу». Негативний заряд усіх вільних електронів за абсолютним значенням дорівнює позитивному заряду всіх іонів кристалічних ґраток. Тому за звичайних умов металевий провідник електрично нейтральний. За відсутності у провіднику електричного поля електрони рухаються хаотично, подібно до того, як рухаються молекули газів або рідин. За наявності у провіднику електричного поля електрони, зберігаючи свій хаотичний рух, починають зміщуватися в напрямку позитивного полюса джерела. Разом із безладним рухом електронів виникає і їх упорядкований рух.

Найважливішою фізичною характеристикою металічного стану є електрична провідність, що зумовлена наявністю рухливих електронів у кристалічній ґратці. За звичайних умов найкращу електропровідність має срібло, на другому місці – мідь, далі – алюміній.

Основи теорії електронної провідності металів

У 1900 р. німецький фізик П. Друде створив *теорію електропровідності металів*, основні положення якої є такими:

- вільні електрони в металі поводять себе, як молекули ідеального газу; «електронний газ» підлягає законам ідеального газу;
- рух вільних електронів у металі підлягає законам класичної механіки Ньютона;
- вільні електрони в процесі їх хаотичного руху взаємодіють не між собою, а з іонами кристалічної ґратки;
- при зіткненні з іонами кристалічної ґратки електрони передають іонам усю свою кінетичну енергію.



*Пауль Друде
(1863-1906 рр.)
німецький фізик*

Фізичні властивості металів

Блиск

Твердість

Пластичність

Ковкість

Густина

Температура плавлення

Тепло- та електропровідність



Метали – провідники електричного струму

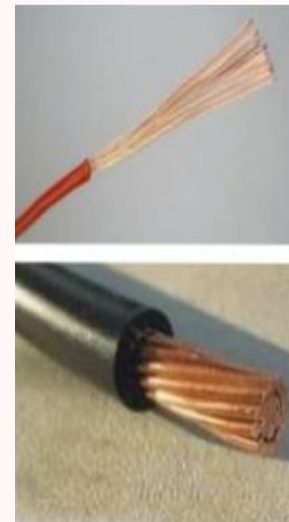
**Метали високої
електро-
провідності:**

мідь, алюміній,
натрій металевий,
срібло, золото,
платина, залізо

Мідь

метал жовто-червоного кольору

Чиста мідь за електричною провідністю займає наступне місце після срібла, яке має із усіх відомих провідників найвищу електропровідність



Метали – провідники електричного струму

Алюміній

Гарна електрична провідність забезпечує широке застосування алюмінію в електротехніці

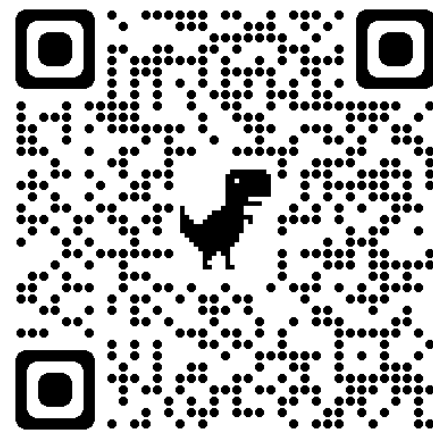
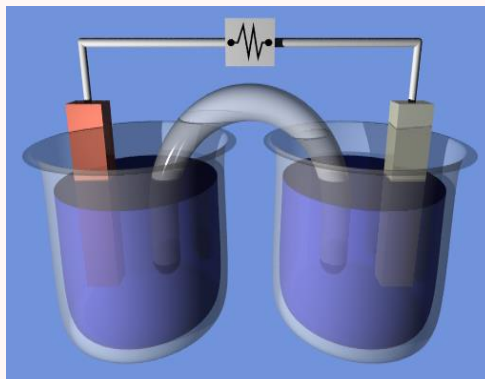
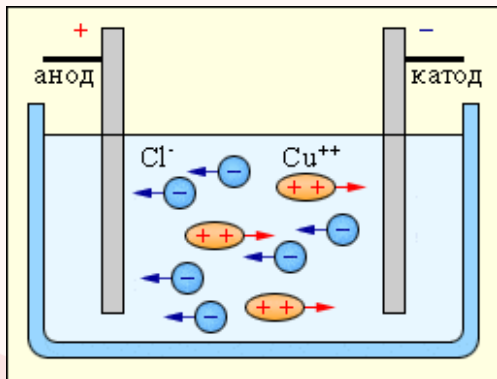


Сплави міді з оловом, кремнієм, фосфором, берилієм, хромом, магнієм, кадмієм називають **бронзою**



Електричний струм в електролітах

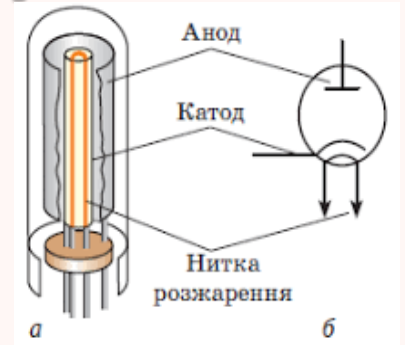
Більшість рідин не мають вільних носіїв заряду і є діелектриками. Виняток становлять електроліти, наприклад розчини солей у воді. В електролітах частина нейтральних молекул дисоціює, утворюючи негативно і позитивно заряджені іони. Електропровідність електролітів зумовлена рухом цих іонів.



Електричний струм у вакуумі

У вакуумі відсутні електричні заряди, тож його провідність є нескінченно малою. Проте, якщо інжектувати електрони у вакуум, то він стає гарним провідником. Це явище використовують у вакуумних лампах. Електрони у них інжектуються у вакуум із нагрітого катода завдяки явищу термоелектронної емісії. Провідність вакууму обмежена утворенням області просторового заряду — негативно зарядженої електронної хмари між катодом і анодом, яка чинить перепони вильоту електронів з поверхні катода.

Інжектування – процес безперервного змішування двох потоків речовин і передачі енергії.

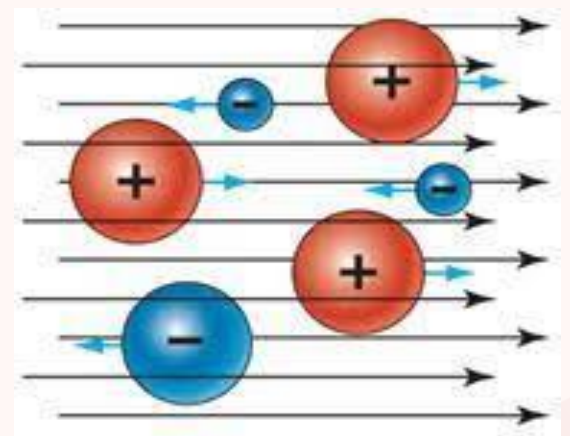


Вакуумний діод:
а – будова;
б – позначення на схемі



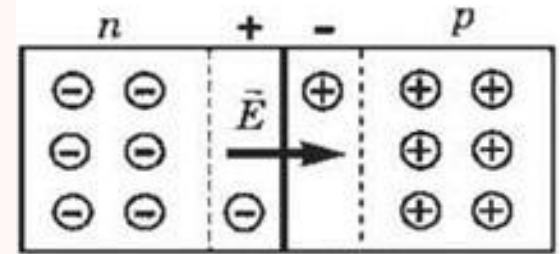
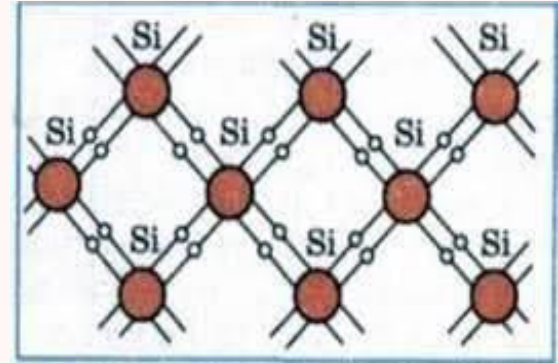
Електричний струм у газах

Як й у вакуумі, у газах зазвичай немає вільних носіїв заряду. Їх можна інжектувати з катода. Проте, при своєму русі до анода інжектовані у газ електрони зазнають зіткнень із атомами газу й розсіюються. З одного боку, це зменшує провідність, але з іншого, електрони, розігнані електричним полем до високих швидкостей, можуть іонізувати атоми газу, вибиваючи з них інші електрони й створюючи позитивні іони. Нові електрони та іони рухаються до аноду чи катода, відповідно, збільшуючи електричну провідність.



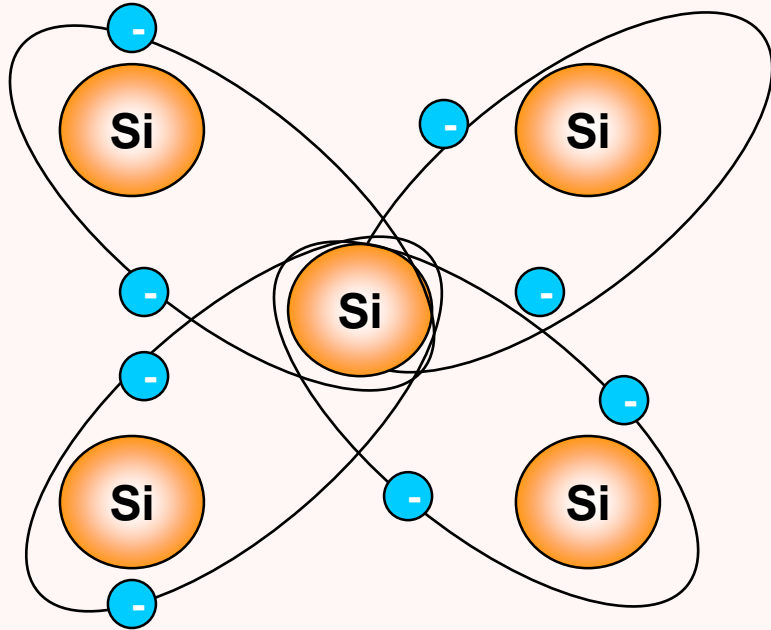
Електричний струм у напівпровідниках

Напівпровідники зазвичай мають невелику концентрацію вільних носіїв заряду, електронів та дірок, яка залежить від ширини забороненої зони та температури. При збільшенні температури концентрація вільних електронів та дірок дуже швидко зростає. Ефект цього зростання набагато перевищує ефект від збільшення частоти актів розсіяння, тож провідність власних напівпровідників різко збільшується за високих температур.



- ⊖ – вільний електрон,
- ⊕ – дірка

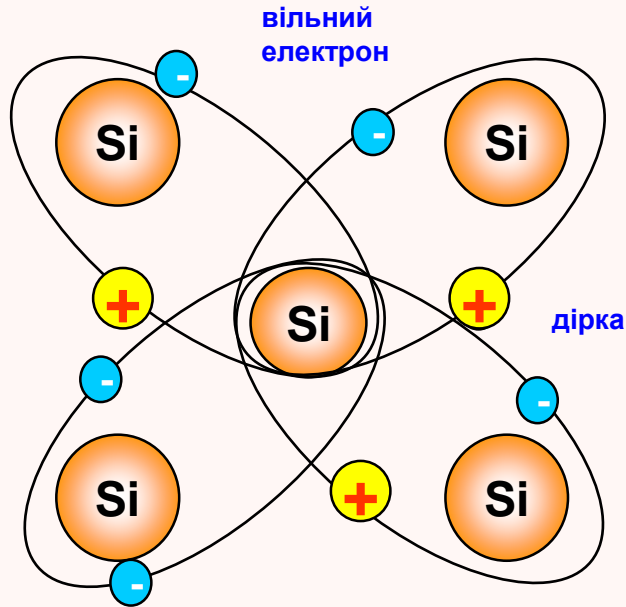
Електропровідність напівпровідників на основі кремнію



Кремній – це чотиривалентний хімічний елемент. Кожен атом має на зовнішньому електронному шарі по чотири електрони, які використовуються для утворення ковалентних зв'язків з чотирма сусідніми атомами.

За звичайних умов (невисоких температур) у напівпровідниках вільні заряджені частинки відсутні, тому напівпровідник не проводить електричний струм.

Електропровідність напівпровідників на основі кремнію



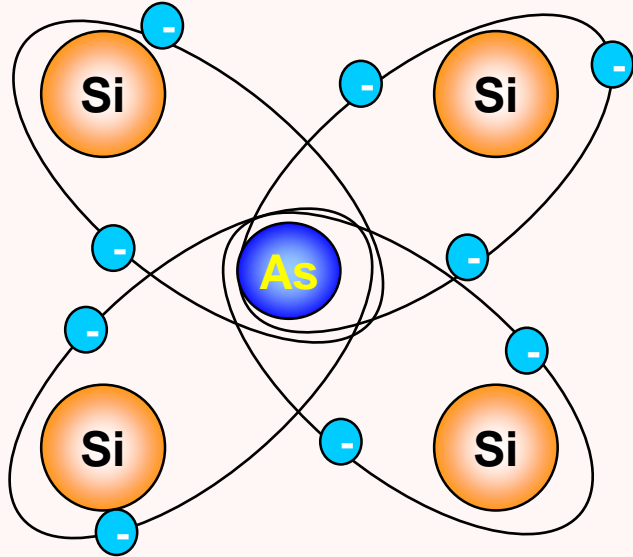
При збільшенні температури енергія електронів збільшується й деякі з них покидають зв'язки, стають **вільними електронами**. На їх місці залишаються некомпенсовані електричні заряди (віртуальні заряджені частинки), що називаються **дірками**.

Під дією електричного поля електрони і дірки починають упорядкований (зустрічний) рух, утворюючи електричний струм.

Таким чином, електричний струм у напівпровідниках являє собою упорядкований рух вільних електронів і позитивних віртуальних частинок – дірок. При збільшенні температури росте число вільних носіїв заряду, провідність напівпровідників зростає, а опір, відповідно, зменшується.

Легуючі домішки

Власна провідність напівпровідників є недостатньою для їх технічного застосування, тому для збільшення провідності в чисті напівпровідники вносять домішки (легують), які бувають **донорного** та **акцепторного характеру**.



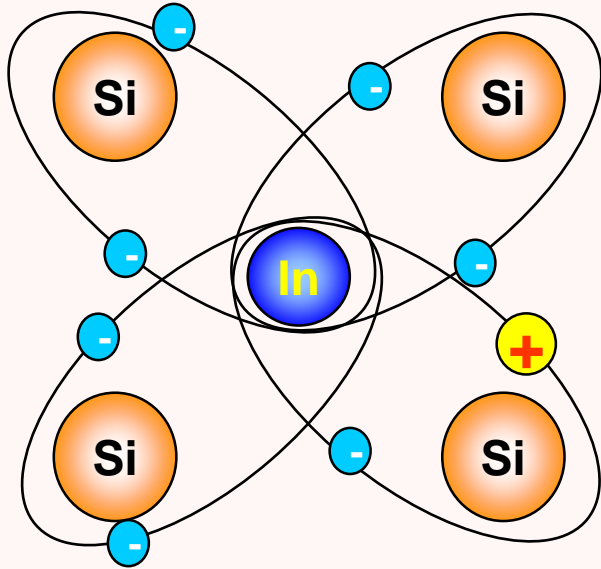
Донорні домішки

При легуванні чотиривалентного кремнію п'ятивалентним миш'яком, один з п'яти електронів миш'яку стає вільним. Таким чином, змінюючи концентрацію миш'яку, можна у широких межах змінювати провідність кремнію.

Такий напівпровідник називається напівпровідником **n-типу**, **основними носіями** заряду при цьому є **електрони**, а домішку миш'яку, що дає вільні електрони, називають **донорною**.

Легуючі домішки

Акцепторні домішки

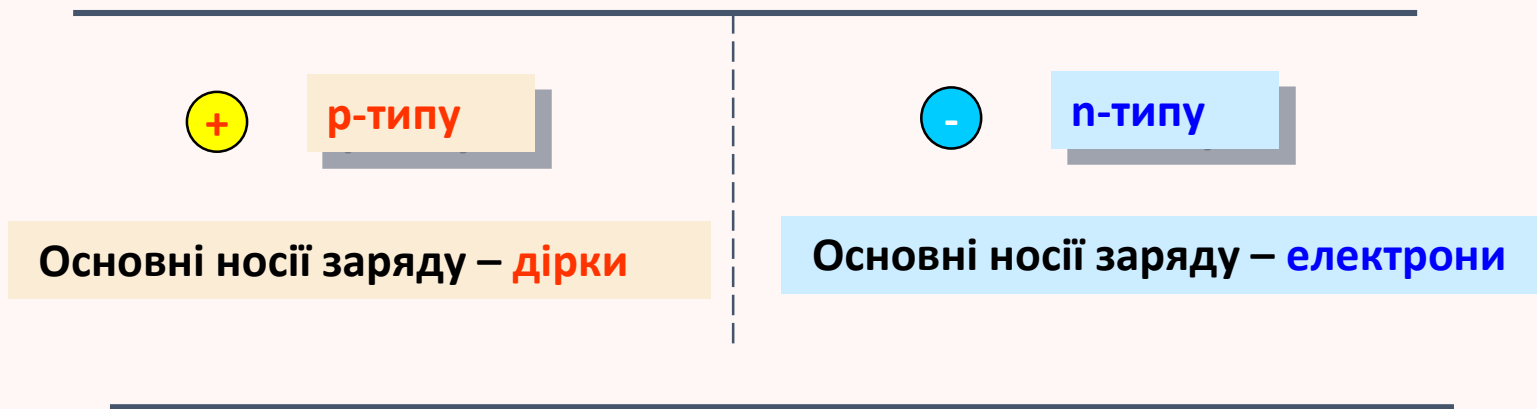


Якщо кремній легувати трьохвалентним індієм, то для утворення зв'язків з кремнієм у індію не вистачає одного електрона, тобто утворюється дірка. Змінюючи концентрацію індію, можна у широких межах змінювати провідність кремнію, створюючи напівпровідник із заданими електричними властивостями.

Такий напівпровідник називається напівпровідником **p-типу**, основними носіями заряду при цьому є **дірки**, а домішку індію, що дає дірки, називають **акцепторною**.

Напівпровідники р- і n-типу

Отже, існує два типи напівпровідників, що мають практичне застосування:



Крім основних носіїв у напівпровіднику існує дуже мала кількість неосновних носіїв заряду (у напівпровіднику р-типу – це електрони, а у напівпровіднику n-типу – це дірки), кількість яких зростає при збільшенні температури.

Умови виникнення електропровідності

Електропровідність виникає:

- У **вакуумі** відсутні електричні заряди, тож його провідність є нескінченно малою. Проте, якщо інjektувати електрони у вакуум, то він стає гарним провідником. Це явище використовується у вакуумних лампах.
- У **металах** є вільні носії зарядів — електрони. Зонна структура металів характеризується наполовину заповненою валентною зоною. Проте, лише електрони із енергіями, близькими до рівня хімічного потенціалу, можуть прискорюватися електричним полем.
- У **газах** зазвичай немає вільних носіїв заряду. Їх можна інjektувати з катода. Проте, при своєму русі до анода інjektовані у газ електрони зазнають зіткнень із атомами газу й розсіюються. З одного боку, це зменшує провідність, але з іншого, електрони, розігнані електричним полем до високих швидкостей, можуть іонізувати атоми газу, вибиваючи з них інші електрони й створюючи позитивні іони.

Природа електропровідності

- Електропровідність зумовлена переважним рухом заряджених часток, носіїв заряду, у напрямку електричного поля. Носіями заряду можуть бути електрони, дірки або іони. Для забезпечення провідності носії заряду повинні бути вільними.
- Під дією цієї сили носій заряду прискорюється й набуває додаткової енергії. Проте, це прискорення не є безмежним. На заваді йому стають зіткнення із іншими носіями заряду, іонами чи нейтральними атомами. Під час таких зіткнень енергія електрона розсіюється й перетворюється на теплоту. Проходження струму через речовину завжди супроводжується виділенням теплоти. Величина електропровідності залежить, таким чином, не лише від концентрації вільних носіїв заряду та напруженості поля, а й від частоти зіткнень носіїв заряду, яка описується довжиною вільного пробігу.

Електропровідність

Мірою електропровідності є кількість електрики (у Кл), яка за одиницю часу проходить крізь електроліт. Таким чином, для розчинів електролітів справедливим є співвідношення:

$$I = L \cdot E, \quad (1)$$

де I – сила електричного струму; E – електрорушійна сила (ЕРС); L – електропровідність електроліту. За законом Ома, сила електричного струму (I) прямо пропорційна електрорушійній силі (E) та обернено пропорційна електричному опору (R):

$$I = E / R. \quad (2)$$

Підставивши значення I із рівняння (1) у рівняння (2), отримаємо:

$$I = L \cdot E = E / R, \quad (3)$$

звідки:
$$L = 1 / R. \quad (4)$$

Отже, електропровідність розчину можна визначити як величину, обернену його електричному опору. Одиниця електропровідності (Ом^{-1}) називається Сіменсом (См), на ім'я німецького фізика В. Сіменса. Отже, 1 См дорівнює електричній провідності провідника, що має електричний опір 1 Ом.

Найбільшу електропровідність мають провідники I роду (10^8 См), малу – провідники II роду (10^{-5} – 10^{-4} См), незначну – діелектрики (10^{-14} – 10^{-16} См).

Питома електропровідність

Електропровідність розчинів електролітів залежить від природи електроліту та розчинника, а також концентрації, температури та деяких інших факторів. Розрізняють **питому** та **еквівалентну електропровідність**.

За законом Ома, опір R є прямо пропорційним довжині провідника l , обернено пропорційним площі перерізу S і залежить від матеріалу, з якого він виготовлений:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}, \quad (5)$$

де ρ – питомий опір, тобто опір провідника довжиною 1 м і площиною перерізу 1 м², який за умов постійності температури залежить виключно від якості матеріалу. Одиниця вимірювання питомого опору – Ом · м. Значення питомого опору зазвичай наведені за однакової температури, оскільки електричний опір провідників залежить від останньої. Ця залежність для металів та електролітів є взаємно протилежною: опір металів з підвищенням температури збільшується, а опір розчинів електролітів, навпаки, зменшується (приблизно на 1,0–2,5% на кожний градус).

Питома електропровідність

Підставивши значення R із попередніх рівнянь, отримаємо:

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}. \quad (6)$$

Величина, зворотна питомому опору, називається **питомою електропровідністю** і позначається грецькою буквою κ (каппа). Отже, якщо $1/\rho = \kappa$, то формула (6) набуває такого вигляду:

$$L = \kappa \cdot \frac{S}{l}. \quad (7)$$

Електропровідність провідника є прямо пропорційною питомій електропровідності та площині його перерізу і обернено пропорційною довжині.

Пристаюючи поняття питомої електропровідності до розчинів електролітів, можна сформулювати його так: **питома електропровідність** – це електропровідність 1 м^3 розчину електроліту, який заповнює простір між плоскими електродами однакової, дуже великої площі, які знаходяться на відстані 1 м . Одиниця вимірювання питомої електропровідності – $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ або $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Електропровідність розчинів

Електропровідність розчинів залежить, з одного боку, від концентрації іонів, а з іншого – від швидкості їх руху. Оскільки переносниками електричних зарядів у розчинах є іони, то питома електропровідність розчинів електролітів буде тим більшою, чим більшою є концентрація цих іонів. Зі зростанням концентрації електроліту питома електропровідність розчину спочатку зростає майже лінійно (рис. 1), досягаючи свого максимального значення.

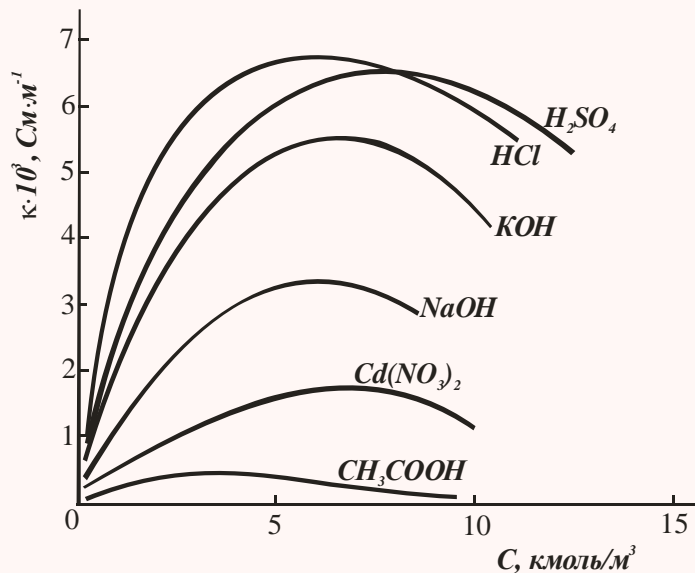


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності розчинів від їх концентрації

Еквівалентна електропровідність

За умов достатньо високих концентрацій, які досягаються у випадках добре розчинних сильних електролітів, спостерігається протилежна залежність, тобто питома електропровідність із подальшим збільшенням концентрації починає спадати. Це пояснюється тим, що за високих концентрацій сильно зростають взаємодії між іонами та сили, що гальмують їх рух в електричному полі. Цьому також сприяє збільшення в'язкості середовища. У випадку слабких електролітів (наприклад, CH_3COOH) концентрація іонів у розчині є незначною, а його електропровідність у цілому залишається низькою. За малих концентрацій, коли ступінь дисоціації слабого електроліту є достатньо високим, зі зростанням концентрації розчину спостерігається деяке збільшення κ . Проте, подальше зростання концентрації електроліту настільки зменшує ступінь його дисоціації, що це призводить до зниження концентрації іонів та зменшення питомої електропровідності.

Еквівалентна електропровідність

Кількість електричного струму, що переноситься в розчині електроліту, залежить не лише від числа іонів у одиниці об'єму, але й від швидкості їх руху. Електропровідність розчинів залежить також і від заряду іонів: чим він більший, тим більшу кількість електрики переносить іон від одного електрода до іншого. Так, кожний двозарядний аніон віддає аноду два електрони, а однозарядний – лише один. Як бачимо, питома електропровідність є функцією багатьох чинників. Проте, визначивши цю величину експериментально, ми не маємо можливості зробити певні висновки про фізико-хімічні властивості даного розчину електроліту. Тому для зручності урахування впливу концентрації на провідність електролітів Е.Х. Ленц увів поняття про **еквівалентну електропровідність**. Вона пов'язана не з певним об'ємом розчину електроліту, а з певною кількістю останнього.



*Генріх Фрідріх
Еміль Ленц
(1804-1865 рр.)
фізик
балтійсько-
німецького
походження*

Еквівалентна електропровідність

Електропровідність стовпа розчину, що містить 1 кмоль-екв електроліту, розміщеного між двома електродами, які знаходяться один від одного на відстані 1 м, називається **еквівалентною електропровідністю**. Позначають еквівалентну електропровідність літерою λ (лямбда):

$$\lambda = \kappa \cdot V. \quad (8)$$

Величина, яку ще називають **розбавленням**, є оберненою до концентрації $V = 1/C$, а отже, попереднє рівняння можна записати у вигляді:

$$\lambda = \kappa / C. \quad (9)$$

Розмірність еквівалентної електропровідності – $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$. Еквівалентна електропровідність розчинів електролітів є зручною для використання, оскільки це провідність однакової кількості речовини, а її зміни при розбавленні пов'язані лише зі зміною стану електроліту.

Еквівалентна електропровідність

Зі зменшенням концентрації розчину (тобто зі збільшенням його розбавлення) еквівалентна електропровідність зростає, прямує до певного граничного значення. Розбавлення, за якого еквівалентна електропровідність досягає свого граничного значення, є нескінченно великим ($V \rightarrow \infty$), тому це граничне значення ще називають **еквівалентною електропровідністю за нескінченного розбавлення** і позначають як λ_{∞} .

Еквівалентна електропровідність розчинів сильних електролітів є великою навіть за умов малих розбавлень, коли концентрація електроліту залишається достатньо високою. Електропровідність розчинів сильних електролітів швидко збільшується із розбавленням та зрештою досягає своїх граничних значень.

Рівняння Арреніуса

У свій час С. Арреніус вивів формулу для електропровідності розчинів, на якій базується багато теоретичних розрахунків. Цю формулу було складено на прикладі бінарного електроліту, що містить два однозарядні іони – K^+A^- . Нехай концентрація розчину цього електроліту становить C кмоль-екв/м³, ступінь дисоціації електроліту дорівнює α , а швидкість руху катіонів та аніонів (у м/с) відповідно дорівнює U_K та U_a , тоді:

$$\kappa = \alpha \cdot C \cdot F \cdot (U_K + U_a). \quad (10)$$

Враховуючи, що $\lambda = \kappa / C$, дістанемо:

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot (U_K + U_a), \quad (11)$$

де λ – еквівалентна електропровідність; F – стала Фарадея, що становить 96500 Кл/моль; U_K та U_a – швидкості руху катіонів та аніонів при градієнті напруги в 1 В/см. Останній вираз (11) відомий під назвою **рівняння Арреніуса**, що пов'язує еквівалентну електропровідність зі ступенем дисоціації електроліту. Згідно з рівнянням Арреніуса, еквівалентна електропровідність розчину слабкого електроліту є пропорційною добутку ступеня його електролітичної дисоціації на суму абсолютних швидкостей руху його катіонів та аніонів. Число Фарадея у даному випадку є коефіцієнтом пропорційності.

Рухливість іонів. Закон Кольрауша

Спираючись на експериментальні дані, Ф. Кольрауш дійшов висновку, що в розбавлених розчинах кожний іон зумовлює свою певну частку еквівалентної електропровідності, а отже еквівалентна електропровідність є адитивною властивістю електроліту, тобто сумою двох незалежних величин, а саме сумою електропровідностей катіона та аніона:

$$\lambda_{\infty} = l_{\kappa} + l_{a} \quad (12)$$

де l_{κ} та l_{a} – електропровідності катіона та аніона, які дістали назву **рухливостей**. Отже, закон незалежності руху іонів (**закон Кольрауша**) формулюється таким чином: *еквівалентна електропровідність розчину електроліту за умов нескінченного розбавлення (λ_{∞}) дорівнює сумі рухливостей катіонів та аніонів цього електроліту.*

Фрідріх Вільгельм Георг Кольрауш
(1840-1910 рр.)
німецький фізик і фізико-хімік,
дослідник в області фізико-хімії
електролітів та електропровідності



Рухливість іонів

Рухливість іонів є добутком їх абсолютної швидкості руху на сталу Фарадея:

$$I_k = F \cdot U_k \quad \text{та} \quad I_a = F \cdot U_a.$$

Таблиця 1. Рухливість деяких катіонів (I_k) та аніонів (I_a) у водному розчині при 18 °C

Катіон	$I_k, \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$	Аніон	$I_a, \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$
H_3O^+	31,5	OH^-	17,10
Li^+	3,28	Cl^-	6,55
Na^+	4,28	Br^-	6,80
K^+	6,39	F^-	4,66
NH_4^+	6,39	IO_3^-	3,39
Ag^+	5,43	NO_3^-	6,20
Ca^{2+}	5,10	CH_3COO^-	3,50
Mg^{2+}	4,50	SO_4^{2-}	6,84
Fe^{2+}	4,30	CO_3^{2-}	6,00
Fe^{3+}	4,60	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	7,20

Користуючись цими даними, можна розрахувати еквівалентну електропровідність електролітів за умов нескінченного розбавлення. Наприклад, λ_∞ для натрій ацетату буде дорівнювати:

$$\lambda_\infty = I_{\text{Na}^+} + I_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,28 + 3,50 = 7,78 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Рівняння Арреніуса

З підвищенням температури рухливість іонів зростає; саме цим і пояснюється зростання електропровідності розчинів електролітів при підвищенні температури. Враховуючи той факт, що добуток числа Фарадея на абсолютну швидкість руху іонів є їх рухливістю, рівняння Арреніуса можна записати у вигляді:

$$\lambda = \alpha \cdot (I_k + I_a). \quad (13)$$

Підставивши у рівняння (13) значення $(I_k + I_a)$ із рівняння Кольрауша, отримаємо:

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_{\infty}, \quad (14)$$

звідки:

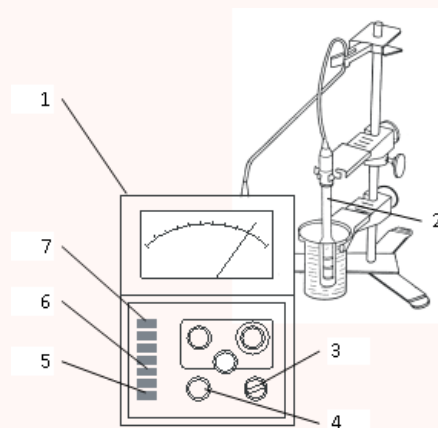
$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (15)$$

Таким чином, ступінь електролітичної дисоціації слабкого електроліту за умов даного розбавлення дорівнює відношенню еквівалентної електропровідності при цьому розбавленні до граничної еквівалентної електропровідності за умов нескінченного розбавлення розчину. Співвідношення (15), яке називають рівнянням Арреніуса, часто застосовується на практиці для визначення ступеня дисоціації електроліту. При цьому величину λ обчислюють за значенням питомої електропровідності, знайденим дослідним шляхом, а λ_{∞} розраховують, користуючись довідниковими даними про рухливість відповідних іонів.

Метод кондуктометричного титрування

Електропровідність розчинів вимірюють за допомогою спеціальних приладів – **кондуктометрів** (від англ. *conductivity* – електропровідність та гр. *metreō* – вимірюю). Кондуктометричний метод аналізу широко застосовують у сільськогосподарській практиці для контролю якості продуктів під час їх зберігання. Наприклад, різний електричний опір (або електропровідність) живих та відмерлих тканин рослини дозволяє швидко та об'єктивно оцінювати на початку весни загибель озимих. Вимірювання електропровідності яблук, яка збільшується із підвищенням терміну їх зберігання, дає змогу визначити той момент, коли потрібно припинити зберігання, щоб уникнути псування плодів тощо.

Рис. 2. Кондуктометр ОК-104



Застосування кондуктометрії в агрономії

На принципі вимірювання провідності розчинів заснована будова різних **вологомірів**. Зокрема, у практиці аграрного виробництва широко застосовують пристрої для визначення вологості зерна. Для цього певний об'єм проби зерна в подрібненому стані розміщують у спеціальній посудині між двома електродами та за допомогою мосту опору вимірюють електричний опір цієї проби. При цьому, чим більшою є вологість проби, тим більша її електропровідність та відповідно менший опір. Шкалу пристрою градуюють у масових частках (%) вологи.



Для універсальності прилад комплектується кількома змінними шкалами, при побудові яких для кожного виду зерна (жито, пшениця, кукурудза, овес, ячмінь) знімається своя калібрувальна залежність: “вологміст зерна – електропровідність”. Метод є зручним, швидким та точним. Так само, вимірюючи електропровідність ґрунтів спеціальним датчиком, який занурюють у ґрунт на певну глибину, можна судити про вміст вологи у ньому, оскільки чим ґрунт є більш вологим, тим більша його електропровідність. Недоліком цього методу є те, що він непридатний для застосування на засолених ґрунтах, оскільки розчини солей збільшують електропровідність ґрунтового розчину.

Застосування кондуктометрії в агрономії

Спираючись на теоретичні уявлення про те, що питома електропровідність розчину є пропорційною до його концентрації, можна судити про кількість електроліту в розчині за величиною його питомої електропровідності. Це міркування лежить в основі польового методу визначення ступеня засолювання ґрунтів.



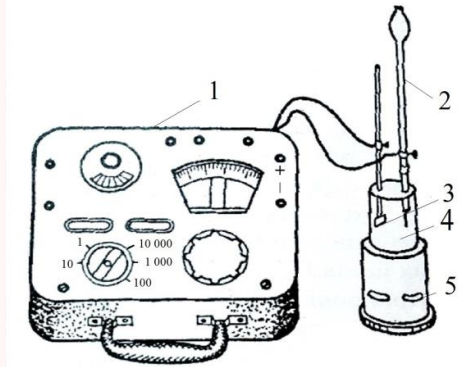
Особливо важливим є відстеження динаміки солевмісту (тобто переміщення солей з одного ґрунтового горизонту в інший) на зрошуваних землях для захисту їх від вторинного засолювання. Метод є швидким, надійним та точним. Його сутність зводиться до визначення питомої електропровідності водної витяжки, одержаної із певної кількості ґрунту. Вимірювання електропровідності є зручним методом контролю очищення ґрунтів від електролітів при лабораторних дослідженнях. За допомогою кондуктометрії можна визначати ряд фізико-хімічних характеристик електролітів, наприклад ступінь та константу дисоціації слабких електролітів, коефіцієнт електропровідності сильних електролітів тощо.

Метод кондуктометричного титрування

Велике практичне значення має **кондуктометричне титрування** – метод визначення точки еквівалентності за зміною електропровідності розчинів. Метод базується на наявності в розчинах електролітів високорухливих іонів Гідрогену H^+ та гідроксилу OH^- , що зумовлюють високу електропровідність. Цей метод використовується у тих випадках, коли досліджуваний розчин є забарвленим чи каламутним, і звичайне титрування не дає об'єктивних результатів. У досліджуваний розчин додається відповідна кількість кислоти чи лугу до моменту нейтралізації, коли утворюються молекули малодисоційованої сполуки – води.

Метод кондуктометричного титрування активно застосовують для аналізу кислот, лугів та деяких солей, у хімічному аналізі кормів та продуктів харчування для визначення в них вітамінів та мікроелементів, для визначення активності ферментів у субстратах тощо.

Рис. 3. Пристрій для кондуктометричного титрування



Застосування методу кондуктометрії

1. Визначення констант дисоціації слабких електролітів, розчинності важкорозчинних сполук

В основі визначення константи дисоціації слабого електроліту лежить вимірювання питомої електропровідності розчину, за якою обчислюють еквівалентну електропровідність:

$$\lambda = \kappa \cdot 1000 / C_H, \quad (16)$$

а потім визначають ступінь дисоціації за співвідношенням:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}. \quad (17)$$

Далі за законом розбавлення Оствальда обчислюють константу дисоціації:

$$K = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (18)$$

Для досягнення високої точності визначень доводиться застосовувати спеціально очищену воду, ретельно визначати концентрацію електроліту в розчині та стабілізувати температуру за допомогою термостата. Розчинність важкорозчинних сполук визначають, беручи до уваги той факт, що за таких малих концентрацій, які утворюють ці речовини у розчині, можна вважати, що ступінь їх дисоціації дорівнює одиниці, й тоді:

$$\lambda = \lambda_\infty \text{ та } C = \kappa / \lambda_\infty. \quad (19)$$

Застосування методу кондуктометрії

2. Визначення вологості. Існують датчики вологості зерна, градуйовані в одиницях вологості. Важливо, що їх калібрують для кожного сорту зерна, тому що електропровідність є чутливою до цього. Вологість ґрунтів часто визначають методом гіпсових блоків – у гіпсовий блок запресовують пару електродів, і такий датчик закопують у ґрунт. Вологість гіпсу, а значить, і його електропровідність залежать від вологості оточуючого його ґрунту. Метод легко автоматизується та має широке практичне використання на зрошуваних землях.

3. Контроль засоленості ґрунтів. Застосування кондуктометрії для визначення засоленості ґрунтів є ускладненим через залежність електропровідності від цілого ряду факторів, а не лише від загального вмісту солей. Є можливість використовувати цей метод для контролю засоленості за електропровідністю водної витяжки з ґрунту, проте його обов'язково слід калібрувати з урахуванням особливостей ґрунтів даної місцевості або навіть певної ділянки поля.

Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Питома електропровідність 4%-ної сульфатної кислоти H_2SO_4 дорівнює $\kappa = 0,168 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, густина розчину – $\rho = 1,026 \text{ г/см}^3$. Визначити еквівалентну електропровідність розчину (λ).

Дано:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4\%$$

$$\kappa = 0,168 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$$

$$\rho = 1,026 \text{ г/см}^3$$

λ - ?

Розв'язання.

Перераховуємо масову частку H_2SO_4 на концентрацію у молярних масах еквіваленту. Для цього приймемо об'єм розчину за 100 мл (0,1 л), тоді маса розчину дорівнюватиме: $m_{\text{р-ну}} = V \cdot \rho = 100 \cdot 1,026 = 102,6 \text{ г}$, а маса розчиненої речовини у ньому: $m_{\text{р.р.}} = C(\%) \cdot m_{\text{р-ну}} / 100\% = 4 \cdot 102,6 / 100 = 4,104 \text{ г}$

Нормальна концентрація розчину дорівнює:

$$C_{\text{н}} = m_{\text{р.р.}} / E \cdot V = 4,104 / 49 \cdot 0,1 = 0,838 \text{ моль-екв/л}$$

$$E(\text{H}_2\text{SO}_4) = M/\text{основність} = 98/2 = 49.$$

Еквівалентну електропровідність розраховуємо за формулою:

$$\lambda = (1000 \cdot \kappa) / C_{\text{н}} = (1000 \cdot 0,168) / 0,838 = 200,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Приклади вирішення завдань

Приклад 2. У комірці для вимірювання електропровідності, заповненій 0,06 моль/дм³ розчином оцтової кислоти CH₃COOH, розташовані паралельні електроди площею 3 см² на відстані 2 см один від одного. При напрузі 10 В через розчин при T = 298 К йде струм силою 4,306 · 10⁻³ А. Розрахувати ступінь дисоціації, константу дисоціації і рН розчину, якщо при вказаній температурі рухливості іонів Н⁺ і CH₃COO⁻ дорівнюють відповідно 349,8 См · см² · моль⁻¹ та 40,9 См · см² · моль⁻¹.

Дано:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,06 \text{ моль/дм}^3$$

$$S = 3 \text{ см}^2$$

$$l = 2 \text{ см}$$

$$U = 10 \text{ В}$$

$$T = 298 \text{ К}$$

$$I = 4,306 \cdot 10^{-3} \text{ А}$$

$$\lambda(\text{H}^+) = 349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\alpha - ? K_d - ? \text{ рН} - ?$$

Розв'язання. Ступінь дисоціації оцтової кислоти розраховується за формулою: $\alpha = \lambda / \lambda_\infty$. Використовуючи параметри комірки, знайдемо питомий опір розчину за формулою:

$$\rho = (R \cdot S) / l = (U \cdot S) / l \cdot I = (10 \cdot 3) / (2 \cdot 4,306 \cdot 10^{-3}) = 3484 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1},$$

а потім і питому електропровідність: $\kappa = 1 / \rho = 1 / 3484 = 2,87 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Молярну електропровідність оцтової кислоти визначаємо за формулою:

$$\lambda = (\kappa \cdot 1000) / C = (2,87 \cdot 10^{-4} \cdot 1000) / 0,06 = 4,784 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ступінь дисоціації: $\alpha = \lambda / \lambda_\infty = 4,784 / (349,8 + 40,9) = 0,0122$.

Константа дисоціації розраховується за формулою:

$$K_d = C \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha) = 0,06 \cdot 0,0122^2 / (1 - 0,0122) = 9 \cdot 10^{-6}.$$

Концентрація іонів Гідрогену залежить від ступеня дисоціації:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C = 0,0122 \cdot 0,06 = 7,32 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

І, нарешті: $\text{рН} = -\lg [\text{H}^+]$; $\text{рН} = -\lg (7,32 \cdot 10^{-4}) = 3,14$.

Тестові завдання

1. Напрямленим рухом заряджених частинок називають:

- A** електричний струм **C** поляризацію
B електричний заряд **D** електричний розряд

2. В залежності від електричної провідності, усі речовини та матеріали поділяють на:

- A** провідники **C** діелектрики
B провідники, діелектрики, **D** напівпровідники
та напівпровідники

3. До діелектриків належить:

- A** метал **C** ґрунт
B скло **D** розчин солі

4. До провідників НЕ належать:

- A** розчини кислот **C** пластмаси
B розчини солей **D** метали

Інтерактивна вправа



Тестові завдання

5. До провідників належить:

- | | |
|---------------|-------------|
| A ебоніт | C пластмаса |
| B розчин солі | D скло |

6. До числа напівпровідників належить:

- | | |
|----------|-------------|
| A ебоніт | C кремній |
| B метал | D пластмаса |

7. Одиниця вимірювання питомої електропровідності розчину електроліту:

- | | |
|------|-----------------------------------------|
| A Кл | C $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ |
| B См | D В |

8. Еквівалентна електропровідність позначається як:

- | | |
|-----|-------------|
| A L | C æ |
| B V | D λ |

Тестові завдання

9. Еквівалентна електропровідність зі зменшенням концентрації розчину:

- A зростає, прямуючи до певного граничного значення
B зменшується
C не змінюється
D зростає

10. Питома електропровідність позначається як:

- A I
B κ
C R
D λ

11. Залежність еквівалентної електропровідності від рухливості іонів у розчині виражається законом:

- A Ома
B Фарадея
C Ньютона
D Кольрауша

Тестові завдання

12. Рухливість іонів із підвищенням температури:

- A не змінюється C зростає
B знижується D спочатку зростає, а потім, досягаючи певного значення, залишається незмінною

13. Еквівалентна електропровідність за умов нескінченного розбавлення (λ_{∞}) розчину натрій ацетату становить у $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$:

- A 4,28 C 12,06
B 3,5 D 7,78

14. Залежність $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{\lambda}{I_K + I_a}$ має назву рівняння:

- A Кольрауша C Арреніуса
B Оставальда D Вант-Гоффа

Тестові завдання

15. Електропровідність розчинів вимірюють за допомогою приладів:

- A** фотоколориметрів **C** поляриметрів
B кондуктометрів **D** рефрактометрів

16. Кондуктометричне титрування – це метод:

- A** визначення точки еквівалентності за зміною електропровідності розчинів
B визначення точки еквівалентності за зміною кольору індикатору
C визначення точки еквівалентності за зміною рН розчину
D визначення точки еквівалентності за зміною концентрації іонів H^+

Електрохімія



План

1. Основи електрохімії. Подвійний електричний шар
2. Електродні процеси. Електрод порівняння
3. Стандартний водневий електрод
4. Електродні потенціали
5. Електрохімічний ряд напруг металів. Положення, що витікають із електрохімічного ряду напруг металів
6. Рівняння Нернста. Приклади вирішення завдань
7. Гальванічний елемент Даніеля–Якобі. Електрорушійна сила
8. Класифікація електродів. рН-метри

План

9. Окисно-відновний потенціал ґрунтів
10. Електроліз розплавів і розчинів
11. Види анодів
12. Процеси, що перебігають на катоді та аноді
13. Перенапруга. Закони Фарадея
14. Вихід за струмом
15. Застосування електролізу
16. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Чигвінцева О.П., Токар А.В. (2019). Фізична хімія: курс лекцій. Дніпро: “Середняк Т.К.”. С. 127-143.
2. Черкасова Н.Г. (2013). Практикум з фізичної і колоїдної хімії: навч. пос. Дніпропетровськ: ІМА-прес. С. 95-108.
3. Яцимирський В.К. (2010). Фізична хімія: підруч.: Ірпінь: Перун. С. 117-118, 474-484.
4. Кононський О.І. (2009). Фізична і колоїдна хімія: підруч. [2-е вид., доп. і випр.]. К.: Центр учбової літератури. С. 117-118, 131-155.
5. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. (2008). Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. К.: Центр учбової літератури. С. 177-206.

Основи електрохімії

Окисно-відновні процеси, які перебігають у розчинах, відбуваються за безпосереднього перенесення електронів від відновника до окисника. Проте, якщо ці процеси просторово розділити, а електрони спрямувати по металевому провіднику, то в зовнішньому колі виникне електричний струм. При цьому енергія окисно-відновної реакції перетвориться на електричну енергію.

Електрохімічні процеси поділяють на два типи:

- процеси перетворення хімічної енергії на електричну (гальванічні та паливні елементи, процес розрядження акумулятора);
- процеси перетворення електричної енергії на хімічну (електроліз, процес зарядження акумулятора).

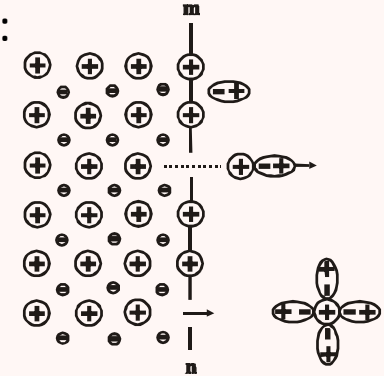
Система, яка складається з двох електродів та іонного провідника між ними, називається електрохімічною системою. Електроди, з'єднані між собою металевим провідником (**провідники I роду**, тобто електронні провідники), утворюють **зовнішнє коло** (ланцюг) електрохімічної системи, яке контактує із **внутрішнім колом** – іонним провідником (**провідники II роду** – розчини або розплави електролітів).

Основи електрохімії

Як відомо, метали складаються із позитивно заряджених іонів металу, що містяться у вузлах кристалічної ґратки, і відносно вільних електронів (“електронного газу”). Для того, щоб відірвати іон металу від його кристалу, навіть у вакуумі, слід витратити значну кількість енергії. Тому цей процес є малоімовірним. Імовірність відривання іону металу значно збільшується, якщо метал занурити у розчинник (воду) або розчин солі цього металу. Під дією полярних молекул води або іншого розчинника іони металу відриваються і переходять в розчин у вигляді гідратованих (сольватованих) іонів (рис. 1). Для водного розчину цей перехід можна виразити таким рівнянням:



Кількість іонів металу, які відриваються від його поверхні, буде залежати від здатності металу до окиснення, температури та концентрації розчину. Чим активнішим є метал, тим легше переходять його іони у розчин, а дуже активні метали, наприклад лужні та лужноземельні, навіть розкладаються водою, причому рівновага цього рівноважного процесу цілком зміщується праворуч.



**Рис. 1. Гідратація поверхнево розміщених катіонів металу у водному середовищі:
 mn – поверхня розділу “метал – рідка фаза”**

Основи електрохімії

Унаслідок переходу іонів металу в розчин його поверхня заряджається негативно, тому гідратовані іони утримуються біля поверхні зарядженої пластинки металу (рис. 2), утворюючи **подвійний електричний шар (ПЕШ)**.

Шар іонів, який безпосередньо прилягає до негативно зарядженої пластинки металу, називається **адсорбційним**. Далі від пластинки, де концентрація іонів поступово зменшується, але ще зберігається їх певна орієнтація відносно неї, утворюється **дифузний шар**. Отже, на межі поділу двох фаз “метал – розчин” виникає певна різниця потенціалів, яка називається **електродним потенціалом**.

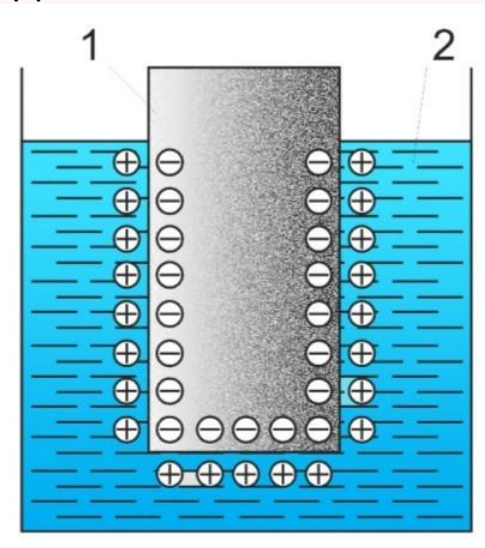
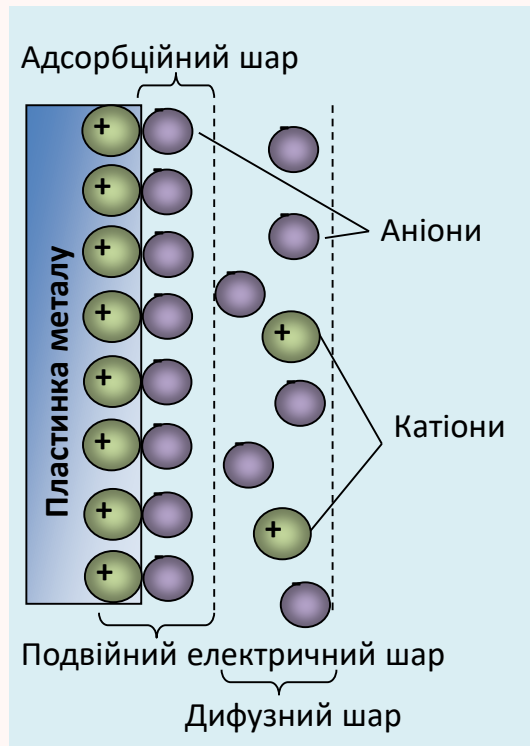
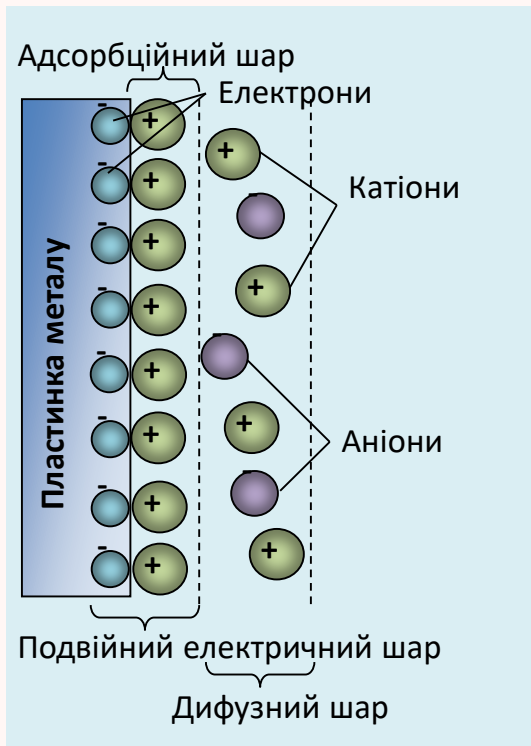


Рис. 2. Виникнення подвійного електричного шару на межі “метал (1) – вода (2)” (розчин солі металу)

Подвійний електричний шар

Подвійний електричний шар – це шар на межі розподілу «метал-розчин»

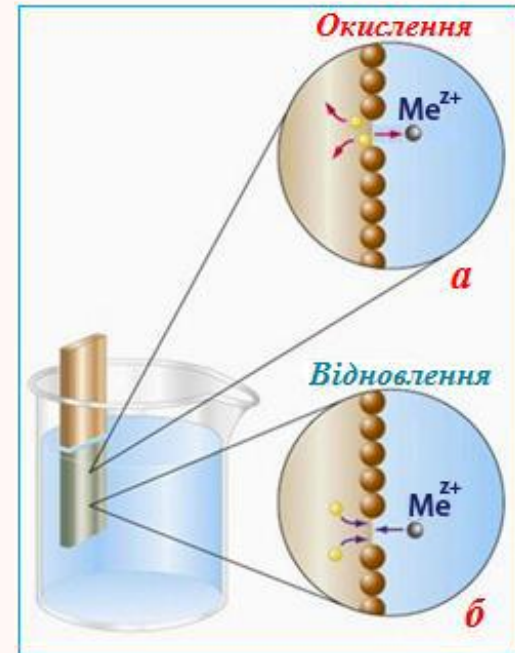


Між металом та розчином виникає електродний потенціал E (або ϕ)

Електродні процеси

Метали відрізняються один від одного можливістю надсилати іони у водне середовище, тому величини потенціалів будуть різними:

чим активніший метал, тим більше іонів він надсилає у навколишнє середовище, і тим більший негативний заряд буде виникати на пластинці цього металу.

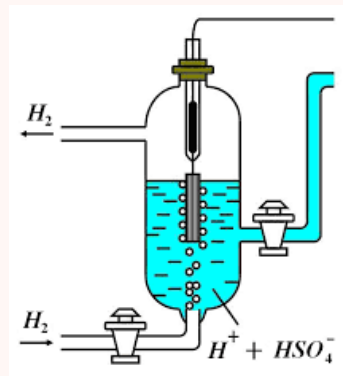


Взаємодія металу з розчином:
а) активний метал;
б) малоактивний метал

Електрод порівняння

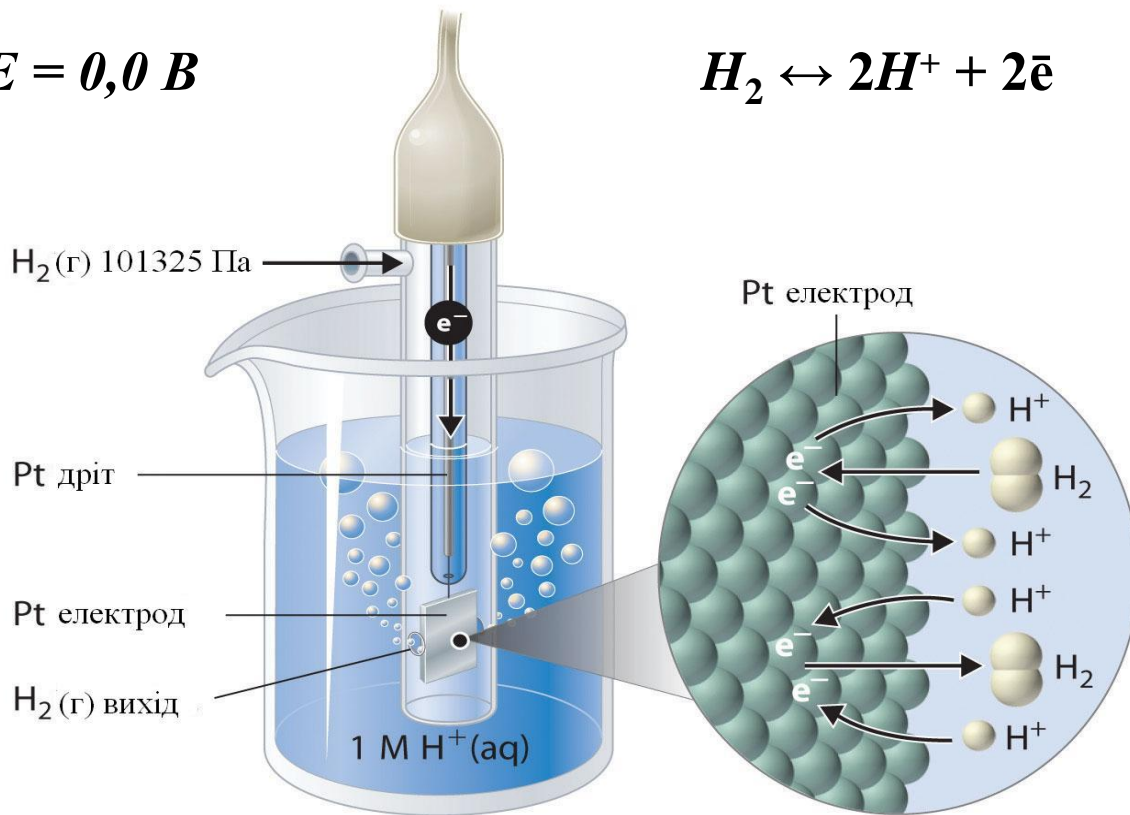
Абсолютні значення електродних потенціалів, які виникають на межі “метал – розчин солі металу”, експериментально визначити неможливо. Тому для порівняння хімічної активності металів їх електродні потенціали визначають відносно електродів, потенціали яких умовно приймають за нуль. Такі електроди називаються **електродами порівняння**. Наприклад, електродом порівняння може слугувати **стандартний водневий електрод**. Його конструкція є достатньо простою (рис. 3). Платинову пластинку (або дріт), вкриту шаром губчастої платини (платинової черні) для збільшення поверхні електрода та кращої адсорбції водню на ній, занурюють у 1М розчин сульфатної кислоти, крізь який під тиском 101,3 кПа пропускають газоподібний водень. Активність іонів H^+ у такому розчині дорівнюватиме одиниці.

Рис. 3. Конструкція стандартного водневого електрода:
1 – посудина; 2 – скляна трубка; 3 – мідний дріт; 4 – платиновий дріт; 5 – платинова пластинка; 6 – пухирці водню; 7 – розпилювальний пристрій; 8 – сифон для сполучення водневого електрода із іншим напівелементом; 9 – кран; 10 – гідравлічний затвор



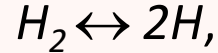
Стандартний водневий електрод

$$E = 0,0 \text{ В}$$

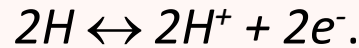


Основи електрохімії

Оскільки губчаста платина є каталізатором розпаду водню на атоми:



тоді на межі поділу “платина – розчин кислоти” встановлюється рівновага:



Цій рівновазі відповідає потенціал водневого електроду $H_2 / 2H^+$, величину якого за температури 298 К умовно приймають за нуль. Рискою позначають поверхню розділу (контакт) твердої та рідкої фаз. Для того, щоб кількісно охарактеризувати хімічну активність металів, потрібно знати їх електродні потенціали, виміряні за однакових (стандартних) умов. З цією метою складають гальванічний елемент із двох напівелементів: стандартного водневого електрода і будь-якого металічного електрода, тобто металевої пластинки, зануреної в 1 М розчин солі цього ж металу.

Основи електрохімії

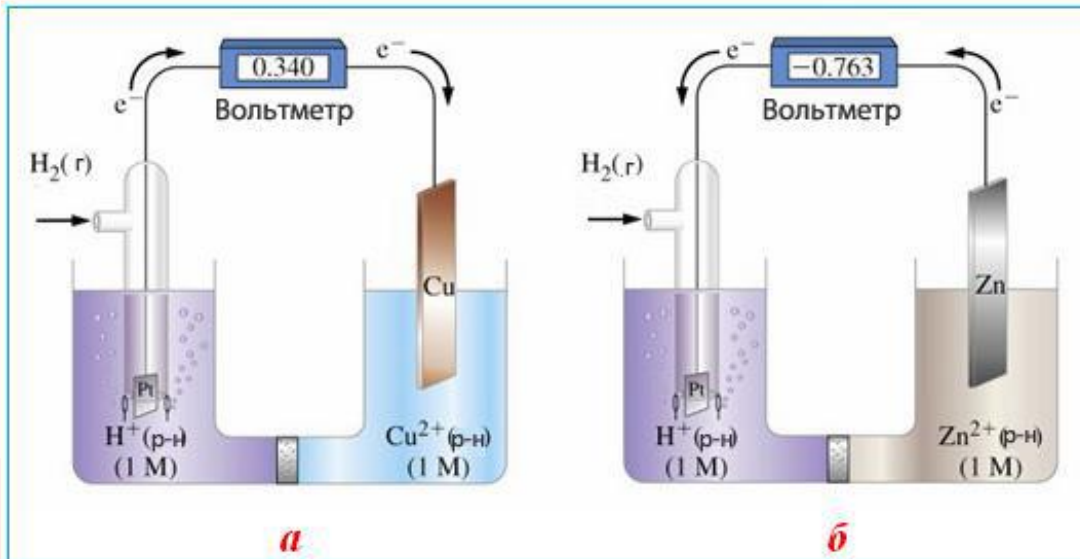
Потенціал такого електрода за температури 298 К і активності іонів, що дорівнює одиниці, виміряний відносно стандартного водневого електрода, називається **стандартним електродним потенціалом металу**.

Електрорушійна сила (ЕРС) цього гальванічного елемента дорівнює різниці потенціалів електродів, з яких він складається. Оскільки стандартний електродний потенціал водневого електрода дорівнює нулю, величина стандартного електродного потенціалу металу дорівнює ЕРС гальванічного елемента. Отже, значення стандартних електродних потенціалів є не абсолютними, а відносними величинами. Якщо в парі з водневим електродом металічний електрод заряджається негативно, тобто є негативним полюсом гальванічного елемента, то він має знак “мінус” і, навпаки, стандартний електродний потенціал має знак “плюс”, якщо електрод заряджається позитивно.

Електродні потенціали

На межі розподілу кожного металу з розчином електроліту виникає різниця потенціалів, яка називається **електродним потенціалом**.

Різниця потенціалів, яка виникає в гальванічному елементі, що складається із нормального водневого електрода та досліджуваного металу, називається **нормальним (стандартним) електродним потенціалом металу**.



**Рис. 4. Схема приладу для вимірювання електродних потенціалів металів:
а) міді; б) цинку**

Стандартні електродні потенціали металів E^0 (за 25 °C)

Метал	Електрод (Ох/Red)	E^0 , В	Метал	Електрод (Ох/Red)	E^0 , В
Li	Li ⁺ /Li	-3,045	Co	Co ²⁺ /Co	-0,277
Rb	Rb ⁺ /Rb	-2,925	Ni	Ni ²⁺ /Ni	-0,250
K	K ⁺ /K	-2,924	Mo	Mo ³⁺ /Mo	-0,200
Cs	Cs ⁺ /Cs	-2,923	Sn	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ba	Ba ²⁺ /Ba	-2,906	Pb	Pb ²⁺ /Pb	-0,126
Sr	Sr ²⁺ /Sr	-2,888	W	W ³⁺ /W	-0,105
Ca	Ca ²⁺ /Ca	-2,866	H₂	2H⁺/H₂	±0,000
Na	Na ⁺ /Na	-2,714	Sb	Sb ³⁺ /Sb	+0,200
La	La ³⁺ /La	-2,372	Bi	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Mg	Mg ²⁺ /Mg	-2,363	Cu	Cu ²⁺ /Cu	+0,337
Be	Be ²⁺ /Be	-1,847	Cu	Cu ⁺ /Cu	+0,520
Al	Al ³⁺ /Al	-1,663	Hg	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,789
Ti	Ti ²⁺ /Ti	-1,630	Ag	Ag ⁺ /Ag	+0,799
Mn	Mn ²⁺ /Mn	-1,179	Pd	Pd ²⁺ /Pd	+0,830
Zn	Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Hg	Hg ²⁺ /Hg	+0,850
Cr	Cr ³⁺ /Cr	-0,744	Pt	Pt ²⁺ /Pt	+1,188
Fe	Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Au	Au ³⁺ /Au	+1,498
Cd	Cd ²⁺ /Cd	-0,403	Au	Au ⁺ /Au	+1,692

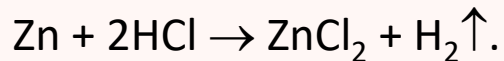
Електрохімічний ряд напруг металів

Якщо значення стандартних електродних потенціалів металів розташувати в порядку збільшення їх алгебраїчної величини, то утвориться **ряд стандартних електродних потенціалів**, або **електрохімічний ряд напруг металів** (ряд їх активності):

Li, Rb, K, Cs, Ba, Ca, Na, La, Mg, Be, Al, Ti, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, Mo, Sn, Pb, W, H₂,
Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

У довідниках з хімії наведено значення стандартних електродних потенціалів металів у порядку зменшення їхньої хімічної активності. Чим меншою є алгебраїчна величина **стандартного електродного потенціалу металу E°** , тим вищою є його хімічна активність та відновлююча здатність, і навпаки, хімічна активність іонів металів зростає у цьому ряду зліва направо.

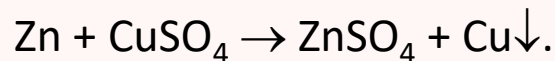
Метали, що стоять у ряду напруг лівіше за водень, витискують його із розбавлених розчинів кислот, наприклад:



Електрохімічний ряд напруг металів

З лівого краю розміщені переважно лужні та лужноземельні метали, які є сильними відновниками й дуже активні.

Метали, які мають менше алгебраїчне значення E° , витискують із солей ті метали, які мають більше алгебраїчне значення стандартного електродного потенціалу. Тому легко відбуваються реакції витіснення, наприклад, цинком свинцю, міді та інших малоактивних металів із розчинів їхніх солей:



активні

середньої активності

неактивні



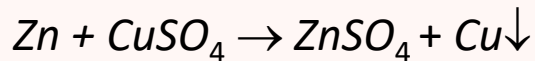
Відновна активність металів



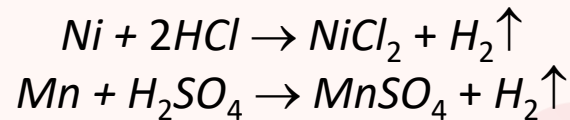
Окисна здатність іонів

Положення, що витікають з електрохімічного ряду напруг металів

Кожен метал може витискувати з розчинів солей всі метали, що знаходяться в ряду напруг після нього.



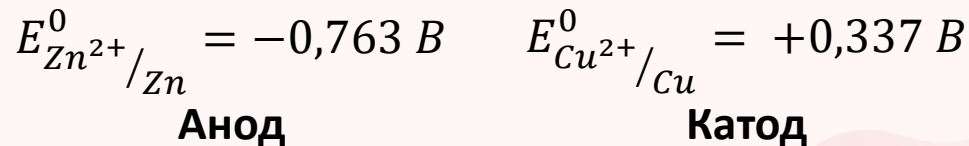
Водень з розчинів кислот (крім нітратної) і лугів може бути витиснутий тільки металами, що знаходяться в ряду напруг до водню (мають стандартні електродні потенціали зі знаком «-»).



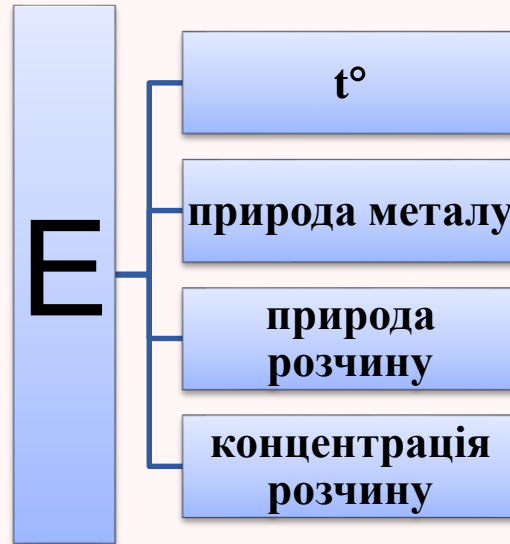
Положення, що витікають з електрохімічного ряду напруг металів

Чим меншою є величина стандартного електродного потенціалу, тим більша відновна здатність атома даного металу й менша окисна здатність його іонів.

У гальванічному елементі за електрод з зарядом (–) (анод) приймають більш активний метал, тобто метал, стандартний електродний потенціал якого має менше алгебраїчне значення.



Фактори, які впливають на електродний потенціал



Якщо концентрація (активність) іонів металу в розчині не дорівнює одиниці, а температура відрізняється від стандартної, тоді електродний потенціал металу обчислюють за рівнянням Нернста.

Рівняння Нернста

$$E_{Me/Me^{n+}} = E_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C(Me^{n+})$$

$$E_{Me/Me^{n+}} = E_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg C(Me^{n+})$$

$$E_{Me/Me^{n+}} = E_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15}{n \cdot 96484} \cdot \lg C(Me^{n+})$$

$$E_{Me/Me^{n+}} = E_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C(Me^{n+})$$



**Вальтер Герман
Нернст
(1864-1941 рр.)
німецький хімік,
лауреат
Нобелівської премії**

Приклади вирішення завдань

Приклад 1. Яким є електродний потенціал пари $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ при концентрації потенціалвизначальних іонів $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$, якщо стандартний електродний потенціал $E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,34 \text{ В}$?

Дано:

Cu/Cu^{2+} ,

$[\text{Cu}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$,

$E^0(\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}) = +0,34 \text{ В}$

$E(\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}) = ?$

Розв'язок:

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg[\text{Cu}^{2+}],$$

де $n = 2$, оскільки для пари Cu/Cu^{2+} : $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$.

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg(0,01) = +0,281 \text{ (В)}.$$

Відповідь: $E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,281 \text{ В}$.

Приклади вирішення завдань

Приклад 2. Запишіть реакції анодного та катодного процесів, обчисліть ЕРС залізо-магнієвого гальванічного елемента.

Розв'язок:

Оскільки стандартний електродний потенціал заліза є більшим, ніж потенціал магнію, то на катоді буде відновлюватися залізо, а на аноді – окиснюватися магній:

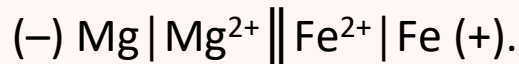
Катод: $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}$, процес відновлення;

Анод: $\text{Mg} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, процес окиснення.

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ В}, \quad E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,370 \text{ В}.$$

$$E_{\text{РС}} = E_{\text{кат.}} - E_{\text{ан.}} = -0,440 - (-2,370) = 1,930 \text{ В}.$$

Схема гальванічного елемента:



Для розрахунку ЕРС від значення стандартного електродного потенціалу катода віднімаємо значення стандартного електродного потенціалу анода.

Приклади вирішення завдань

Приклад 3. Складіть схему, напишіть рівняння електродних процесів та обчисліть ЕРС гальванічного елемента, складеного з нікелевого та залізного електродів, занурених у 0,1 М розчини їх солей.

Розв'язок:

Оскільки стандартний електродний потенціал нікелю є більшим, ніж потенціал заліза, то на катоді буде відновлюватися нікель, а на аноді – окиснюватися залізо:

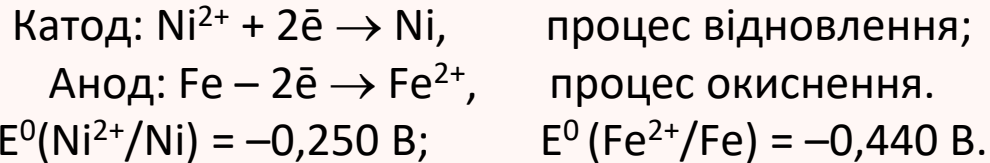
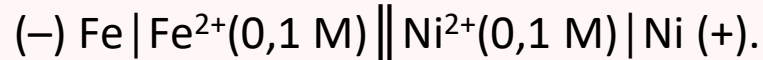


Схема гальванічного елемента:



Для розрахунку ЕРС від значення стандартного електродного потенціалу катода віднімаємо значення стандартного електродного потенціалу анода:

$$E_{\text{РС}} = E_{\text{кат.}} - E_{\text{ан.}} = -0,250 - (-0,440) = 0,190 \text{ В.}$$

Гальванічний елемент

Перший гальванічний елемент був створений італійським фізиком А. Вольта (1799 р.). Він складався з цинкового і мідного електродів, занурених у розчин сульфатної кислоти. Проте, такий елемент може працювати недовго, оскільки внаслідок розчинення цинку у кислоті концентрація його іонів у розчині збільшується, що згідно з рівнянням Нернста, призводить до збільшення потенціалу цинкового електрода. Така зміна потенціалу електрода під час роботи гальванічного елемента називається **гальванічною поляризацією**.

Для зменшення або усунення гальванічної поляризації використовують речовини – **деполяризатори** – MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, O_2 та інші окисники.

У гальванічних елементах **хімічна енергія** перетворюється на **електричну**



Алессандро Джузеппе Вольта
(1745-1827 рр.)
італійський фізик, хімік і фізіолог

Гальванічний елемент Данієля–Якобі

Система або пристрій для безпосереднього перетворення енергії хімічної реакції на електричну називається **гальванічним елементом**. У найпростішому випадку гальванічний елемент складається із цинкового та мідного електродів, занурених відповідно в розчини цинк сульфату та купрум(II) сульфату, які розділені пористою перетинкою. Такий гальванічний елемент називається елементом Данієля-Якобі (рис. 5).

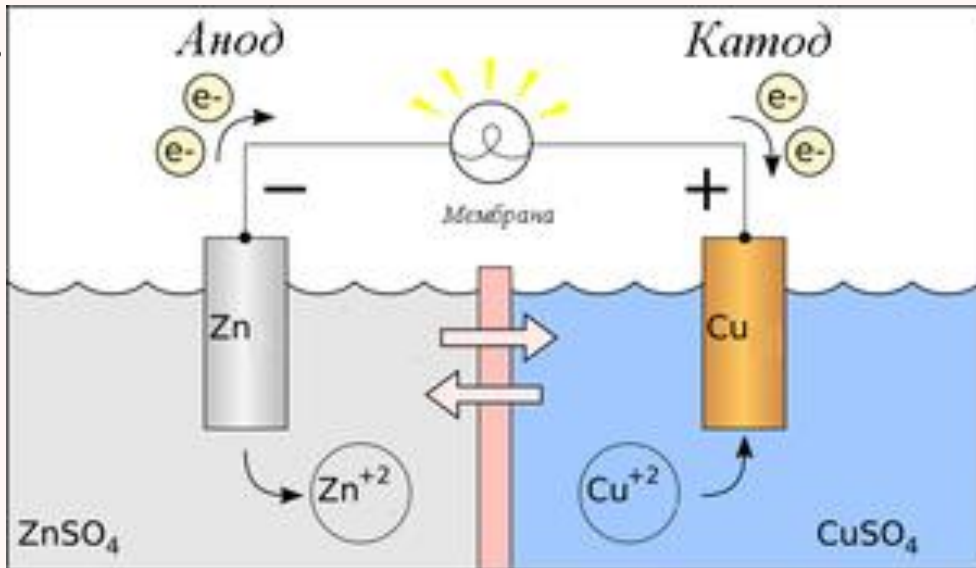
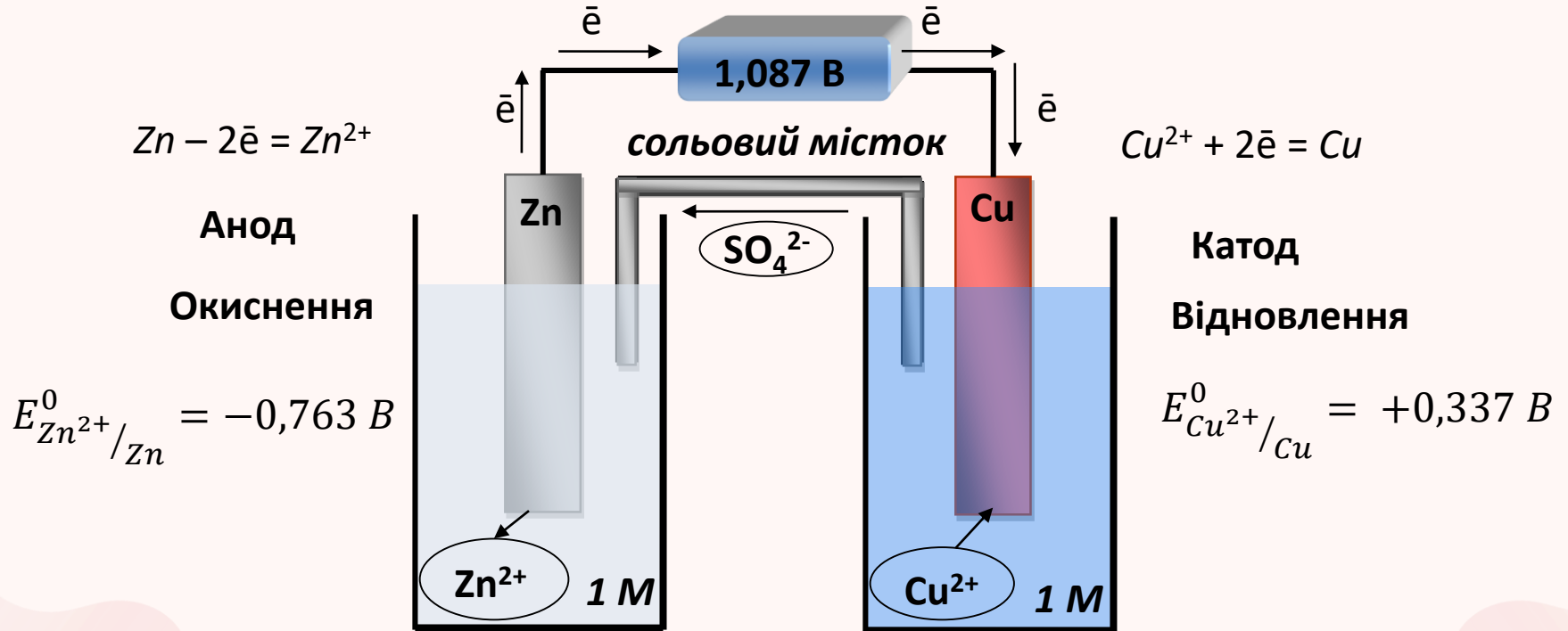


Рис. 5. Гальванічний елемент Данієля–Якобі

Гальванічний елемент

Гальванічним елементом називається будь-який пристрій, що дає можливість отримувати електричний струм за рахунок перебігу окисно-відновних реакцій.

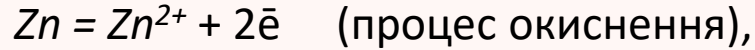


$$E_{PC} = E_{\text{кат.}} - E_{\text{ан.}}$$

$$E_{PC} = 0,337 - (-0,763) = 1,1\text{ V}$$

Гальванічний елемент Даніеля–Якобі

Під час роботи гальванічного елемента цинк окиснюється:



а іони купруму(II) відновлюються:



Сумарний окисно-відновний процес, який відбувається у цинково-мідному елементі виражається наступним рівнянням: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

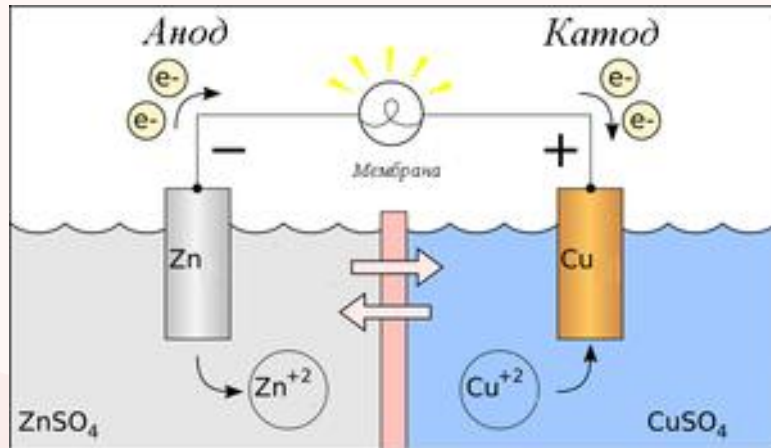
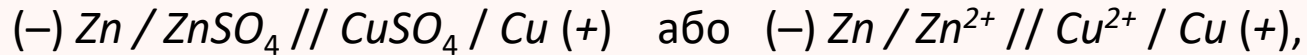
Внаслідок цієї хімічної реакції у гальванічному елементі виникає рух електронів у зовнішньому колі та іонів всередині елемента, тобто електричний струм, тому ця реакція називається **струмтворюючою**.

Електрод, на якому відбувається окиснення (Zn), називається анодом, а електрод, на якому відбувається відновлення (Cu), – катодом. Анод (Zn) позначають знаком «мінус» (на його поверхні концентрація електронів більша, ніж на катоді), а катод (Cu) – знаком «плюс».



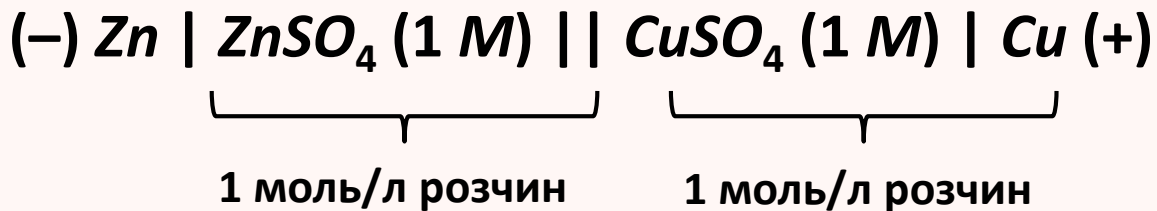
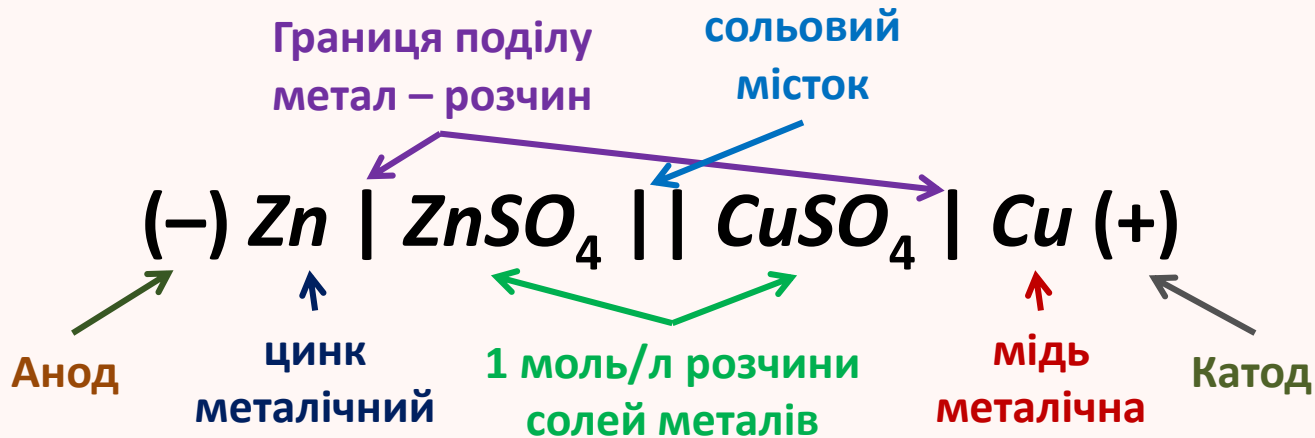
Гальванічний елемент Данієля–Якобі

Електронейтральність розчину біля обох електродів досягається завдяки тому, що аніони SO_4^{2-} крізь пористу перегородку рухаються у напрямку, протилежному рухові йонів цинку і купруму(II). За однаковий час стільки іонів Cu^{2+} відновиться на катоді (мідний електрод), стільки йонів SO_4^{2-} перейде крізь перегородку у напрямку цинкового електроду (аноду). Гальванічні елементи зазвичай позначають за допомогою схем, наприклад у випадку елемента Данієля-Якобі:



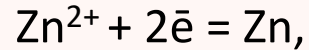
де двома вертикальними рисками позначено межу між розчинами обох солей (наприклад, мембрана), а однією рисою – межу «електрод – розчин» його солі; іноді на таких схемах визначають також й концентрацію солей (якщо вона є відмінною від стандартної).

Схема гальванічного елемента



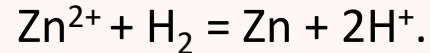
Гальванічний елемент із водневого і цинкового електрода

Розглянемо гальванічний ланцюг із двох напівелементів – стандартного водневого електрода і цинкового електрода (рис. 6). Під час роботи елемента на цинковому електроді відбувається реакція:



а на водневому електроді: $\text{H}_2 - 2\bar{e} = 2\text{H}^+$.

Отже, цинковий електрод заряджається негативно. У сумарній формі реакція, що здійснюється під час роботи цього елемента, виражається рівнянням:



Електродний потенціал цинкового електрода дорівнює ЕРС цього елемента. Знак електродного потенціалу в загальному випадку залежить від співвідношення концентрацій (активностей) іонів у розчині. Електродний потенціал є позитивним, якщо ці концентрації такі, що реакція в даних умовах може самовільно перебігати у прямому напрямку. У протилежному випадку електродний потенціал є негативним.

Гальванічний елемент із водневого і цинкового електродів

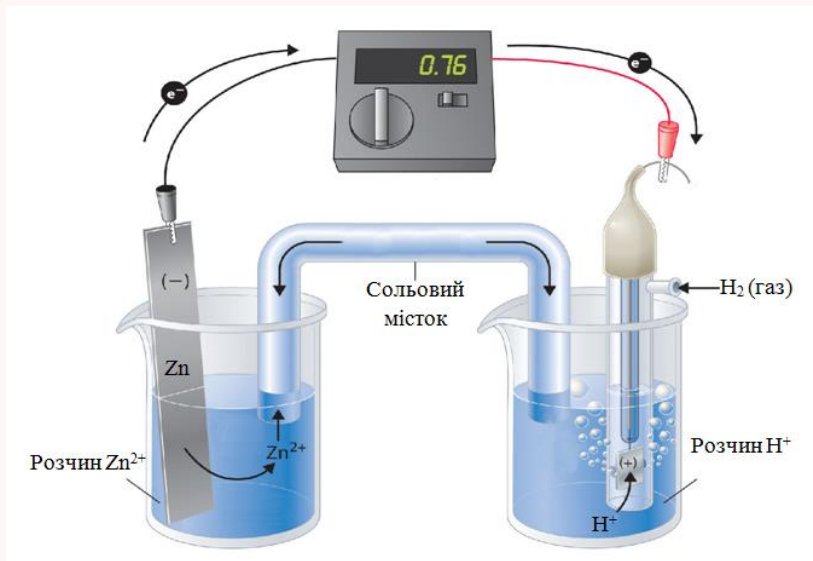
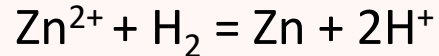


Рис. 6. Гальванічний елемент, складений із стандартного водневого і цинкового електродів

Гальванічний елемент із водневого і цинкового електрода

Електрохімічна реакція, що вже наводилася раніше, а саме:



відповідає останньому випадку. У межах концентрацій, доступних за звичайних умов, вона може перебігати самовільно лише у зворотному напрямку. Відповідно до цього, електродний потенціал цинку за звичайних умов є негативним. Тому, враховуючи, що активності металевого цинку та іонів Гідрогену у нормальному водневому електроді дорівнюють одиниці: $a(\text{Zn}^{2+}) = a(\text{H}^+) = 1$, залежність потенціалу цинкового електрода від активності іонів цинку у розчині визначатиметься рівнянням Нернста у вигляді:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln a(\text{Zn}^{2+})$$

Електрорушійна сила

Електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного елемента визначають як різницю електродних потенціалів. При цьому від величини потенціалу катода віднімають величину потенціалу анода:

$$EPC = E_{\text{кат.}} - E_{\text{ан.}}$$

Чим далі один від одного розташовані метали у ряду напруг, тим більшим є значення ЕРС гальванічного елемента. Згідно із рівнянням Нернста, електродний потенціал залежить не лише від природи електрода, але й від концентрації йонів у розчині, отже певну ЕРС матиме гальванічний елемент, складений з двох однакових електродів, занурених у розчини різних концентрацій солі одного й того ж металу. У загальному вигляді, ЕРС концентраційного гальванічного елемента визначатиметься як:

$$EPC = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{C_2}{C_1}, \text{ при } C_2 > C_1 .$$

Концентраційні ланцюги широко використовують для визначення рН, добутку розчинності, зарядів та констант нестійкості комплексних іонів. Як джерело енергії їх практично не використовують, оскільки вони мають малу ЕРС, яка до того ж під час роботи змінюється.

Окисно-відновні електроди

Під час роботи металічних електродів потенціали виникають на їх поверхні за рахунок поверхневих окисно-відновних реакцій, які перебігають за участю матеріалу електрода. Проте, є багато випадків, коли електродний потенціал виникає на поверхні нейтрального електрода, який в окисно-відновних процесах участі не бере. Такі електроди, які слугують лише передатчиками електронів між процесами окиснення та відновлення, що відбуваються на їх поверхні, називаються **окисно-відновними**. Отже, **окисно-відновним електродом є електрод, який виготовлений з інертного металу (Pd, Au, Pt), що хімічно не взаємодіє з розчином, у який він занурений**. Прикладом окисно-відновного електрода може бути платинова пластинка, занурена в суміш розчинів FeCl_2 та FeCl_3 . Потенціал такого електрода визначатиметься як:

$$E_h = E_h^0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Окисно-відновні електроди

У загальному випадку для окисно-відновної реакції виду $Red \leftrightarrow Ox + n\bar{e}$:

$$E_h = E_h^0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

де $[Red]$ та $[Ox]$ – концентрації відновленої та окисненої форм реагенту в розчині, E_h^0 – нормальний окисно-відновний потенціал, коли $[Ox] = [Red]$, який розраховують за зміною вільної енергії реакції за стандартних умов. Значення E_h^0 для більшості окисно-відновних процесів наведено у довідниках. Окисно-відновний елемент (ланцюг) складається із двох окисно-відновних електродів, наприклад: $Pt/Sn^{2+}, Sn^{4+}/Fe^{2+}, Fe^{3+}/Pt$.

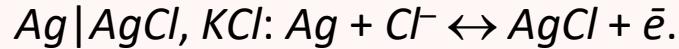
Окисно-відновні процеси й пов'язані із ними електродні потенціали відіграють важливу роль у фізіології рослин, родючості ґрунтів, а також надзвичайно складних процесах біологічного окиснення, які нагромаджують енергію для синтезу аденозинтрифосфатної кислоти (АТФ).

Класифікація електродів

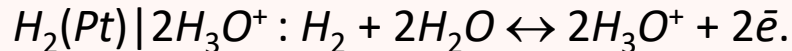
Електроди можуть відрізнятися як за видом їх металічної фази, так і фази самого розчину. При цьому обидві складові визначають характер електродної реакції, яка й призводить до виникнення потенціалу. У випадку **електродів I роду** мають справу з металом, зануреним у розчин, який містить катіони цього ж металу (див. табл.):



Електроди II роду є металом, поверхня якого вкрита шаром важкорозчинної солі цього ж металу у розчині, що містить однойменні аніони. Наприклад, для хлорсрібного електроду:



До окисно-відновних належать зокрема газові електроди. Прикладом такої системи може слугувати водневий електрод:



За призначенням електроди поділяють також на **вимірювальні** (індикаторні) та **допоміжні** (порівняння). Індикаторні електроди є оберненими відносно іону, концентрацію якого необхідно визначити у розчині. Їх застосовують в електрометричних методах аналізу, наприклад в іонометрії. Як індикаторні використовують водневий, хінгідронний та скляний електроди.

Класифікація електродів

Електрод	Тип електрода	Схематичне зображення електрода
<p>Електроди I роду: Металеві або неметалеві пластинки, занурені в розчин однойменних катіонів. На поверхні здійснюється процес:</p> $Me \rightarrow Me^{n+} + n\bar{e},$ <p>тобто такі електроди є оборотними відносно катіона.</p>	Метал – іон металу	Cu / Cu^{2+}
	Газові електроди: інертний електрод / хлорсрібний на його поверхні газ / іон (наприклад, стандартний водневий електрод)	$(Pt) / H_2 / H^+$
	Амальгамні електроди, наприклад кадмієвий амальгамний електрод: кадмієво-ртутна амальгама / іон кадмію	$Cd + Hg / Cd^{2+}$

Класифікація електродів

Електрод	Тип електрода	Схематичне зображення електрода
<p>Електроди II роду:</p> <p>Метал пластини взаємодіє із аніоном легко-розчинної солі з утворенням важкорозчинної солі: $Me + A^{n-} \rightarrow MeA + n\bar{e}$, у результаті чого на електроді виникає потенціал і змінюється товщина шару важкорозчинної солі. Такі електроди є оборотними відносно аніона, а їх потенціал залежить від концентрації аніонів легкорозчинної солі.</p>	Метал, вкритий важкорозчинною сполукою (сіллю, оксидом, гідроксидом цього ж металу), занурений в електроліт, який містить той же аніон, що й важкорозчинна сполука	$Me, MeA / A^{n-}$
<p>Окисно-відновні електроди</p>	Інертний електрод, занурений у розчин, в якому співіснують іони різного ступеня окиснення	$Pt / Fe^{3+}, Fe^{2+}$
<p>Мембранні електроди</p>	Скляний електрод	$Ag/AgCl, HCl/скло$

Скляний електрод

Скляний електрод (рис. 7) являє собою скляну трубку, на кінці якої є тонкостінна кулька – мембрана зі спеціально підбраного сорту скла. Усередині електрод заповнений розчином хлоридної кислоти, у який занурено хлорсрібний електрод. Електрод випускається вже заповнений розчином та в герметично закритому вигляді. Перед використанням його слід вимочити (мінімум протягом доби) в 0,1 М розчині хлоридної кислоти.

Таку саму конструкцію мають мембранні іон-селективні електроди для вимірювання концентрації іонів калію та натрію, проте під кожний метал підбирають свої особливі сорти скла. Іонселективні електроди на інші іони можуть відрізнитися за конструкцією. Наприклад, розповсюдженими є варіанти зі змінною мембраною електроду. Розроблені електроди, які є чутливими до іонів NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , F^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- , S^{2-} .

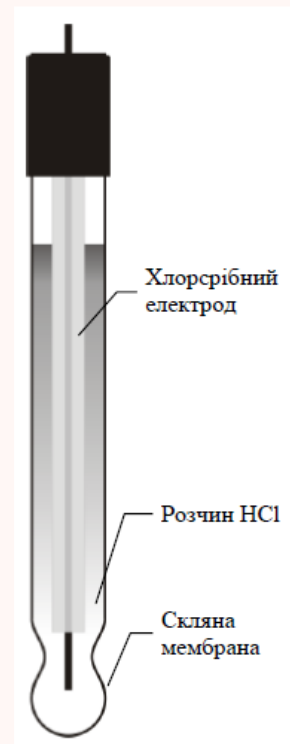


Рис. 7. Конструкція скляного електрода

Індикаторні та мембранні електроди

Конструкції індикаторних електродів є достатньо різноманітними. Перш за все, як індикаторні електроди можна використовувати деякі метали. При цьому важливою умовою є те, що такий електрод повинен бути оборотнім. Ця вимога реально означає, що коли після певних змін концентрація розчину знову стає такою, як була, потенціал електроду теж повинен відновитись. У цьому плані кращими є, наприклад срібні, кадмієві та ртутні електроди, а гіршими – електроди із кобальту, нікелю та хрому.

Особливе місце займають електроди, виготовлені із благородних металів – золота, платини, іридію. Вони слугують для визначення окисно-відновних потенціалів розчинів і часто застосовуються у потенціометричному аналізі.

Дуже популярними також є так звані **іонселективні електроди**, які частіше за все бувають **мембранними**. Іонселективними їх називають тому, що в певних межах складу розчину їх потенціал залежить лише від концентрації одного іону. Принцип роботи мембранних електродів полягає в тому, що **на поверхні тонкої скляної, керамічної або полімерної мембрани виникає різниця потенціалів за рахунок вибіркової адсорбції іонів або вибіркової їх дифузії крізь мембрану.**

Каломельний електрод

Електродом порівняння може бути будь-який електрод із постійним та відомим електродним потенціалом. Зазвичай найважливішим електродом порівняння є еталонний водневий електрод. Проте в лабораторії його застосовують рідко через певні складнощі в його виготовленні. Найчастіше використовують два електроди другого роду: **каломельний та хлорсрібний**. **Каломельний електрод** (рис. 8) – це посудина, на дні якої є шар очищеної ртуті. На поверхню ртуті наносять шар каломельної пасти. Її готують, розтираючи добре очищену каломель (Hg_2Cl_2) із кількома краплями ртуті та насиченого розчину KCl (металічна ртуть запобігає окисненню Hg_2Cl_2 у сулему – HgCl_2). Поверх пасти наливають теплий насичений розчин, який після охолодження покриває каломель шаром кристалів. Платиновий дріт, за яким рухаються електрони від ртуті, впаяний у скляну трубку і має бути повністю занурений у ртуть. Схема каломельного електрода та напівреакція, яка має місце у цьому випадку, наведені нижче:

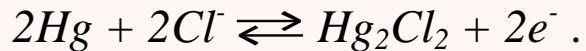
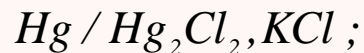
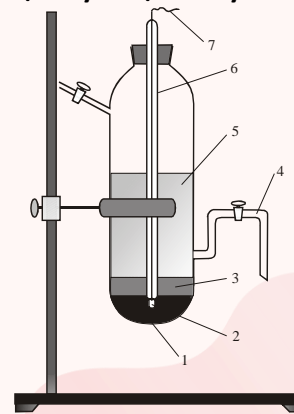


Рис. 8. Каломельний електрод: 1 – ртуть; 2 – платиновий контакт; 3 – каломельна паста; 4 – сифон для сполучення з іншими напівелементами; 5 – розчин калій хлориду; 6 – скляна трубка; 7 – мідний дріт



Хлорсрібний електрод

У зв'язку з отруйністю ртуті застосування каломельних електродів останнім часом зменшується. Замість них в лабораторній практиці частіше за все використовують хлорсрібний електрод (рис. 9). Його виготовляють зі срібного дроту, на який електролітично наносять шар малорозчинної солі срібла – AgCl . Наявність твердого металу замість рідкої ртуті й щільного покриття AgCl замість шару пухкої пасти каломелі дозволяє виготовляти електрод невеликих розмірів і застосовувати для аналізу зразків обмеженого об'єму. Схема хлорсрібного електрода є аналогічною до каломельного:

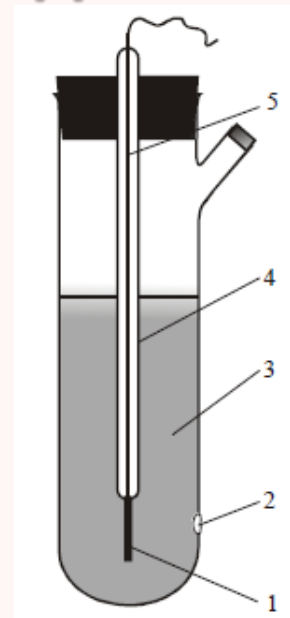
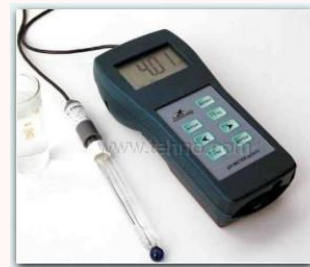


Рис. 9. Хлорсрібний електрод:
1 – срібний дріт, вкритий AgCl ;
2 – мікроотвір; 3 – розчин калій хлориду; 4 – скляна трубка;
5 – мідний дріт

pH-метри

Вимірювання електродних потенціалів у сучасних лабораторіях проводять за допомогою спеціальних приладів (потенціометрів). Оскільки найчастіше їх використовують для визначення pH , то їх ще називають **pH-метрами**, але, як правило, вони можуть працювати з будь-якими індикаторними електродами – іон-селективними, платиновими для вимірювання окисно-відновного потенціалу розчину тощо. При цьому вони можуть працювати як у режимі вимірювання pH , так і для визначення різниці потенціалів. Іноді зустрічаються прилади, які мають назву **іономіри**, але вони принципово не відрізняються від pH -метрів. Індикаторні та порівняльні електроди можуть незначно відрізнитися за своїми технічними характеристиками, тому в комплекті з pH -метром вони обов'язково підлягають калібруванню. Для цього застосовують спеціальні набори зразкових буферних розчинів, реактиви для приготування яких випускаються у вигляді **стандарт-титрів (фіксаналів)**. Прилади, як правило, комплектуються датчиками температури та здатні вносити автоматичну поправку на температуру розчину в умовах визначення.



Окисно-відновний потенціал ґрунтів

Ґрунти являють собою складні окисно-відновні системи, що містять іони металів різної валентності, а також органічні речовини, які відрізняються за ступенем окисненості. На важливість окисно-відновних реакцій у процесах ґрунтоутворення вказував В.Р. Вільямс. Встановлено, що у ґрунті перебігають різноманітні окисно-відновні процеси, у зв'язку із чим його можна розглядати як складну окисно-відновну систему. Нормальний ріст та розвиток рослин є можливим лише за певного окисно-відновного стану ґрунту. Характерною особливістю ґрунтових умов є необоротність більшості реакцій окиснення та відновлення. З одного боку, оборотні реакції, які цілком підпорядковуються всім зазначеним вище теоретичним положенням, є характерними лише для деяких окисно-відновних систем – оборотного окиснення та відновлення Феруму ($Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$), Мангану ($Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{3+}$), Нітрогену ($N^{5+} \leftrightarrow N^{3+}$) тощо. З іншого боку, у ґрунті перебігає значна кількість окисно-відновних реакцій, які мають біохімічну природу.

Окисно-відновний потенціал ґрунтів

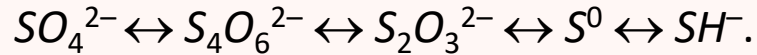
Найважливішим та найбільш активним окисником у ґрунті є молекулярний кисень, що міститься у ґрунтовому повітрі та у ґрунтовому розчині. Тому напрямок і розвиток окисно-відновних процесів у ґрунті тісно пов'язаний із умовами його аерації а, отже, залежить від усіх властивостей ґрунту, що впливають на його газообмін – структури, щільності, механічного складу, а також вологості. Погіршення аерації внаслідок підвищення вологості ґрунту, його ущільнення, утворення так званої кірки на його поверхні та інших причин призводять до зниження окисно-відновного потенціалу ґрунту.

Досвід показує, що у ґрунтах, де відбувається нормальна аерація, окисно-відновний потенціал знаходиться у межах від 300 до 650 мВ. Заболочування та оголення призводять до зниження цієї величини до 200 мВ. Бурхливий розвиток біологічних процесів також сприяє зниженню окисно-відновного потенціалу ґрунту внаслідок споживання кисню мікроорганізмами і корінням рослин. Від окисно-відновних умов у ґрунті залежить рухливість, а отже, і доступність для рослин таких елементів, як Ферум, Манган, Нітроген та ін.

Окисно-відновний потенціал ґрунтів

Наприклад, збільшення вмісту у ґрунтовому розчині речовин з високим окисно-відновним потенціалом негативно позначається на процесах фіксації атмосферного азоту мікроорганізмами (азотобактерій, зокрема *azotobacter chlorococcum*). Процеси нітрифікації, денітрифікації та амоніфікації також відбуваються за певних окисно-відновних умов.

Перетворення сполук Сульфуру (аналогічно до інших мікробіологічних реакцій) знаходиться у тісній залежності від окисно-відновного стану ґрунту. Зокрема, сульфіді можуть окиснюватися сіркобактеріями, а сульфати відновлюватися сульфат-редуючими бактеріями за такою схемою:

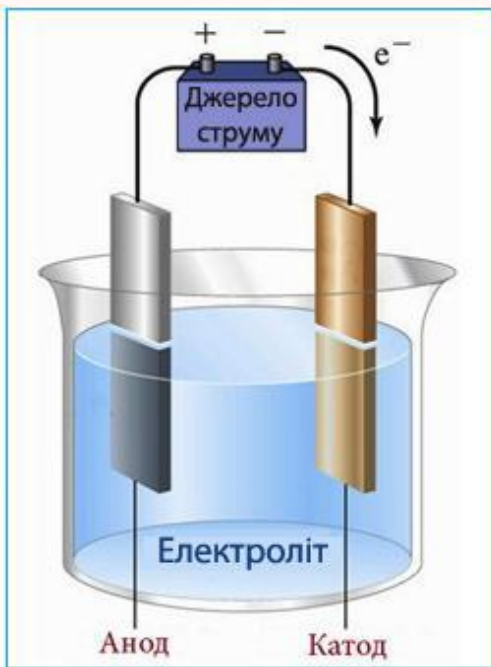


У процесі розкладу органічних речовин в умовах високих окисно-відновних потенціалів у ґрунті утворюються переважно сульфати, а за низьких їх значень, тобто в анаеробних умовах, – сульфіді.

Окисно-відновний потенціал ґрунтів можна виміряти, зануривши в них платиновий електрод та з'єднавши його з будь-яким електродом порівняння, наприклад, із каломельним чи хлорсрібним.

Електроліз

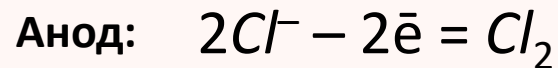
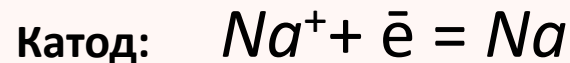
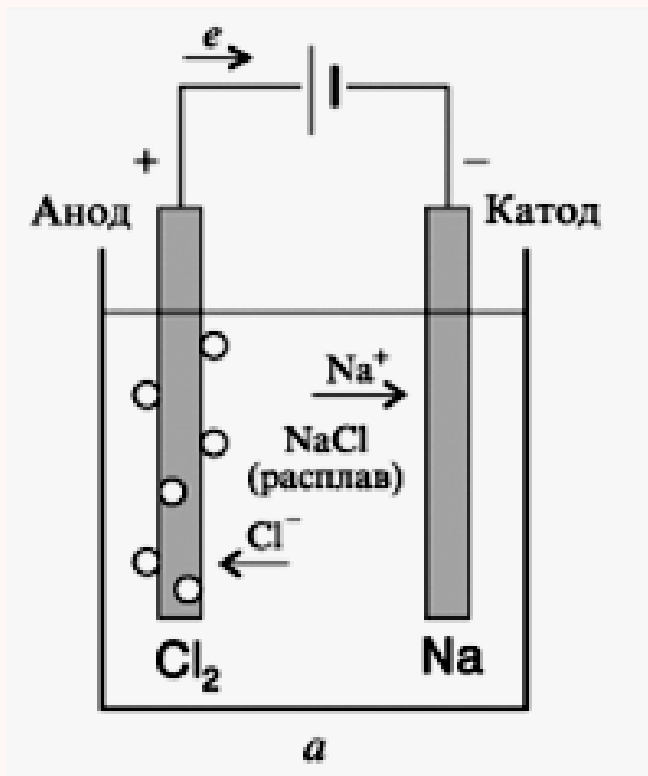
Окисно-відновні реакції, які перебігають на електродах під час проходження електричного струму через розчин або розплав електроліту, називаються **електролізом**



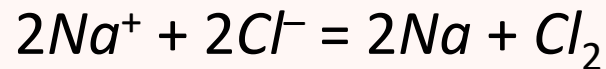
Цей процес супроводжується перетворенням електричної енергії на хімічну

Рис. 10. Загальна схема електролізера

Електроліз розплавів

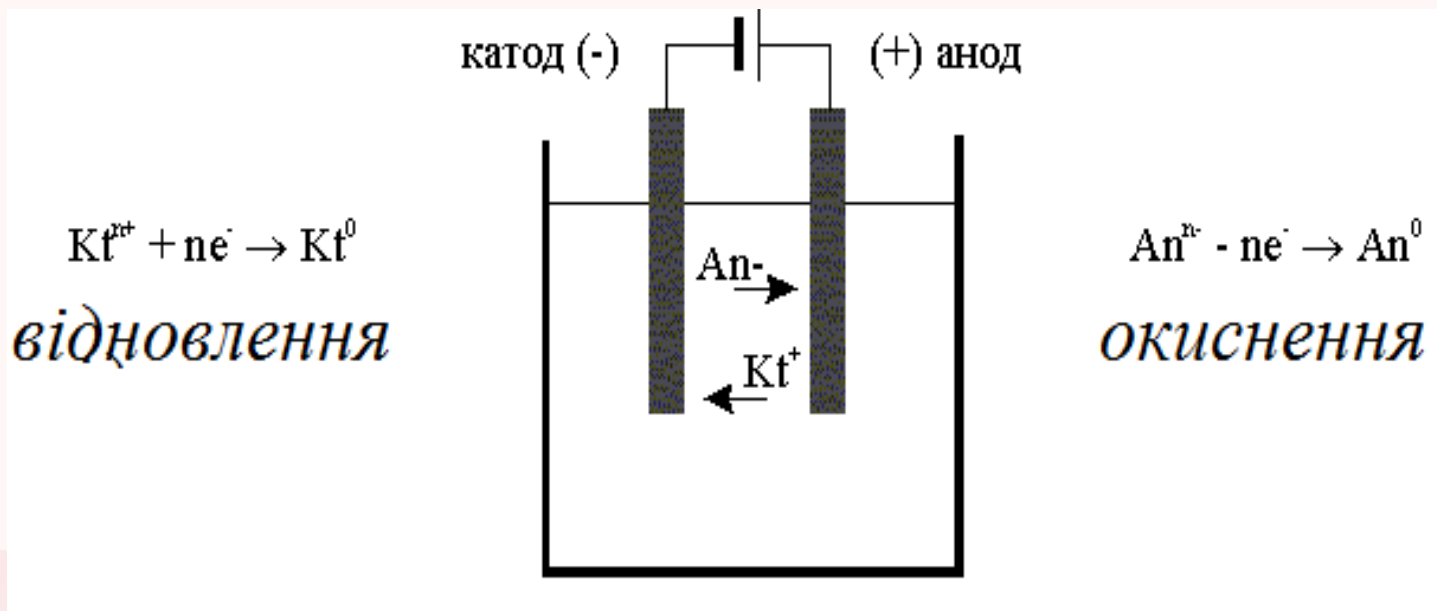


Загальне рівняння:

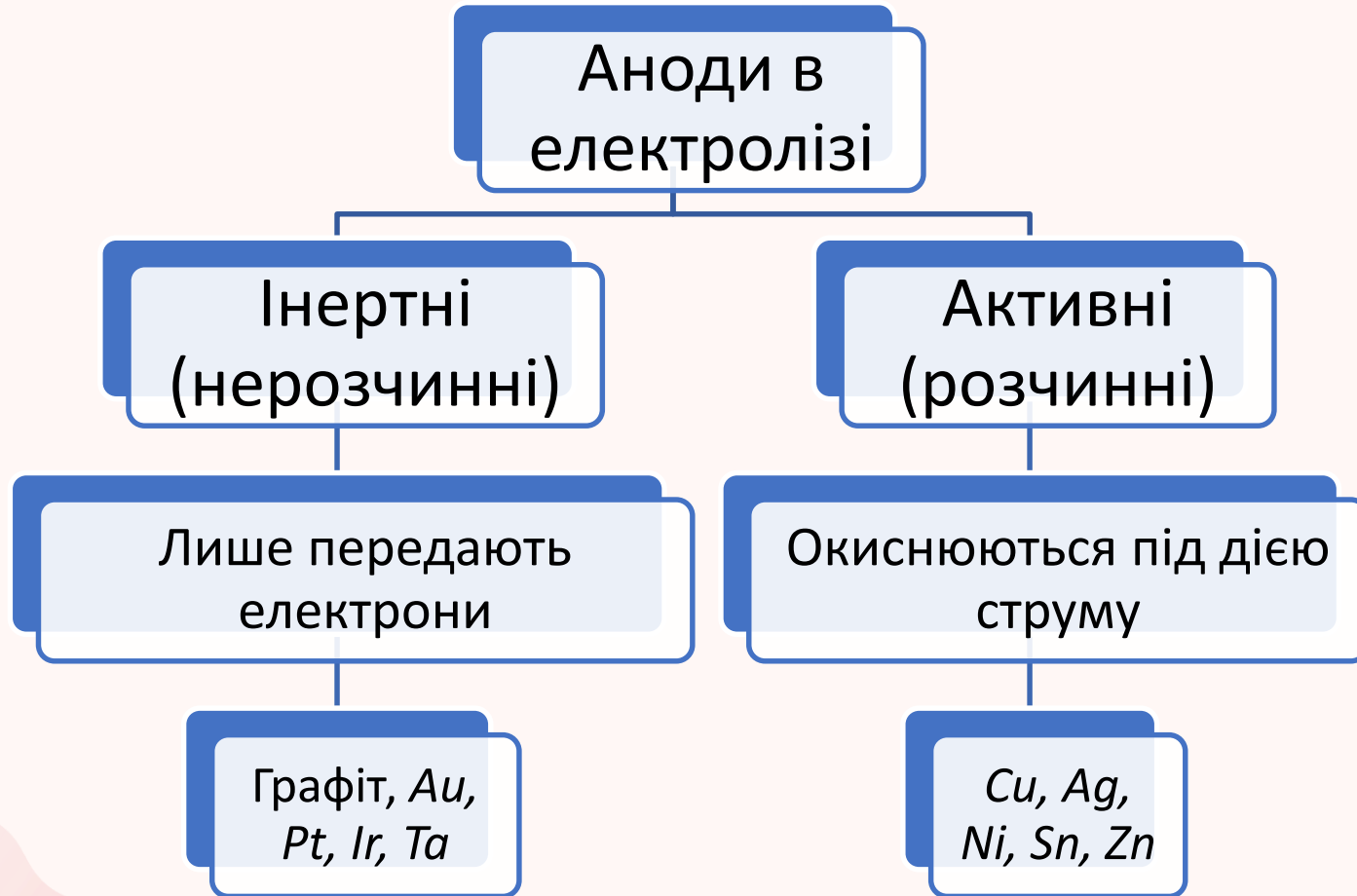


Електроліз розплавів

Сутність електролізу полягає у тому, що на катоді відбувається **процес відновлення**, а на аноді – **процес окиснення**.



Види анодів



Електроліз розчинів

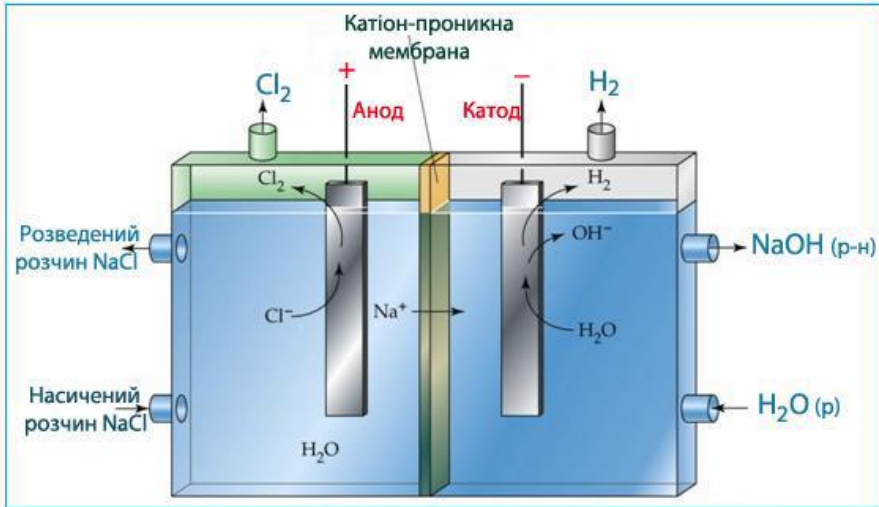
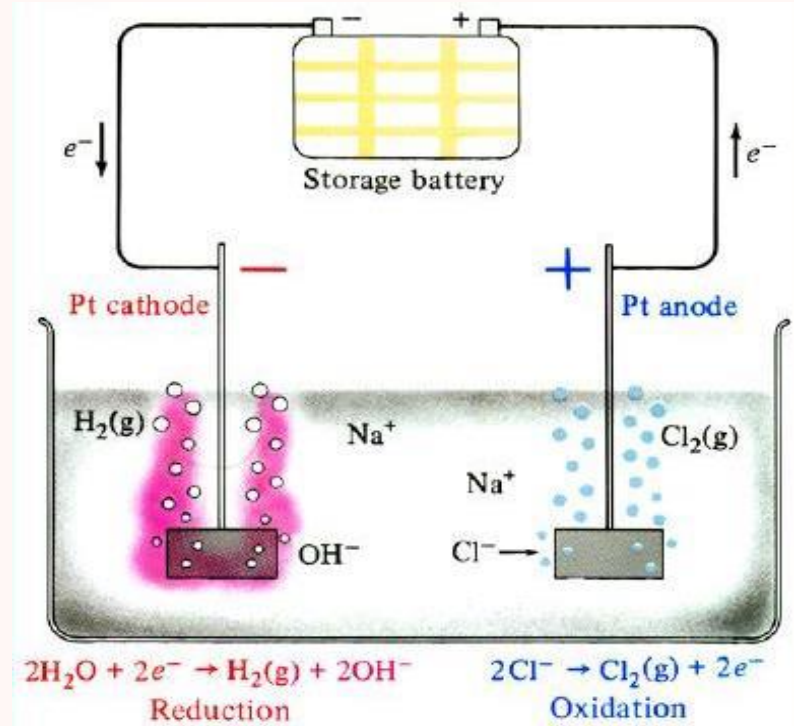


Схема електролізу водного розчину натрій хлориду



Процеси на катоді

Процеси на катоді

Нейтральний розчин

Потенціал металу набагато менший ніж $-0,41\text{В}$

Розклад води:
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Потенціал металу набагато більший ніж $-0,41\text{В}$

Відновлення катіонів металу:
 $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^0$

Потенціал металу близький до $-0,41\text{В}$

Одночасно метал і водень або тільки метал, або тільки водень

Кислий розчин

Катіони металу мають додатне значення потенціалу

Відновлення катіонів металу:
 $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^0$

Катіони металу мають від'ємне значення потенціалу

Відновлюються катіони Гідрогену:
 $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2^0$

Процеси на аноді

1. Розчинення металів: $Me^0 - 2\bar{e} = Me^{2+}$

2. Окиснення простих аніонів безоксигенових кислот (за винятком F^-): S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-

3. За наявності в електроліті оксигеновмісних аніонів (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , OH^- та ін.), а також іонів F^- у кислому та нейтральному середовищах розряджаються молекули води: $2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+$ $E^0 = +0,229\text{ В}$
а у лужному середовищі – гідроксид-іони: $4OH^- - 4\bar{e} = O_2 + 2H_2O$ $E^0 = -0,413\text{ В}$

Перенапряга

Мінімальна різниця потенціалів, яку треба створити, щоб електроліз відбувався, називається напругою розкладання E_p , а різниця між напругою розкладання і E_{PC} утвореного гальванічного елемента називається **перенапругою η** , тобто:

$$\eta = E_p - E.$$

При цьому на величину перенапруги зазвичай впливають такі чинники:

- густина струму,
- природа і стан поверхні електрода,
- склад і концентрація електроліту,
- температура,
- швидкість перемішування тощо.

Закони Фарадея

1) Маса речовини, що виділяється на електродах під час електролізу, пропорційна кількості електричного струму, який проходить крізь розчин, і не залежить від інших факторів.

Маса речовини, що виділяється при проходженні 1 Кл електричного струму, називається **електрохімічним еквівалентом**.

2) Однакові кількості електричного струму виділяють на електродах під час електролізу еквівалентні маси різних речовин.

m – маса відновленої або окисненої речовини, г;

E – хімічний еквівалент речовини;

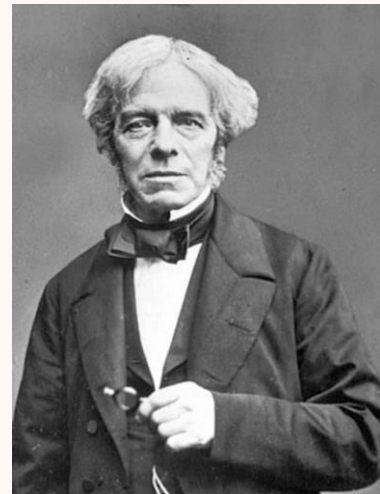
F – число Фарадея;

E/F – електрохімічний еквівалент;

I – сила електричного струму, А;

τ – тривалість електролізу, сек.

$$m = \frac{E \cdot I \cdot \tau}{F}$$



Майкл Фарадей,
(1791-1867 рр.)
англійський
фізик і хімік

Вихід за струмом

Показником ефективності електролізу є вихід за струмом (ВС), який визначають за відношенням маси речовини, фактично одержаної за даних умов ($m_{\text{практ.}}$), до маси речовини, теоретично розрахованої на основі законів Фарадея ($m_{\text{теорет.}}$):

$$\text{ВС} = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теорет.}}} \cdot 100\%.$$

Якщо вихід за струмом менший за 100 %, то причинами цього можуть бути з одного боку перебіг побічних (паралельних, спряжених, конкуруючих) процесів, що відбуваються одночасно з основною реакцією на тому самому електроді, а з іншого – наявність вторинних процесів, внаслідок яких кількість перетвореної при електролізі речовини у системі зменшується (відбувається її взаємодія з компонентами розчину, з матеріалом електрода, електрохімічна зміна на протилежному електроді тощо).

Застосування електролізу



Тестові завдання

1. Продовжить висловлювання: електрохімічні процеси – це ...

- A** процеси, що проходять за участю електричного струму
- B** явища, що відбуваються на межі поділу фаз за участю заряджених частинок
- C** процеси, зумовлені фізико-хімічними властивостями іонних систем
- D** перетворення хімічної енергії в електричну та електричної енергії на хімічну

2. Система, що складається з двох електродів та іонного провідника між ними, називається ...

- A** електрохімічна система **C** провідникова система
- B** електродна система **D** подвійний електричний шар

3. Що називається електродним потенціалом?

- A** певна різниця електростатичних потенціалів, що виникає між електродом і електролітом при їх контакті
- B** потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електрода
- C** різниця потенціалів між двома окисненими формами металу
- D** значення ЕРС у відповідному гальванічному елементі

Тестові завдання

4. Яким терміном позначають тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежного знаку, між якими виникає різниця потенціалів?

- A електрод
B подвійний електричний шар
C анод
D катод

5. До якого типу електродів відноситься каломельний електрод?

- A другого роду
B першого роду
C газовий
D окисно-відновний

6. Як значення стандартних електродних потенціалів металів E^0 характеризують їх хімічну активність та відновлюючу здатність?

- A відновлююча здатність металів не залежить від значення E^0
B чим нижче значення E^0 , тим вища хімічна активність і відновлююча здатність металу
C чим нижче значення E^0 , тим нижча хімічна активність
D чим вище значення E^0 , тим вища відновлююча здатність

7. Електрохімічний ряд напруг металів – це послідовне розміщення металів у порядку:

- A збільшення їх атомних мас
B зменшення порядкового номера елемента
C зменшення окисної активності катіонів
D зменшення відновної активності металів

Тестові завдання

8. На підставі значень стандартних електродних потенціалів, оберіть метал з найбільшою відновною активністю:

A Ti C Hg

B Au D Mg

9. Вкажіть метал, який не витісняє водень із розбавлених розчинів кислот:

A Ca C Mg

B Na D Cu

10. Виберіть рядок, в якому розміщені тільки ті метали, які витісняють водень з розбавленого водного розчину сульфатної кислоти:

A Zn, Ca, Pb C Na, K, Ca

B Bi, Fe, Hg D Au, Pb, Na

11. Перебіг якої реакції є неможливим?

A $Mg + H_2SO_4$ (розв.) ?...

C $Zn + H_2SO_4$ (розв.) ?...

B $Cu + H_2SO_4$ (розв.) ?...

D $Zn + HCl$ (розв.) ?...

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

12. В якому випадку буде відбуватися хімічна взаємодія при занурюванні металевої пластинки у розчин солі?

- A Fe і CuSO_4 C Au і AgNO_3
B Cu і FeSO_4 D Ag і $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

13. До якого типу електродів відноситься хлорсрібний електрод:

- A першого роду C окисно-відновний
B другого роду D іон-селективний

14. Залежність величини електродного потенціалу металу від різних факторів виражається рівнянням:

- A Нернста C Арреніуса
B Вант-Гоффа D Гесса

15. Як називається пристрій, в якому енергія хімічної реакції перетворюється в електричну?

- A гальванічний елемент C колориметр
B електролізер D емотрон

Інтерактивна вправа



Поверхневі явища. Адсорбція



План

1. Поверхневі явища. Поверхневий натяг
2. Поняття про абсорбцію і адсорбцію.
Фізична і хімічна адсорбція
3. Ізотерма адсорбції. Рівняння Фрейндліха
4. Теорія Поляні. Теорія БЕТ
5. Правило Ребіндера. Правило Фаянса–Пескова.
Рівняння Нікольського
6. Поверхнево-активні речовини. Рівняння Гіббса.
Правило Траубе
7. Гідрофільні та гідрофобні поверхні. Змочування
8. Хроматографічний метод
9. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Чигвінцева О.П., Токар А.В. (2019). Фізична хімія: курс лекцій. Дніпро: "Середняк Т.К.". С. 144-164.
2. Черкасова Н.Г. (2013). Практикум з фізичної і колоїдної хімії: навч. пос. Дніпропетровськ: ІМА-прес. С. 123-146.
3. Яцимирський В.К. (2010). Фізична хімія: підруч.: Ірпінь: Перун. С. 425-445.
4. Кононський О.І. (2009). Фізична і колоїдна хімія. підруч. [2-е вид., доп. і випр.]. К.: Центр учбової літератури. С. 192-212, 294-298.
5. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. (2008). Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. К.: Центр учбової літератури. С. 243-255, 270-312.

Поверхневі явища. Поверхневий натяг

Будь-які гетерогенні процеси, наприклад розклад або утворення твердої хімічної сполуки, розчинення твердих тіл, газів чи рідин, випаровування та возгонка, процеси гетерогенного каталізу та електрохімічні процеси відбуваються на поверхні розділу двох фаз: “тверде тіло – газ (пара)”, “тверде тіло – рідина”, “рідина – газ”. Стан речовини на поверхні розділу фаз, що стикаються, відрізняється від її стану всередині цих фаз унаслідок відмінності молекулярних полів у різних фазах (рис. 1). Ця відмінність викликає особливі поверхневі явища на межі розділу фаз. Ці явища можуть бути як суто фізичними, так і супроводжуватися хімічними перетвореннями речовин. До поверхневих явищ належать: **поверхневий натяг, адсорбція, адгезія, когезія, змочування, розтікання однієї рідини поверхнею іншої, просочування** та ін.

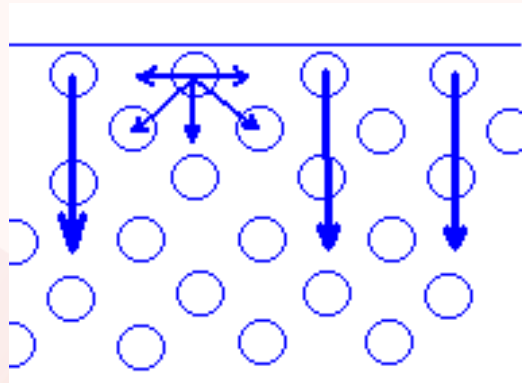
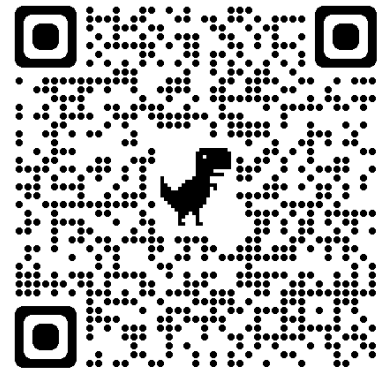


Рис. 1. Взаємодія між частинками речовини на поверхні розділу фаз та всередині фази



Поверхневі явища. Поверхневий натяг

Прояви поверхневих явищ залежать від природи речовин і величини поверхні між ними. Сила, яка діє на одиницю довжини межі розділу і зумовлює скорочення поверхні рідини, називається **силою поверхневого натягу** або **поверхневим натягом (σ)**. Вона спрямована тангенціально до поверхні рідини. Поверхневий натяг (питому енергію) ще визначають як **роботу, яка витрачається на утворення 1 м^2 нової поверхні розділу фаз**. Поверхневий натяг вимірюють у Дж/м² або Н/м. Від значення σ залежить розмір крапель рідини, яка розпилюється, меніск, величина пухирців газу, що проходить крізь рідину, змочуваність або не змочуваність рідиною поверхні твердого тіла, капілярне всмоктування, яке відіграє важливу роль у таких процесах, як міграція вологи у ґрунтах, водопостачання рослин. Поверхневий натяг визначає також форму клітини та її частин, відіграє важливу роль у сприйнятті та передаванні нервових імпульсів і проникності клітинних мембран тощо. Для тіл у твердому стані порівняно із рідинами міжмолекулярні та міжатомні взаємодії є значно більшими. Відповідно вони мають і більший поверхневий натяг або більшу питому енергію поверхні. Поверхневий натяг залежить від природи речовини та граничних середовищ, температури, наявності домішок.

Поверхневий натяг

Поверхневі молекули рідини завжди перебувають під дією сили, яка намагається втягнути їх всередину, тобто поверхня рідини намагається скоротитися. Поверхневий натяг виникає як у випадку поверхні розділу між рідиною і газом, так й у випадку поверхні розділу двох різних рідин. Своєю появою сили поверхневого натягу завдячують поверхневій енергії. Молекула всередині рідини зазвичай оточена іншими молекулами з усіх боків. Молекула, яка знаходиться на межі поділу фаз, наприклад, з газом оточена сусідніми молекулами лише з однієї сторони. Сили електростатичного притягання, які діють на молекулу поблизу поверхні, зі сторони сусідніх молекул у рідині значно більші, ніж зі сторони її сусідніх молекул у газі (рис. 2). Це обумовлене тим, що щільність розташування молекул у рідині в сотні й тисячі разів більша, ніж у газі. У зв'язку із цим на молекулу, яка розташована на поверхні рідини, дія сил є не скомпенсованою. Рівнодійна цих сил спрямована вглиб рідини.

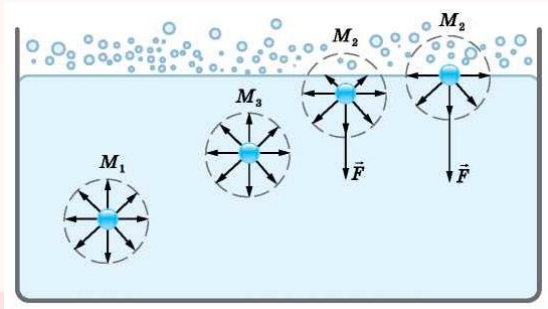


Рис. 2. Властивості молекул у поверхневому шарі та в об'ємі системи істотно відрізняються між собою

Поверхнева енергія

За фізичною сутністю поверхнева енергія — це надлишкова енергія поверхневого шару на межі двох фаз, зумовлена різницею міжмолекулярних взаємодій в цих фазах. Поверхневі атоми твердого тіла або рідини взаємодіють з меншою кількістю сусідів, ніж аналогічні атоми всередині.

Поверхнева енергія G_s — це енергія, яка потрібна на виконання роботи зі збільшення площі поверхні на одиницю:

$$G_s = \sigma \cdot S,$$

де S — площа поверхні; σ — поверхневий натяг. Нижній індекс «s» означає, що цей параметр характеризує саме поверхню. Вимірюється у Дж/м² або в ерг/см².



Поверхневий натяг

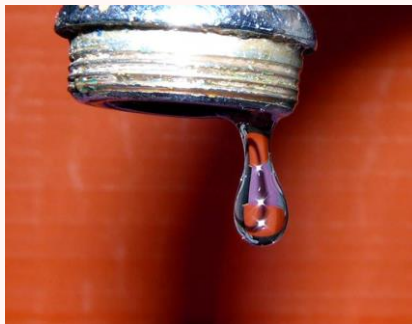
Для характеристики поверхні поділу, що відділяє дану фазу від іншої, вводиться **поверхневий натяг (σ)** – відношення поверхневої енергії до площі поверхні поділу фаз:

$$\sigma = \frac{G_s}{S}, \quad [\sigma] = 1 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = 1 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = 1 \frac{\text{Н}}{\text{м}}.$$

Поверхневий натяг суттєвим чином залежить від таких факторів:

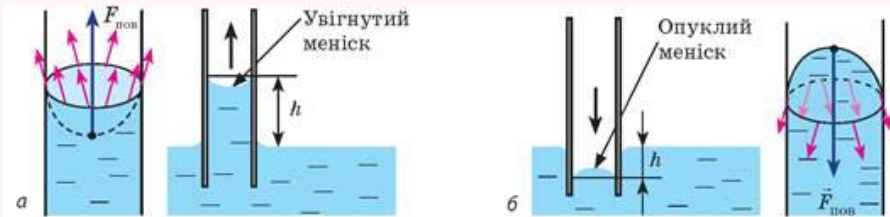
- природи рідини;
- температури, а саме з її підвищенням збільшується середня відстань між частинками рідини, й сили міжмолекулярного притягання закономірно зменшуються; тому із підвищенням температури рідини її поверхневий натяг зменшується;
- тиску, адже поверхневий натяг залежить від складу газу та його тиску над поверхнею рідини, хоча ця залежність є слабкою й зазвичай не береться до уваги;
- природи й концентрації розчинених речовин;
- наявності у складі рідини поверхнево активних речовин;
- властивостей газу, з яким рідина межує.

Методи визначення поверхневого натягу

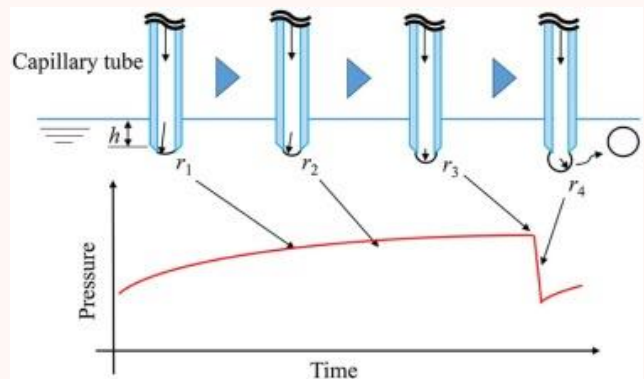


**Методи визначення
поверхневого натягу**

**капілярного підняття
рівня рідини**



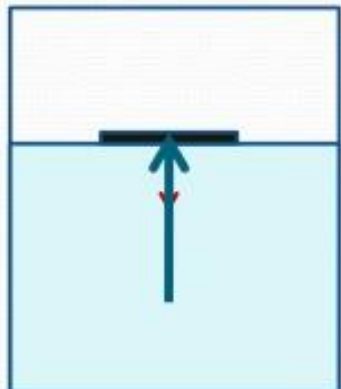
**Максимального тиску
бульбашок газу на рідину
(метод Ребіндера)**



**Підрахунку краплин
(сталагмометричний метод)**



Приклади явищ поверхневого натягу



Поняття про абсорбцію й адсорбцію

Явище поглинання однієї речовини іншою називають **сорбцією**. Процес, зворотний до сорбції, називається **десорбцією**. Залежно від характеру взаємодії між речовинами, які адсорбують та адсорбуються, розрізняють кілька видів сорбції. Якщо речовина, яка поглинається, дифундує всередину твердої чи рідкої фази, рівномірно розподіляючись по всьому об'єму поглинача (вбирного тіла), процес називається **абсорбцією** (наприклад, розчинення водню у металічному паладії, процес сатурації у цукровій промисловості, добування хлоридної кислоти у заводських умовах тощо). Поглинання речовини із газової або рідкої фази поверхневим шаром твердого тіла або рідини називається **адсорбцією**.

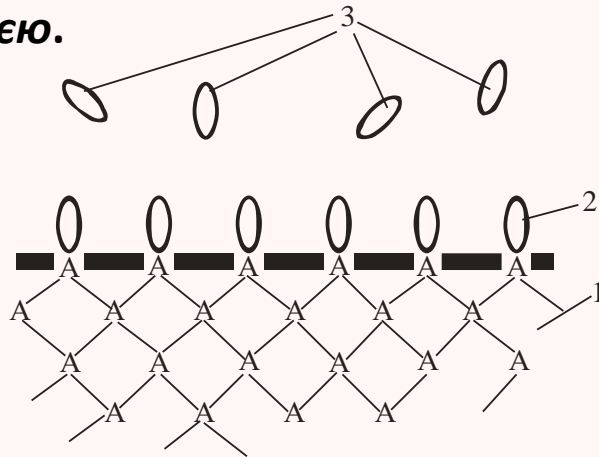


Рис. 3. Схема процесу адсорбції:

- 1 – адсорбент;**
- 2 – адсорбат;**
- 3 – адсорбтив**

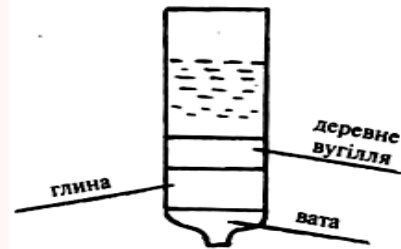
Речовина, що поглинає (тверде тіло або рідина), називається **адсорбентом**, речовина, яка поглинається – **адсорбтивом**, а шар, адсорбованих на поверхні адсорбенту молекул адсорбтиву – **адсорбатом** (рис. 3).

Адсорбція

Адсорбція (від лат. ad - на, і sorbeo - поглинаю) - явище поглинання речовини з газуватого середовища чи розчину поверхневим шаром рідини або твердого тіла.

Адсорбція відома людству з давніх-давен, її широко використовують у наші дні. Ще в Стародавньому Єгипті, Індії, Греції деревне вугілля та глину як сорбенти використовували для очищення води, пива, вина та під час лікування отруєнь, дизентерії, гепатиту тощо. У «Каноні лікарської науки» Авіценна описав методи вживання сорбентів як засобу профілактики багатьох хвороб.

Очищення води в давнину. У велике глиняне горнятко з дірками в споді насипали шар крупного гравію, потім - шари піску, деревного вугілля, знов піску й гравію. У горнятко наливали воду, яка поступово проходила крізь шари фільтрувальних матеріалів і стікала в посудину.



Активоване вугілля

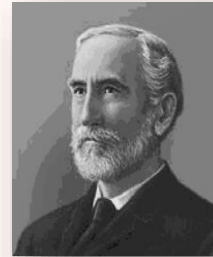
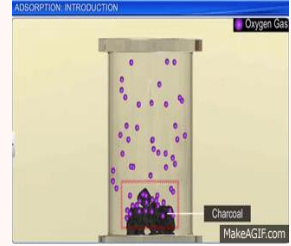
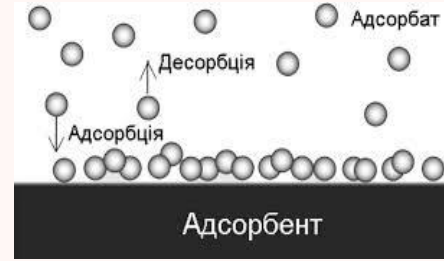
Активоване вугілля — це пориста вуглецева речовина з високими адсорбційними властивостями та гідрофобністю. Його отримують **карбонізацією** з органічних матеріалів (деревини, кісток, цукру, крові, горіхової шкаралупи, торфу, бурого вугілля, відходів паперового виробництва) із подальшим активуванням. Завдяки пористій поверхні (площа питомої поверхні вугілля становить 400-800 м²/г) воно добре поглинає гази та розчинені речовини. Активоване вугілля застосовується як адсорбент у засобах протигазового захисту, медицині, хімії, харчовій промисловості, а також як носій каталізаторів у технологічних процесах, сорбент для концентрування мікродомішок в аналітичній хімії. У кулінарії активоване вугілля використовують як сурогат натурального барвника — чорнил каракатиці.



Адсорбція

Адсорбцію газуватих речовин свіжопрожареним деревним вугіллям одночасно (1777 р.) відкрили Карл Шеєле і Фонтана Феліче. Відтоді активоване вугілля почали широко застосовувати у традиційній медицині.

Згодом було з'ясовано, що обсяг поглинутого газу залежить від його природи та типу активованого вугілля. У 1875 р. хімік Товій Ловіц відкрив явище адсорбції вугіллям у рідкому середовищі, докладно дослідив його та запропонував використовувати деревне вугілля для ефективного очищення води, лікарських препаратів, спирту, вина, різноманітних органічних сполук.



**Джозайя
Уїллард
Гіббс
(1839-1903 рр.)**



**Ірвінг
Ленгмюр
(1881-1957 рр.)**



**Майкл Полянї
(1891-1976 рр.)**

Адсорбенти

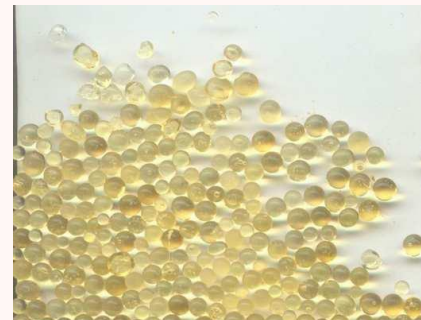
Деревне вугілля



Силікагель



Алюмогель



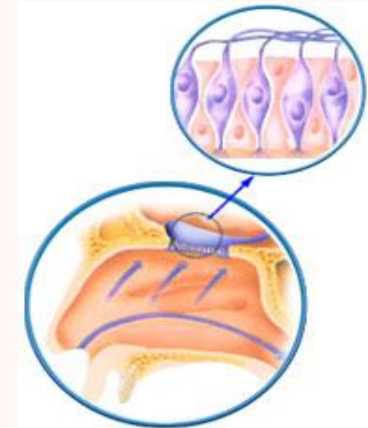
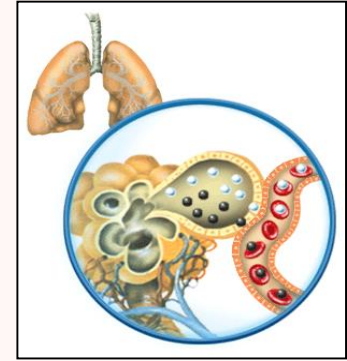
Тваринне (кісткове) вугілля



Адсорбційні явища у живій і неживій природі

Водні й газові розчини органічних і неорганічних речовин проходять крізь товщі гірських порід і ґрунти – величезні природні адсорбційні колони.

Легенева тканина адсорбує кисень, який транспортується в організмі за участю гемоглобіну крові. Обмін речовин і енергії також відбувається внаслідок здатності поверхні біологічних мембран **адсорбувати (поглинати)** й **десорбувати (вивільняти)** речовини. Відчуття запаху та смаку також пов'язані з адсорбцією.



Застосування процесів адсорбції

Адсорбція є основою для численних промислових операцій і наукових досліджень. Чимало процесів очищення, відокремлення та розділення речовин, каталізу, техніки напівпровідників, медицини, будівництва, оборонної галузі, криміналістики, захисту довкілля ґрунтуються на використанні цього явища. Тобто застосування адсорбції в новітніх і традиційних технологіях слугує задоволенню потреб людини в духовних і матеріальних цінностях, збереженню здоров'я тощо.

Процеси адсорбції досліджують хіміки у багатьох лабораторіях. Провідною вітчизняною установою у цій галузі є Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка. Учені виявили, що іони найкраще поглинаються іонними адсорбентами (цеолітами), а молекули — адсорбентами молекулярної або атомної будови.

Активоване вугілля використовують у медицині, цукровому виробництві й виробництві спирту, у протигазах і побутових очисниках води. Активоване вугілля використовують для очищення води, промислових стоків і газових викидів, а також як лікарський засіб при отруєнні.

Застосування процесів адсорбції

Адсорбцію бойових отруйних речовин з повітря використав вчений М.Д. Зелінський, створивши під час Першої світової війни вугільний протигаз. Під час Першої світової війни німецькі війська застосували проти англійських військ отруйний газ хлор. Для захисту від хлору та інших небезпечних для здоров'я газів російський хімік М.Д. Зелінський у 1915 р. винайшов протигаз. Повітря, яким дихає людина у протигазі, проходить крізь шар активованого вугілля, що міститься у спеціальній коробці, й очищується. Протигаз використовують пожежники, працівники служб із ліквідації аварійних ситуацій на промислових об'єктах, при транспортуванні небезпечних речовин (рис. 4).



Рис. 4. Застосування явища адсорбції: а – у протигазі; б – для очищення води; в – у медицині



Застосування процесів адсорбції

Активоване вугілля як адсорбент використовують у цукровому виробництві для очищення цукрового сиропу від домішок, у виробництві спирту — для відокремлення від сивушних олій. Широкого застосування воно набуло в медицині для виведення токсичних речовин із шлунку, кишківника, інші сорбенти — з крові, плазми крові й лімфи. Однак потрібно знати, що за тривалого використання активованого вугілля організм втрачає такі поживні речовини, як білки, жири та вуглеводи.

У промисловості, окрім активованого вугілля, як адсорбенти використовують силікагель, аеросил (обидві речовини є гідратами силіцій(IV) оксиду $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), деякі мінерали, що належать до силікатів — солей силікатних кислот. Речовини з високою адсорбційною здатністю застосовують у різних фільтрах, при ліквідації забруднень водою нафтопродуктами. Адсорбенти містяться в побутових пристроях для очищення води, засобах для видалення запаху в холодильнику. Пакетики з гранулами силікагелю вміщують у корпуси наукових приладів для поглинання водяної пари з повітря.

Фізична і хімічна адсорбція

Залежно від характеру взаємодії частинок адсорбенту та адсорбтиву, розрізняють **фізичну** та **хімічну** адсорбцію. За фізичної адсорбції адсорбат утримується на твердій поверхні лише фізичними силами міжмолекулярної взаємодії (ван-дер-ваальсовими зв'язками). За хімічної адсорбції (**хемосорбції**) молекули адсорбату зв'язані з поверхнею твердого тіла звичайними ковалентними зв'язками, внаслідок чого утворюється нова хімічна сполука. Фізична адсорбція за своїм характером є оберненою, а хемосорбція – необерненою, оскільки молекули адсорбтиву зв'язані із адсорбатом міцними хімічними зв'язками та втрачають рухливість. При цьому хемосорбція вирізняється значно більшою кількістю теплоти, що виділяється, та в деяких випадках цілком відповідає тепловим ефектам утворення хімічних сполук. У випадку фізичної адсорбції можуть мати місце як **локалізована** (молекули адсорбату не здатні до переміщення по поверхні адсорбенту), так й **не локалізована адсорбція**. Для останньої характерним є те, що молекули адсорбату здатні переміщуватися по поверхні, долаючи певні потенційні бар'єри, які утворилися між місцями локації цих молекул. Залежно від агрегатного стану суміжних фаз, який надає певної специфіки явищу адсорбції, розрізняють адсорбцію газу на поверхні твердого тіла, адсорбцію розчиненої речовини на межі “тверде тіло – рідина” та “рідина – рідина”, а також адсорбцію на межі “рідкий розчин – газ”. Адсорбція газу на твердій поверхні є найпростішим і найпоширенішим у природі та техніці видом адсорбції.

Ізотерма адсорбції. Рівняння Фрейндліха

Ізотерма адсорбції, яка виражає залежність кількості адсорбованої речовини a в об'ємі адсорбційного шару, що віднесена до одиниці маси адсорбенту (моль/г), від рівноважного тиску (або концентрації) за умов постійної температури, на вигляд нагадує параболу (рис. 5а). Тому Г. Фрейндліх для її аналітичного визначення запропонував емпіричне рівняння:

$$a = \frac{x}{m} = k \cdot P^{\frac{1}{n}}$$

де x – кількість адсорбованої речовини; m – маса адсорбенту; P – рівноважний тиск; k та $1/n$ – константи, що характерні для даного процесу адсорбції, значення яких можна знайти із експериментальних даних.

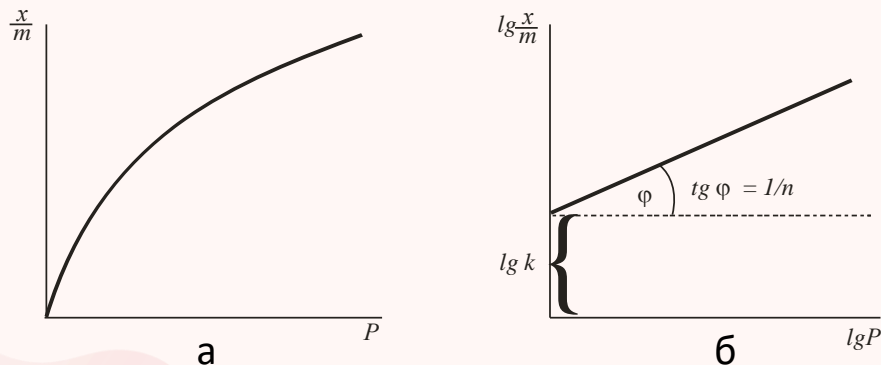


Рис. 5. Ізотерма адсорбції: а – у звичайних координатах; б – у логарифмічних координатах

Значення k може коливатися у широких межах та залежить від природи адсорбенту, його питомої поверхні. Показник $1/n$ є правильним дробом, значення якого змінюється у межах 0,2-1 та характеризує ступінь наближення ізотерми до прямої. Із підвищенням температури показник k , як правило, зменшується, а $1/n$ – навпаки, збільшується.

Основні положення теорії Ленгмюра

Перші теоретичні уявлення про природу адсорбції майже одночасно у 1915 р. розробили І. Ленгмюр та М. Полянї, які запропонували дві цілком протилежні теорії.

Основні положення теорії Ленгмюра:

1. Адсорбція молекул відбувається не всією поверхнею адсорбенту, а лише певними її ділянками – **активними центрами** (піки, підвищення, ребра та кути кристалів, межі зерен), які займають незначну частку поверхні адсорбенту, та є енергетично еквівалентними. Отже, поверхня адсорбенту є еквіпотенційною.
2. Адсорбційні центри мають дуже малий радіус дії, внаслідок чого кожний з них адсорбує лише одну молекулу адсорбтиву, і на адсорбенті утворюється **мономолекулярний шар**, який цілком поглинає собою всі адсорбційні сили сорбенту.
3. Адсорбовані молекули не взаємодіють між собою. Має місце так звана локалізована адсорбція, у якій кожний адсорбційний центр взаємодіє лише з однією адсорбованою молекулою, і ці молекули не переміщуються по поверхні.
4. Адсорбція є оборотним процесом: швидкість адсорбції v_a дорівнює швидкості десорбції v_d . При цьому швидкість досягнення адсорбційної рівноваги для різних газів є неоднаковою та залежить від температури.

Теорія Полянi

Основні положення теорії Полянi:

1. Адсорбція визначається суто фізичними силами. Адсорбція є оборотним рівноважним процесом.

2. Адсорбція є не локалізованою. На поверхні адсорбенту відсутні активні центри, проте існує безперервне силове поле, яке розповсюджується на значну відстань від поверхні (подібно до гравітаційного поля), що зумовлює існування поблизу поверхні сорбенту **адсорбційного об'єму**. Це призводить до формування на поверхні твердого тіла кількох шарів адсорбату. Перший мономолекулярний шар утворюється внаслідок ван-дер-ваальсової взаємодії адсорбату з твердим тілом. Виникнення наступних шарів є подібним до конденсації молекул пари на поверхні рідини. Дія адсорбційних сил зменшується з віддаленням від поверхні сорбенту та на деякій відстані зникає зовсім.

3. На притягання даної молекули до поверхні адсорбенту не впливають інші молекули, що сорбуються, внаслідок чого стає можливим здійснення **полімолекулярної адсорбції**.

4. Адсорбційні сили не залежать від температури, а отже, зі зміною температури адсорбційний об'єм залишається постійним. Це не суперечить тому, що з підвищенням температури адсорбція зменшується; у цьому випадку зниження адсорбції зумовлюється не зменшенням адсорбційних сил, а збільшенням інтенсивності теплового руху адсорбованих молекул, що призводить до збільшення десорбції.

Теорія БЕТ

Подальший розвиток уявлень І. Ленгмюра та М. Полянї було отримано в працях американських учених С. Брунауера, П. Еммета та Е. Теллера, які запропонували так звану **теорію БЕТ** та вивели **рівняння ізотерми адсорбції**:

$$a = \frac{a_{max} \cdot K \cdot \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \cdot \left[1 + (K - 1) \cdot \frac{P}{P_0}\right]}$$

де P_0 – тиск насиченої пари; P – рівноважний тиск газу (пари); P/P_0 – відносний тиск пари; a , a_{max} – мають ті самі значення, що й у рівнянні Ленгмюра; K – константа рівноваги полімолекулярної адсорбції.

При значеннях $P \gg P_0$ та $K \gg 1$ адсорбція призводить до утворення мономолекулярного шару, а рівняння переходить у рівняння адсорбції Ленгмюра.

Теорія БЕТ

Основні положення теорії БЕТ:

1. На поверхні адсорбенту є певна кількість рівноцінних за енергетичним станом активних центрів.
2. Взаємодія сусідніх адсорбованих молекул у першому та останньому шарах відсутня.
3. Кожна молекула попереднього шару являє собою можливий активний центр для формування наступного адсорбційного шару.
4. Усі молекули у другому та більш віддалених шарах за своєю поведінкою не відрізняються від молекул рідини.

Таким чином, адсорбована фаза може бути представлена як сукупність адсорбційних комплексів – ланцюгів молекул, перша з яких пов'язана з поверхнею адсорбенту. Усі ці ланцюги енергетично не взаємодіють один з одним.

Адсорбція на межі “тверде тіло – рідина”.

Правило Ребіндера

На межі “тверде тіло – розчин” розрізняють два види адсорбції: **молекулярну** або **адсорбцію неелектролітів**, коли тверде тіло сорбує молекули адсорбтиву, та **іонну**, коли адсорбент вибірково поглинає із розчину один із видів іонів розчиненого електроліту. Є деякі особливості процесу адсорбції із розчинів неелектролітів у порівнянні з адсорбцією газів на твердій поверхні, а саме:

1. Процеси дифузії у розчинах є набагато повільнішими, ніж у газах, тому адсорбційна рівновага встановлюється значно довше (від кількох годин до кількох діб). Для підвищення швидкості процесу адсорбенти часто розтирають до стану дрібного порошку, а утворену суспензію адсорбенту безперервно перемішують.

2. Поряд із адсорбентом та адсорбтивом у системі присутній ще й розчинник, який також може адсорбуватися. Отже, існує конкуренція між молекулами розчинника і розчиненої речовини, яка описується **правилом Ребіндера: адсорбція розчиненої речовини на твердій поверхні буде тим більшою, чим більшою є різниця полярностей між розчинником і твердим адсорбентом.**

Адсорбція на межі “тверде тіло – рідина”

3. Адсорбція із розчинів відрізняється більшою специфічністю, ніж у випадку із газами. На поверхні адсорбенту можна прищепити ті чи інші функціональні групи, які здатні до специфічної взаємодії, наприклад утворення водневих зв'язків або диполь-дипольної взаємодії.

4. Розроблено способи приготування дуже тонкопористих адсорбентів із переважаючим розміром пор менш ніж 10^{-9} м. У такі пори молекули, які містять більше 20–30 атомів, не вміщуються і адсорбуватимуться лише на зовнішній поверхні зерен адсорбенту. Такі поглиначі називаються **молекулярними ситами**, їх використовують для розділення суміші речовин за розмірами молекул.

Слабкі електроліти із розчинів адсорбуються на поверхні адсорбенту майже цілком у вигляді недисоційованих молекул (подібно до неелектролітів).

Адсорбція із розчинів сильних електролітів.

Правило Фаянса-Пескова

Адсорбція із розчинів сильних електролітів також має особливості:

1. Сильні електроліти адсорбуються у вигляді іонів.
2. Катіони та аніони мають різну здатність адсорбуватися на поверхні твердого тіла.

Часто адсорбується вибірково лише катіон або лише аніон.

3. Внаслідок цього на поверхні адсорбенту утворюється **подвійний електричний шар (ПЕШ)**. Шар іонів, розміщений безпосередньо на кристалічній поверхні твердого тіла, називається **потенціал-визначальним шаром іонів**, а зовнішній – **шаром компенсаційних іонів** (протиіонів). Кількість зарядів у шарі протиіонів є еквівалентною до кількості зарядів у потенціал-визначальному шарі.

4. Із підвищенням температури адсорбція іонів збільшується, хоча й не так різко, як у випадку із хемосорбцією.

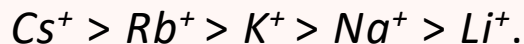
5. Потенціал-визначальний шар відрізняється високою специфічністю.

Адсорбція із розчинів сильних електролітів.

Правило Фаянса-Пескова

Правило Фаянса–Пескова: на твердому тілі з іонною кристалічною ґраткою переважно адсорбуються іони, які входять до складу кристалічної ґратки, оскільки вони її добудовують.

Добре адсорбуються також **ізоморфні іони**, які є близькими до іонів кристалічної ґратки за своїми розмірами та властивостями. На кристалі з іонною структурою добре адсорбуються іони, які з одним із іонів твердого тіла утворюють мало-розчинну сполуку. На неполярній або аморфній поверхні, а також у компенсаційному шарі добре адсорбуються, по-перше, полівалентні іони (причому, значно ефективніше, ніж одновалентні), а по-друге, здатність іонів адсорбуватися підвищується зі збільшенням їх маси або об'єму. При цьому виникають ліотропні ряди, наприклад:



Іонообмінна адсорбція

Обмін іонів адсорбату на іони з розчину називається **іонообмінною адсорбцією** або просто **іонним обміном**. За таких умов із адсорбенту десорбується деяка кількість іонів, а із розчину поглинається еквівалентна кількість інших іонів того ж знаку. **До особливостей іонообмінної адсорбції можна віднести:**

- специфічність (або вибірковість), яка залежить від хімічної природи поверхні адсорбенту та властивостей іонів, що адсорбуються. На одному адсорбенті обмінюються лише катіони, на іншому – лише аніони;
- як правило, іонообмінна адсорбція є оборотною, хоча іноді може мати й частково необоротний характер;
- іонообмінна адсорбція відбувається повільніше, ніж молекулярна;
- якщо в іонному обміні беруть участь (сорбуються чи десорбуються) іони H^+ та OH^- , то це спричиняє зміну pH розчину;
- реально в обміні беруть участь іони зовнішнього шару (компенсаційного).

Рівняння Нікольського

Обмін іонів у потенціал-визначальному шарі є ускладненим і може здійснюватися лише в особливих умовах. Для опису ізотерми іонообмінної адсорбції запропоновано **рівняння Б.П. Нікольського**:

$$\frac{x_1^{1/z_1}}{x_2^{1/z_2}} = K \cdot \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}$$

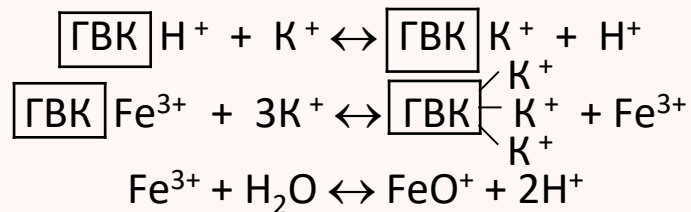
де x_1 та x_2 – кількість адсорбованих іонів; a_1 та a_2 – активності цих іонів у розчині при досягненні рівноважного стану; z_1 та z_2 – заряди (або валентності) іонів; K – константа обміну.

Поняття про ґрунтовий вбираючий комплекс

Тверді тіла, здатні до обміну іонів, називаються *іонообмінниками* або *іонітами* й поділяються на *катіоніти* (обмін катіонами) та *аніоніти* (обмін аніонами). Крім того, іоніти поділяють на природні, наприклад неорганічні силікати або цеоліти (глауконіт, шабазит, клиноптилоліт) та органічні гумусові (гумінові) речовини, що знаходяться у ґрунті, а також синтетичні смоли. На основі уявлень про обмінну адсорбцію К.К. Гедройц створив своє вчення про *ґрунтовий вбираючий комплекс (ГВК)*, який має важливе значення для вирішення проблеми підвищення родючості ґрунтів. Він довів, що процес обміну іонів у ґрунтах відбувається у чітко еквівалентних співвідношеннях. Завдяки обміну іони, потрібні для розвитку рослин, затримуються у ґрунті достатньо довго та не вимиваються дощовою водою. Численними експериментами К.К. Гедройц довів, що в обміні у ґрунтах беруть участь лише катіони, причому їх обмінна здатність є тим вищою, чим більша валентність, а у межах іонів однієї валентності – чим більшою є їх атомна маса. Чим вища ємність *ГВК*, тим вищим є коефіцієнт використання добрив рослинами. Кількісно іонообмінні можливості ґрунту характеризуються також *ємністю вбирання* або *ємністю катіонного обміну (ЄКО)*, яка є важливим показником родючості ґрунту. Вона змінюється від 5–6 на підзолистих ґрунтах до 60–65 ммоль-екв на 100 г сухого ґрунту для чорноземів.

Кислотність ґрунтів

Важливою характеристикою є **кислотність ґрунтів**, яку поділяють на **активну** (актуальну) та **потенційну**, що у свою чергу поділяється на **обмінну** та **гідролітичну**. Активна кислотність зумовлена вільними або фізично адсорбованими на сухому ґрунті слабкими органічними кислотами, карбонатною кислотою, гідролітично кислими солями Алюмінію та Феруму. При обробці ґрунту дистильованою водою іони H^+ переходять у розчин. Обмінна кислотність зумовлена іонами H^+ , Fe^{3+} та Al^{3+} , які витискуються із *ГВК* катіонами розчину солі сильної кислоти та сильної основи, наприклад *KCl*:



Отже, після обробки ґрунту нейтральною сіллю, маємо зниження рівня *pH* на 0,5–1,5. Та частина адсорбованих іонів, яка залишається в *ГВК* і переходить у розчин лише за умов обробки ґрунту розчином гідролітично-лужної солі, наприклад CH_3COONa , називається **гідролітичною**. При обробці ґрунту розчином CH_3COONa визначають сумарний показник – активну, обмінну та гідролітичну кислотність. Саме цю величину використовують для обчислення норм вапнування (для кислих ґрунтів) та гіпсування (для солонцюватих ґрунтів).

Адсорбція на поверхні розділу “рідина – газ”.

Поверхнево-активні речовини

Адсорбція на поверхні розділу “рідина – газ” вирізняється деякими характерними особливостями у порівнянні з процесом адсорбції на межі “тверде тіло – газ”. По-перше, рівноцінність усіх ділянок рідкої поверхні виключає орієнтацію молекул адсорбтиву в суворо визначених її місцях. По-друге, молекули отримують можливість вільно переміщуватися по поверхні та перебувати у тепловому русі. Величина адсорбуючої поверхні S рідини може бути точно змінена, чого майже не можна добитися по відношенню до твердих адсорбентів. Характерною відмінністю адсорбції на межі поділу “рідина – газ” також є те, що зміна поверхневої енергії у процесі адсорбції може бути визначена безпосередньо.

Усі розчинні речовини за їх здатністю адсорбуватися на межі розділу “рідина – повітря” поділяються на дві групи: **поверхнево-активні** та **поверхнево-неактивні речовини**. Перші повинні мати більший поверхневий натяг, ніж розчинник, порівняно малу розчинність, а також бути здатними різко змінювати властивості поверхні адсорбенту внаслідок утворення тонких мономолекулярних адсорбційних шарів.

Види адсорбції

Види адсорбції

ПОЗИТИВНА

У розчинах поверхнево-активних речовин взаємодія між молекулами ПАР та диполями води слабша, ніж між молекулами розчинника, тому молекули ПАР виштовхуються з об'єму розчину в поверхневий шар

$$\Gamma > 0$$

НЕГАТИВНА

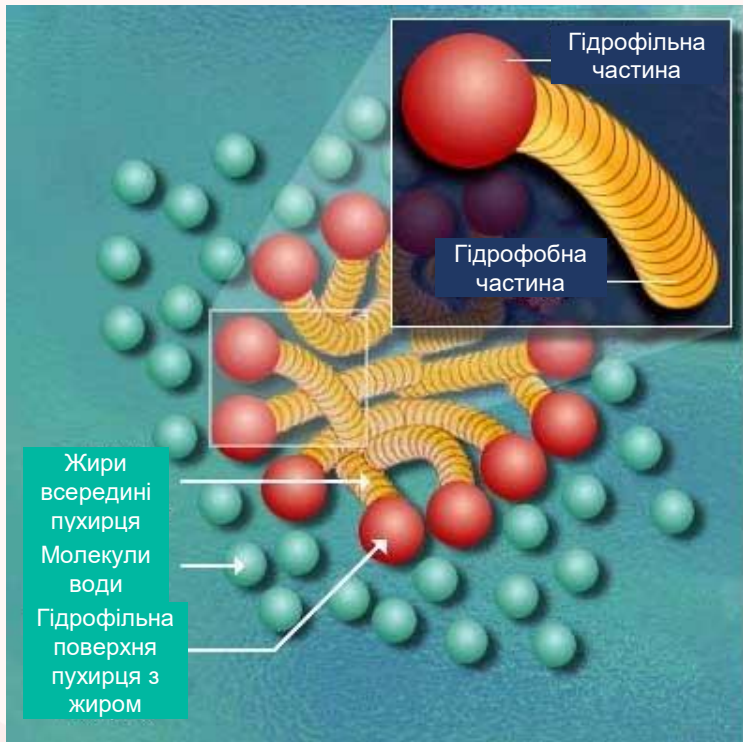
Поверхнево-неактивні речовини зазвичай добре розчинні у воді й взаємодія їх із розчинником сильніша, ніж між молекулами розчинника, тому вони прагнуть піти з поверхні вглиб розчину

$$\Gamma < 0$$

Поверхнево-активні речовини

ПАР – це сполуки, які адсорбуються на поверхні поділу фаз і зменшують поверхневий натяг води.

Американські вчені І. Ленгмюр та Гаркінс висунули припущення, що ПАР мають дифільну природу, тобто їх молекули складаються з двох частин – полярної та неполярної.



а) Молекула мила



б) Взаємодія молекул мила з жировим забрудненням



в) Утворення частинки жирового забруднення



Поверхнево-активні речовини

При розчиненні у воді органічних речовин, молекули яких є **дифільними**, тобто мають неполярну **гідрофобну** вуглеводневу частину (її умовно позначають як $-$) та **гідрофільну** полярну групу ($-COOH$; $-OH$; $-NH_2$, яку умовно позначають як \circ), взаємодія між молекулами води в об'ємі розчину є сильнішою, ніж між молекулами води і молекулами таких речовин. Тому вони будуть виштовхуватися із об'єму розчину в поверхневий шар рідини, тобто знижувати її поверхневий натяг (σ). Такі речовини називаються **поверхнево-активними речовинами (ПАР)**. Під час їх розчинення у воді гідрофільна частина молекул занурюється у воду, а гідрофобний вуглеводневий ланцюг виштовхується на поверхню (рис. 6), зменшуючи тим самим поверхневий натяг розчину.

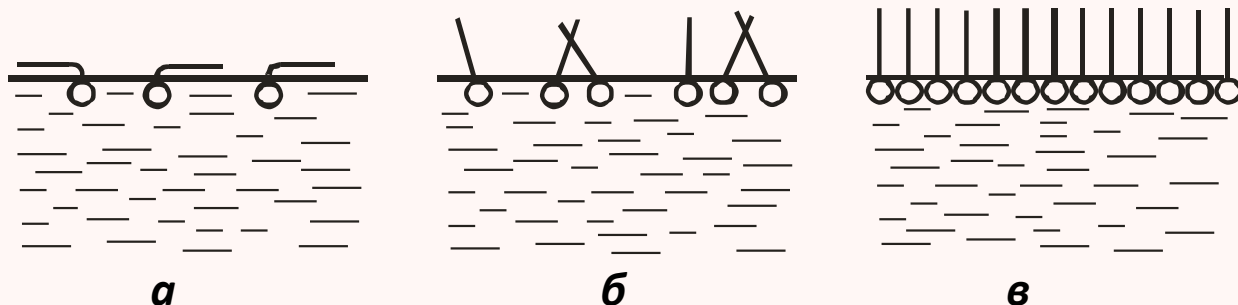
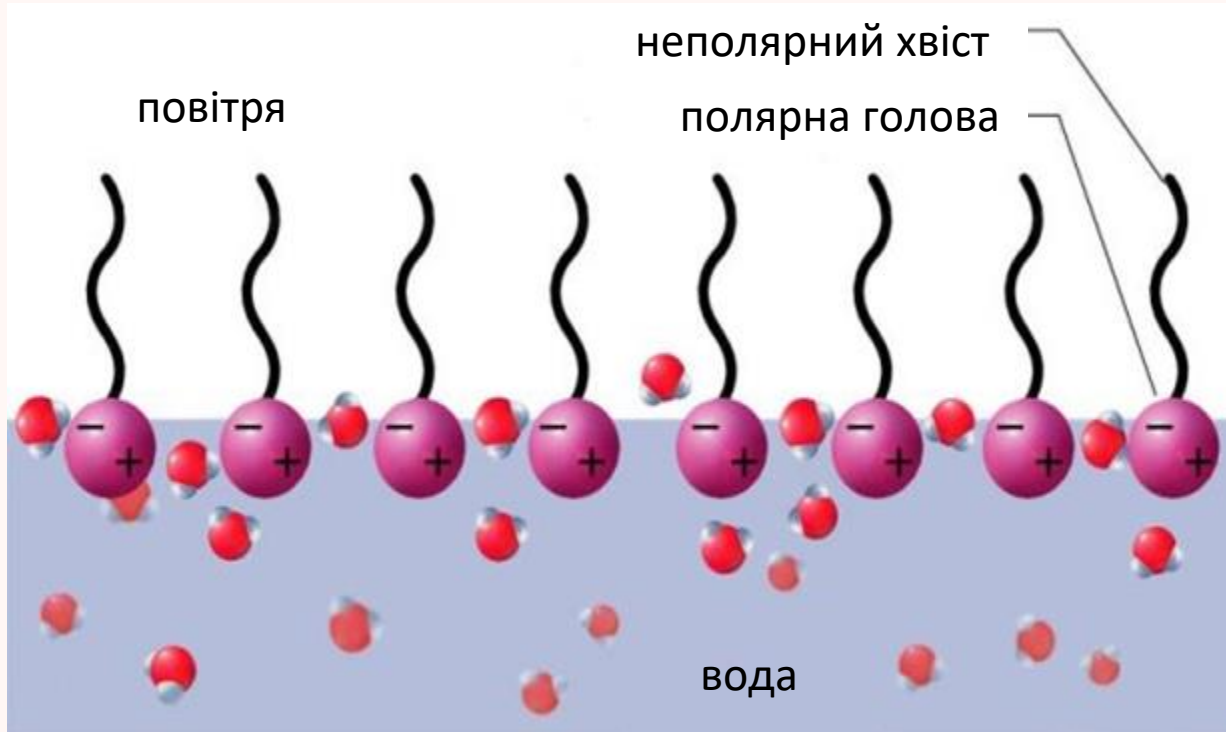


Рис. 6. Розміщення адсорбованих молекул у поверхневому шарі: ненасиченому – а, б; насиченому – в

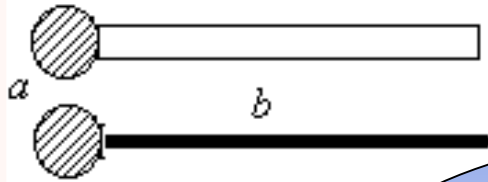
Поверхнево-активні речовини

У процесі сорбції проходить не тільки накопичення ПАР у поверхневому шарі, але й їх орієнтація – полярна частина направлена у полярне середовище, а неполярна – у неполярне.

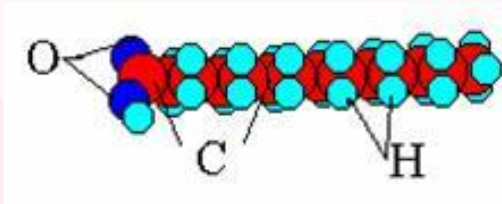


Поверхнево-активні речовини

a – полярна частина,
забезпечує здатність до
дисоціації, наприклад
групи -ОН, -NH₂, -COOH



b – неполярна частина,
має слабе силове поле,
наприклад вуглеводневий
радикал



Рівняння Гіббса. Правило Траубе

За низьких концентрацій ПАР вуглеводневі частини молекул наче лежать на поверхні (рис. 6а). При збільшенні концентрації вони цілком виштовхуються в газову фазу, утворюючи поступово на поверхні води мономолекулярний шар (рис. 6б та 6в). Взаємозв'язок між кількістю ПАР, адсорбованою на поверхні рідини, та зміною її поверхневого натягу залежно від концентрації розчину встановлює **рівняння Гіббса**:

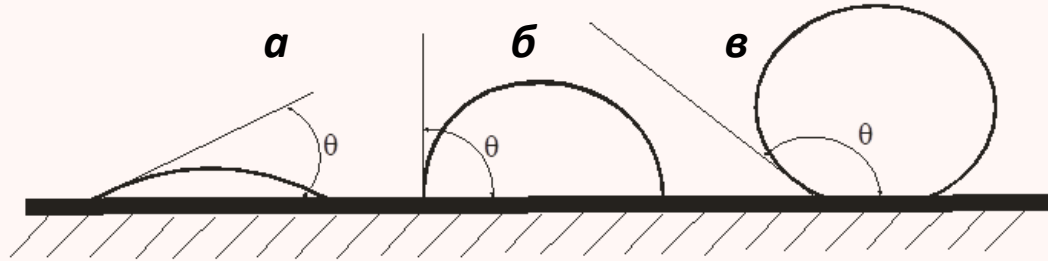
$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

де Γ – концентрація розчиненої ПАР на одиницю поверхні розчину; T – абсолютна температура; R – універсальна газова стала; $d\sigma/dc$ – градієнт поверхневого натягу за концентрацією, який має назву **поверхневої активності**, й залежить від хімічного складу та будови молекул ПАР. Якщо зі збільшенням концентрації поверхневий натяг рідини збільшується, тобто поверхнева активність є позитивною величиною, то $\Gamma < 0$, і розчинена речовина виштовхується із поверхневого шару. Коли поверхнева активність є негативною величиною, то $\Gamma > 0$, і речовина накопичується на поверхні. При вивченні поверхневого натягу водних розчинів у гомологічному ряді жирних кислот було встановлено, що подовження ланцюга в їх молекулах на радикал $-\text{CH}_2-$ збільшує здатність до адсорбції у 3,2 рази. Ця закономірність отримала назву **правила Траубе: поверхнева активність ПАР у гомологічних рядах збільшується у 3,0–3,5 рази при подовженні вуглеводневого ланцюга на одну групу $-\text{CH}_2-$, яку ще називають гомологічною різницею.**

Гідрофільні та гідрофобні поверхні. Змочування

На межі розділу трьох фаз “тверде тіло – рідина – газ” співвідношення між поверхневими силами є значно складнішим. Якщо нанести краплю води на поверхню твердого тіла, то можливими є два цілком різні варіанти:

- крапля змочує поверхню і розтікається по ній (крайовий кут змочування $\theta < 90^\circ$), тобто поверхня є **гідрофільною** (рис. 7а та 7б);
- крапля не змочує поверхню і залишається у вигляді кульки (крайовий кут змочування $\theta > 90^\circ$), тобто поверхня є **гідрофобною** (рис. 7в).



**Рис. 7. Крайові кути змочування: гідрофільна поверхня – а, б;
гідрофобна поверхня – в**

Процес змочування проходить зі зменшенням вільної поверхневої енергії, а отже, відбувається самовільно із виділенням теплоти. Тому ступінь гідрофільності твердої поверхні можна оцінювати за теплотою її змочування.

Змочування

До гідрофільних речовин належать сполуки, що мають іонні кристалічні ґратки (зокрема, оксиди та гідроксиди металів, мінеральні солі, силікати, глини). Гідрофобні властивості, як правило, має більшість органічних сполук (парафіни, тверді жири, вугілля, сажа). Усі вони добре змочуються вуглеводнями. Отже, тверді тіла добре змочуються рідинами, спорідненими із ними за своєю природою та полярністю. Ступінь гідрофільності твердої поверхні можна змінити. Це здійснюється за допомогою ПАР, молекули яких мають дифільну структуру. Поверхнево-активні речовини заздалегідь наносять на тверду поверхню або розчиняють у рідині, якою змочують тверде тіло. Наприклад, мило у воді різко гідрофілізує поверхню вугілля, жиру, парафіну та інших гідрофобних речовин (рис. 8а).

Гідрофілізація поверхні застосовується під час захисту рослин від хвороб та шкідників. Хітиновий покрив комах, поверхня листя є гідрофобними. Пестициди та інші хімікати, як правило, використовують у вигляді водних розчинів, суспензій, емульсій. Їх біологічна активність різко зростає від добавок ПАР (мила, сульфокислот, казеїну тощо). Відповідно, в декілька разів зменшуються норми витрат отрутохімікатів, розширюються можливості використання різних препаратів без порушення екологічних нормативів.

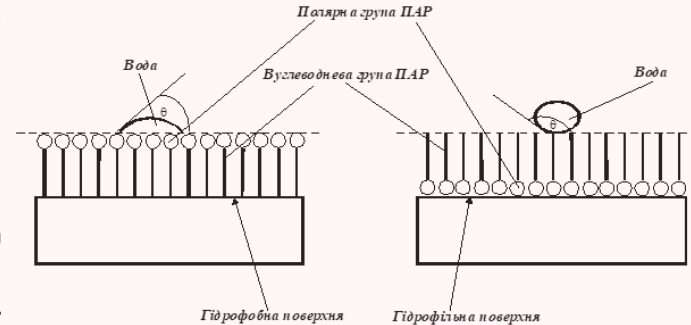
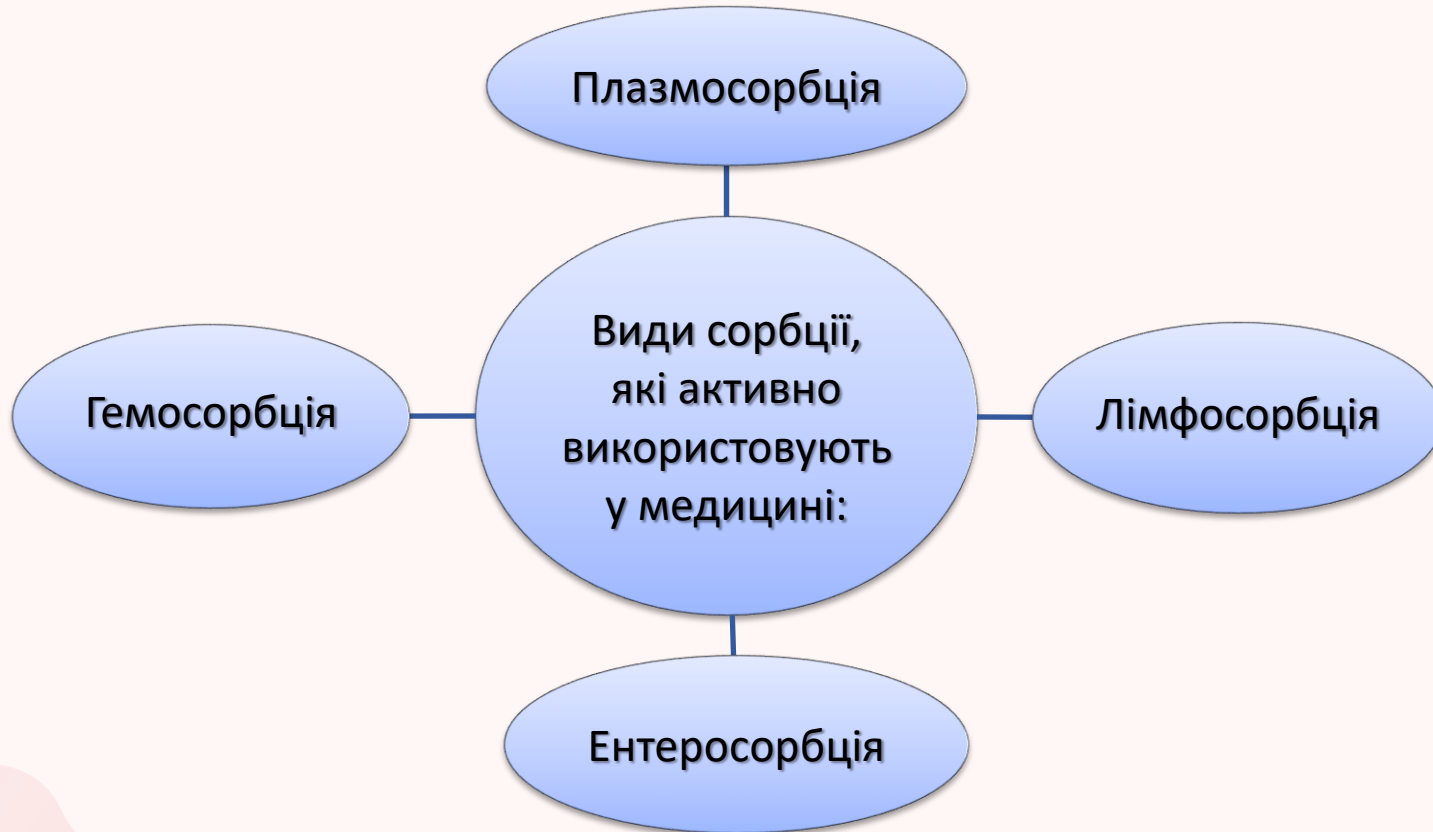


Рис. 8. Гідрофілізація (а) та гідрофобізація (б) поверхні

Використання сорбції у медицині



Хроматографічний метод

Окрім свого головного завдання – якісного та кількісного аналізу складних сумішей, хроматографічні методи вирішують й наступні завдання:

- ідентифікація речовин і встановлення відмінностей між ними
- розділення складних сумішей на окремі компоненти з препаративною метою
- випробування речовин на однорідність та чистоту
- очистка речовин від домішок
- концентрування речовин та їх виділення із розведених розчинів чи сумішей

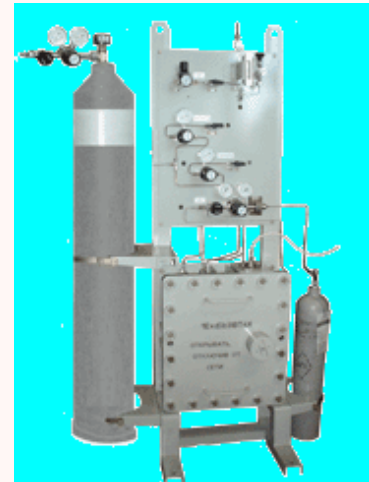
Види хроматографії

Залежно від агрегатного стану рухомої фази розрізняють:

**рідинну
хроматографію**



**газову
хроматографію**



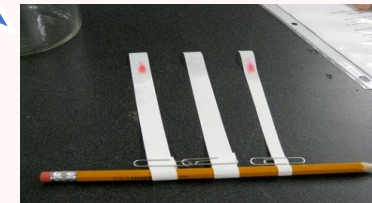
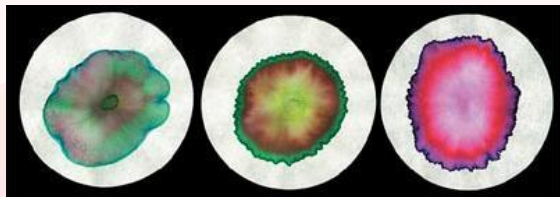
Види хроматографії

Колонкову
хроматографію

Тонкошарову
хроматографію

В залежності від методу,
яким проводиться
розділення, розрізняють:

Паперову
хроматографію



Види хроматографії

В залежності від напрямку руху розчинника розрізняють:

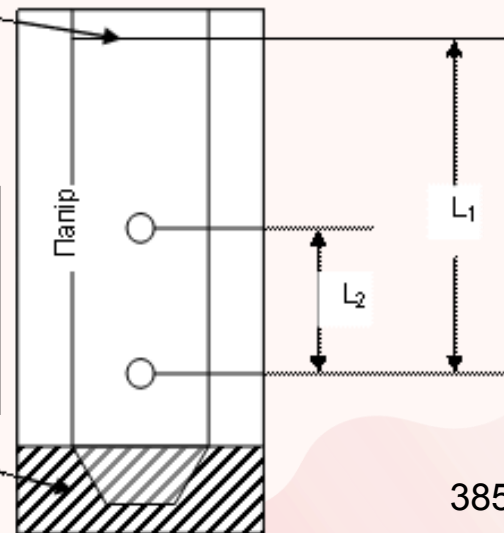
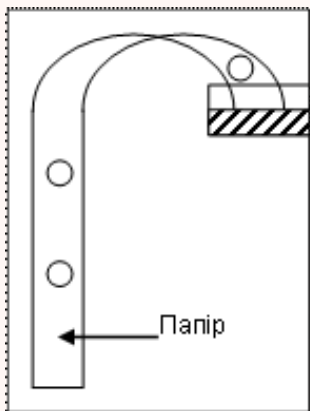
Рухома фаза

низхідну
хроматографію

Фронт
розчинника

висхідну
хроматографію

Рухома фаза
(розчинник)



Тестові завдання

1. Процес, під час якого відбувається хімічна взаємодія між молекулами адсорбату та поверхнево-активними молекулами адсорбенту, називають:

- A сублімацією;
- B хемосорбцією;
- C сольватацією;
- D гідратацією.

2. Як змінюється поверхневий натяг рідин при підвищенні температури?

- A спочатку збільшується, а потім зменшується;
- B збільшується;
- C спочатку зменшується, а потім збільшується;
- D зменшується.

3. При підвищенні температури хемосорбція:

- A збільшується;
- B зменшується;
- C не змінюється;
- D змінюється невизначено.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

4. На якому явищі базується використання активованого вугілля у медичній практиці?

- A адгезія;
- B когезія;
- C розтікання;
- D адсорбція.

Інтерактивна вправа

5. Поверхневими називаються явища, які відбуваються:

- A у гомогенній системі;
- B на рухомій поверхні;
- C на межі поділу фаз;
- D в усьому об'ємі розчину.

6. Зв'язок між якими величинами виражається рівнянням Гіббса?

- A адсорбцією та концентрацією речовини у розчині;
- B поверхневим натягом та концентрацією речовини у розчині;
- C вільною поверхневою енергією та площею поверхні;
- D адсорбцією, концентрацією розчину та поверхневою активністю.



Тестові завдання

7. В яких одиницях виражають поверхневий натяг?

А Дж/моль;

С Н/м³;

В Дж/м²;

Д Дж/моль · К.

8. Як змінюється процес фізичної адсорбції зі зниженням температури?

А не змінюється;

С зменшується;

В змінюється невизначено;

Д збільшується.

9. Речовини, які зменшують поверхневий натяг води, називаються:

А поверхнево-активними;

С поверхнево-неактивними;

В оптично активними;

Д полярографічно активними.

10. Характерною особливістю будови молекул поверхнево-активних речовин є їх:

А дифільність;

С неполярність;

В полярність;

Д іоногенність.

Колоїдні системи: класифікація, властивості



План

1. Завдання колоїдної хімії. Поняття про дисперсні системи
2. Дисперсність. Питома поверхня
3. Класифікація дисперсних систем
4. Агрегативна стійкість колоїдно-дисперсних систем
5. Загальні умови добування колоїдних систем
6. Конденсаційний метод добування колоїдних систем
7. Види диспергування. Механічне і ультразвукове диспергування
8. Кавітація. Пептизація. Діаліз. Електродіаліз. Ультрафільтрація
9. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем
10. Броунівський рух. Рівняння Ейнштейна-Смолуховського
11. Дифузія. Флуктуація. Осмотичний тиск колоїдних систем
12. Оптичні властивості колоїдних систем. Опалесценція
13. Ефект Фарадея-Тиндаля. Рівняння Релея
14. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Чигвінцева О.П. (2015). Колоїдна хімія: курс лекцій. Дніпропетровськ: ПринтхаусРимм. С. 17-31.
2. Черкасова Н.Г. (2013). Практикум з фізичної і колоїдної хімії. Дніпропетровськ: ІМА-прес. С. 144–185.
3. Кононський О.І. (2009). Фізична і колоїдна хімія: підруч. [2-е вид., доп. і випр.]. К.: Центр учбової літератури. С. 175–192, 212–235, 282–298.
4. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. (2008). Фізична та колоїдна хімія. К.: Центр учбової літератури. С. 243–269, 322–370, 421–435.

Завдання колоїдної хімії. Дисперсна система

Колоїдна (від грец. *kolla* «клей», *eidos* «вид») **хімія** – це наука, яка вивчає склад, внутрішню будову і перетворення гетерогенних високодисперсних систем, а також їх характерні властивості, пов'язані з поверхневими явищами на межі поділу фаз.

Предметом вивчення сучасної колоїдної хімії, окрім колоїдних розчинів, є системи з більш низькою дисперсністю – суспензії, емульсії, піни, порошки, аерозолі, розчини поверхнево-активних речовин (ПАР) та високомолекулярних сполук (ВМС). Для дисперсних систем характерні деякі особливості: сильно розвинута міжфазна поверхня розділу, наявність для їх частинок надлишку вільної енергії, висока адсорбційна здатність й підвищена хімічна активність. Дисперсні системи зазвичай є термодинамічно нестійкими. Вони широко розповсюджені у природі, техніці, побуті. Дисперсними системами є гірські породи, ґрунт, хмари, дим, атмосферні опади, рослинні і тваринні тканини, будівельні матеріали, харчові продукти.



Дисперсність. Питома поверхня

Мірою подрібненості будь-якої дисперсної системи може бути поперечний розмір частинок дисперсної фази a , або зворотна йому величина $D = 1/a$, яку ще називають **дисперсністю**. Системи з частинками одного розміру називають **монодисперсними** (їх можна приготувати штучно), більшість же колоїдних систем **полідисперсні**, тобто містять частинки різних розмірів. Такою самою характеристикою може бути **питома поверхня** S_n , тобто міжфазна поверхня, яка припадає на одиницю об'єму дисперсної фази. Питома поверхня дисперсної фази S_n виражається рівнянням:

$$S_n = \frac{S_{1,2}}{V}$$

де $S_{1,2}$ – площа поверхні між фазами 1 та 2; V – загальний об'єм дисперсної фази.

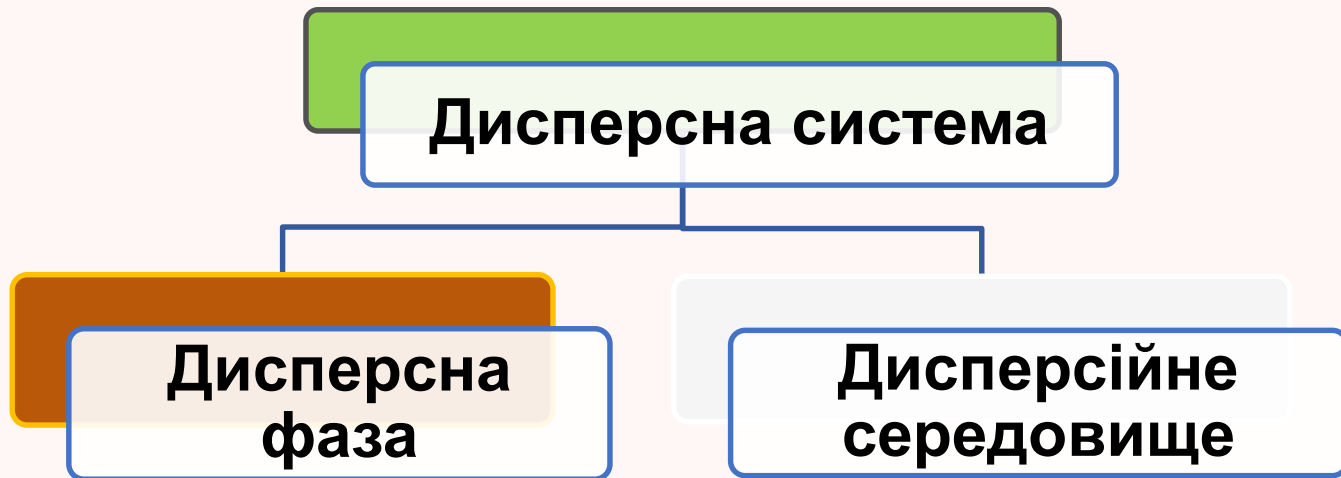
Питому поверхню легко обчислити, якщо відомі розмір та форма часток. У загальному випадку матимемо:

$$S_n = \frac{S_{1,2}}{V} = k \frac{1}{a} = k \cdot D$$

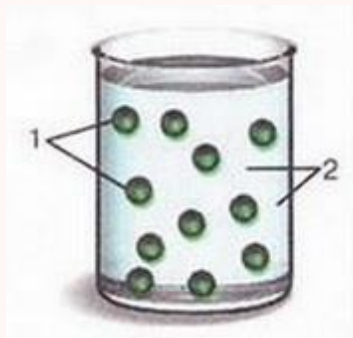
де k – коефіцієнт, який залежить від форми частинок. Отже, питома поверхня є прямо пропорційною дисперсності й обернено пропорційною розміру часток. Тому, чим меншим є розмір частинок, тим вища дисперсність або питома поверхня, й навпаки.

Дисперсна система. Склад дисперсної системи

Система, в якій одна речовина у вигляді дуже дрібних частинок розподілена в іншій речовині, називається **дисперсною системою**.



Дисперсна фаза (1) – це дрібні частинки (кристали, краплі, пухирці, молекули, іони) розподілені в об'ємі іншої речовини



Дисперсійне середовище (2) – це середовище, у якому розподілені частинки дисперсної фази

Класифікація дисперсних систем

Дисперсні системи класифікують:

- за ступенем дисперсності;
- за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища;
- за механізмом взаємодії компонентів системи.

За розміром частинок дисперсної фази, або дисперсністю, системи поділяють на чотири окремі класи, а саме:

Істинні розчини

$$a < 10^{-9} \text{ м } (< 1 \text{ нм})$$

Ультрамикрогетерогенні системи

або колоїди (золі)

$$a = 10^{-7} \div 10^{-9} \text{ м } (1\text{--}100 \text{ нм})$$

Мікрогетерогенні системи

$$a = 10^{-5} \div 10^{-7} \text{ м } (0,1\text{--}10 \text{ мкм})$$

Грубодисперсні системи

$$a > 10^{-5} \text{ м } (> 10 \text{ мкм})$$

У колоїдній хімії всі системи, що відповідають колоїдному стану, називаються ***золями*** (нім. *sole* від лат. *solutio* «розчин»). До колоїдних систем відносять дисперсії, у яких розміри частинок перебувають у межах 1–100 нм, а дисперсність становить від 1 до $0,01 \text{ нм}^{-1}$.

Класифікація дисперсних систем

Дисперсні системи

Гомогенні		Гетерогенні				
Істинні розчини (розмір частинок < 1 нм)		Колоїдні системи (розмір частинок 1–100 нм)		Грубодисперсні системи (розмір частинок > 100 нм)		
Молекулярні	Іонні	Золі	Гелі	Суспензії	Емульсії	Піни
Цукровий сироп	Розчин солі	Кров	Скliste тіло ока	Мул	Майонез	Пінопласт
						

Агрегативна стійкість колоїдно-дисперсних систем

Багато властивостей дисперсних систем (кінетичні, оптичні, каталітичні) залежать від їх дисперсності (табл. 1). Ряд властивостей виявляється при ступенях дисперсності, які відповідають частинкам колоїдних розмірів: світлорозсіювання, інтенсивність забарвлення колоїдних систем, покривна здатність пігментів, дія наповнювачів у каучуках тощо. Навіть твердість сплавів, які є складною системою найдрібніших кристаликів, максимальна за колоїдних розмірів цих кристаликів. Встановлено, що і каталітична дія виявляється найбільше у каталізаторів, дисперсність яких відповідає колоїдному ступеню подрібнення.

Колоїдно-дисперсні системи, на відміну від істинних розчинів, є **агрегативно нестійкими**. Розміри їх частинок можуть змінюватись як самовільно, так й під впливом зовнішніх факторів. Однією з причин нестійкості колоїдних розчинів є їх гетерогенність. Маючи величезну сумарну поверхню, а отже, й значну вільну енергію, колоїдні системи, згідно з другим началом термодинаміки, намагаються досягти рівноважного стану, який характеризується поділом системи на дві фази, що мають мінімальні міжфазні поверхні й мінімальну вільну поверхневу енергію. Агрегативна стійкість колоїдно-дисперсних систем підвищується, якщо на поверхні колоїдної частинки за рахунок вільної поверхневої енергії адсорбуються молекули (іони) третього компонента системи – **стабілізатора**.

Таблиця 1. Зміна властивостей дисперсних систем

Грубі зависі	Колоїдні системи	Молекулярно-іонні системи
Гетерогенні	Гетерогенні	Гомогенні
Непрозорі	Прозорі	Прозорі
Частинки дисперсної фази видимі у звичайний мікроскоп	Частинки не видимі в звичайний мікроскоп, але виявляються за допомогою ультрамікроскопу	Частинки не виявляються навіть в ультрамікроскопі
Розсіюють світло в результаті відбиття і заломлення	Дають конус Тіндаля	Оптично порожні
Частинки дисперсної фази не проходять крізь паперові фільтри, пергамент, не діалізують і не дифундують	Частинки дисперсної фази проходять крізь паперові фільтри, але утримуються в ультрафільтрах, не діалізують, дуже слабо дифундують	Проходять крізь всі фільтри, добре діалізують і дифундують
Нестійкі, частинки осідають (спливають)	Відносно стійкі, частинки помітно не осідають	Стійкі
З часом старіють	З часом старіють	Не старіють

Класифікація дисперсних систем

Найбільш загальна класифікація дисперсних систем, запропонована В. Оствальдом, заснована на відмінностях в агрегатному стані дисперсної фази та дисперсійного середовища. Три агрегатні стани (твердий, рідкий та газоподібний) дозволяють виділити дев'ять типів дисперсних систем (табл. 2). Умовно їх позначають дробом, чисельник якого вказує на стан дисперсної фази, а знаменник – дисперсійного середовища. Наприклад, дробом Т/Р позначають систему з твердою дисперсною фазою і рідким дисперсійним середовищем (тверде у рідкому). Сполучення Г/Г за звичайних умов не може утворювати колоїдні системи, оскільки гази у будь-яких співвідношеннях дають істинні розчини. Проте, і гази можуть виявляти деякі властивості колоїдних систем завдяки безперервним флуктуаціям густини і концентрації, які викликають неоднорідності у системі. Саме цим пояснюється блакитний колір неба. Якби воно було однорідним, без флуктуацій густини, то ми бачили б чорне небо. Оскільки системи з колоїдним ступенем дисперсності називають золями, то системи Р/Г та Т/Г мають загальну назву **аерозолів**. Ця назва є досить умовною, адже дисперсійним середовищем аерозолів може бути не тільки повітря, але й будь-який інший газ. Системи з рідким дисперсійним середовищем (Г/Р, Р/Р та Т/Р) називають **ліозолями**. В залежності від природи дисперсійного середовища, ліозолі поділяють на **гідрозолі** (дисперсійне середовище вода) та **органозолі**: алкозолі, бензолі, етерозолі (дисперсійними середовищами цих золів є органічні рідини, відповідно спирт, бензен, етер). Мікрогетерогенні системи з твердою фазою і рідким дисперсійним середовищем у колоїдній хімії називають **суспензіями**, з рідкою фазою – **емульсіями**.

Класифікація дисперсних систем

Таблиця 2. Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Умовне позначення	Назва системи	Деякі приклади
Газ	Газ	Г/Г	–	–
Рідина	Газ	Р/Г	Аерозолі	Тумани, у тому числі і промислові; хмари; розпилені органічні речовини; газ у критичному стані
Тверде тіло	Газ	Т/Г	Аерозолі	Дим; пил (цукровий, борошняний, цементний, космічний)
Газ	Рідина	Г/Р	Піни	Мильна, пивна, протипожежна піна
Рідина	Рідина	Р/Р	Емульсії	Природна нафта; молоко; креми; мазі; фарби; мастила
Тверде тіло	Рідина	Т/Р	Золі, суспензії	Природні води, мул; колоїдні розчини металів у воді; промислові суспензії, пульпи, зависі, пасти

Класифікація дисперсних систем

Таблиця 2. Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Умовне позначення	Назва системи	Деякі приклади
Газ	Тверде тіло	Г/Т	Тверді піни, пористі тіла	Силікагелі, пемза, активоване вугілля; піноскло, пінобетон, пінопласти; хлібобулочні вироби
Рідина	Тверде тіло	Р/Т	Тверді емульсії, капілярні системи	Природні мінерали з рідкими включеннями (опал, перлини); вода в парафіні; адсорбенти; ґрунти; жива тканина
Тверде тіло	Тверде тіло	Т/Т	Тверді золі, сплави	Мінерали, штучне дорогоцінне каміння; кольорове скло; бетон; композиційні матеріали; сплави

Приклади дисперсних систем

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище			
	Агрегатний стан	Твердий	Рідкий	Газуватий
	Твердий	Кольорове скло 	Желе 	Тютюновий дим 
	Рідкий	Перли 	Молоко 	Туман 
Газуватий	Пемза 	Піна 	Суміш газів 	

Класифікація дисперсних систем

За механізмом взаємодії між частинками, дисперсні системи поділяють на вільно-дисперсні та зв'язанодисперсні. **Вільнодисперсні** – це безструктурні системи, частинки яких не зв'язані між собою в одну суцільну сітку і здатні незалежно переміщуватися в дисперсійному середовищі під впливом броунівського руху, сили тяжіння чи інших чинників. Такі системи легко плинні, вони не виказують опору зусиллям зсуву, тобто поводять себе, як звичайні рідини з підвищеною в'язкістю. До таких систем належать ліозолі, розведені суспензії, емульсії, аерозолі. У **зв'язанодисперсних системах** частинки зв'язуються між собою за рахунок міжмолекулярних сил, утворюючи у дисперсійному середовищі своєрідні просторові ґратки чи каркаси (структури). Дисперсні частинки не здатні вільно рухатися, а здійснюють лише коливальні рухи у місцях свого розташування. До них відносяться концентровані суспензії або пасти, концентровані емульсії, піни, порошки, різноманітні драглі. Іноді буває важко знайти межу між вільно- та зв'язанодисперсними системами, тому що перехід від перших до других, який відбувається за підвищення концентрації дисперсної фази, проходить плавно, без стрибків. Такий перехід колоїдної системи від золю до драглю (гелю) називається **драглеутворенням (гелеутворенням)**. Яскравим прикладом такого переходу є отримання холодцю.

Загальні умови добування колоїдних систем

Для одержання колоїдної системи перш за все треба досягти того, щоб частинки дисперсної фази мали розміри у межах 10^{-9} – 10^{-7} . Їх можна одержати або шляхом асоціації окремих молекул, атомів чи іонів розчиненої речовини в агрегати, або в результаті диспергування (дроблення, подрібнення) порівняно великих частинок.

Відповідно з цим, Т. Сведберг поділив методи одержання колоїдних систем на **конденсаційні** та **дисперсійні** (рис. 1). Окремо від цих методів стоїть **метод пептизації**, що полягає у переведенні в колоїдний стан осадів, частинки яких вже мають колоїдні розміри.

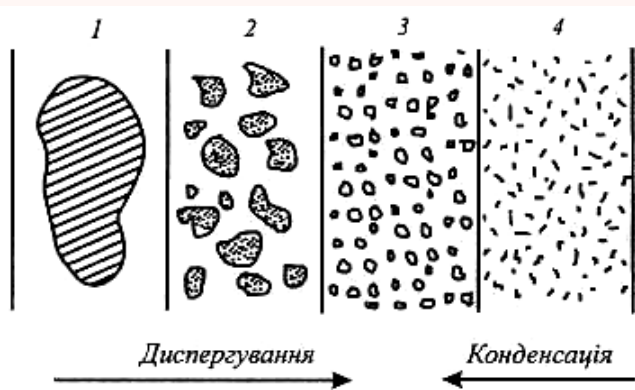


Рис. 1. Дисперсійні та конденсаційні методи одержання колоїдних розчинів: 1 – речовина; 2 – частинки грубої дисперсії; 3 – міцели (колоїдний розчин); 4 – молекули та іони (істинний розчин)



**Т. Сведберг
(1884–1971 рр.)
шведський фізико-хімік**

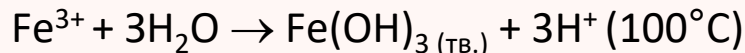
Конденсаційний метод добування колоїдних систем

Добування колоїдних розчинів **методом конденсації** (від лат. *condenso* «ущільнюю», «згущую») полягає в укрупненні частинок або агрегації молекул чи іонів. При конденсаційному утворенні дисперсних систем спочатку відбувається виникнення зародків твердої фази, а потім – зростання цих зародків. Для виникнення дисперсної системи необхідно, щоб швидкість утворення зародків перевищувала швидкість їхнього зростання. Конденсація може бути як фізичним процесом, так і хімічним. Відповідно до цього, конденсаційні методи поділяють на **фізичні** та **хімічні**. В обох випадках у гомогенному середовищі утворюється нова фаза, яка має колоїдну дисперсність. Загальною умовою утворення нової фази є стан пересичення розчину або пари. При хімічній конденсації нова фаза виникає під час реакції, яка призводить до утворення нерозчинних у даному дисперсійному середовищі речовин. Один істинний розчин поволі додають до іншого при енергійному перемішуванні. У таких умовах утворюються дрібні кристали, які встигають покритися подвійним електричним шаром за рахунок іонів електроліту, який є у надлишку.

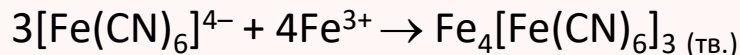
Хімічний метод конденсації

Для добування колоїдних систем цим методом можна використовувати реакції будь-якого типу: окиснення, відновлення, гідролізу, подвійного обміну тощо.

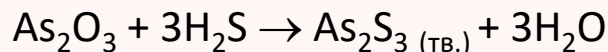
- Реакції гідролізу (одержання гідрозолу ферум(III) гідроксиду):



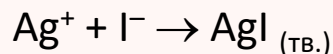
- Реакції утворення нерозчинних комплексів (одержання гідрозолу берлінської лазурі):



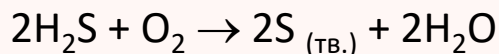
- Реакції обміну (одержання гідрозолу арсен(III) сульфід):



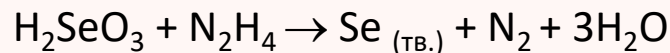
- Реакції утворення малорозчинних солей (одержання гідрозолу аргентум(I) йодиду):



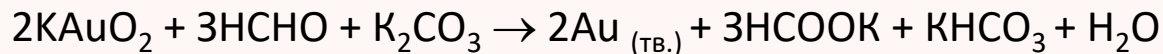
- Окиснення сірководню (одержання гідрозолу сірки):



- Відновлення селенітної кислоти гідразином (одержання гідрозолу селену):

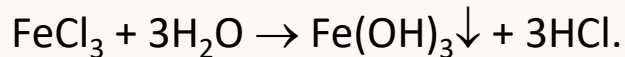


- Відновлення калій аурату формальдегідом (одержання гідрозолу золота):

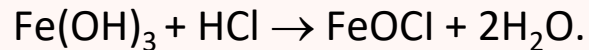


Хімічний метод конденсації

Реакціями гідролізу користуються для добування гідрозолів гідроксидів (феруму, хрому, алюмінію, купруму, плюмбуму) та кислот (силікатної, вольфрамової), які не розчиняються у воді. Ступінь гідролізу підвищується зі зростанням температури та зменшенням концентрації. Тому світло-жовтий розбавлений водний розчин ферум(III) хлориду достатньо просто нагріти, щоб добути золь ферум(III) гідроксиду, забарвлений у вишнево-червоний колір:



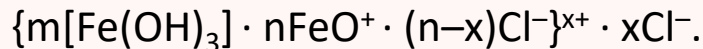
Частина молекул ферум(III) гідроксиду взаємодіє з хлоридною кислотою, утворюючи стабілізатор системи ферум(III) хлороксид:



Ферум(III) хлороксид дисоціює на іони, які є підставою для утворення подвійного електричного шару колоїдної частинки:



Будова міцели золь ферум(III) гідроксиду, де FeOCl є стабілізатором, має вигляд:



Одночасно утворюється золь ферум(III) гідроксиду, міцела якого має таку будову (стабілізатор – надлишок FeCl₃):



Фізичний метод конденсації

До фізичних методів конденсації відносяться методи одержання колоїдних розчинів, які засновані на зміні фізичних умов існування систем (температури, дисперсійного середовища, рН та ін.):

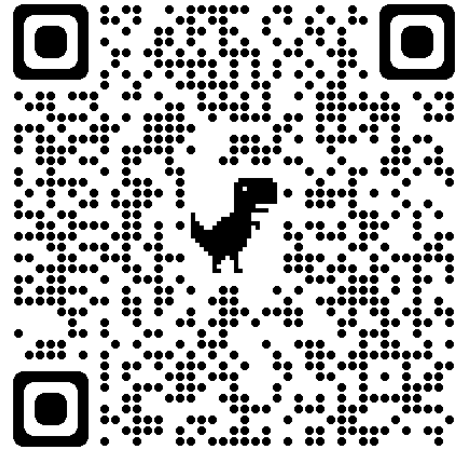
- охолодження істинного розчину;
- поступове видалення (випаровування) розчинника із насиченого розчину малорозчинної речовини;
- заміна розчинника;
- конденсація пари розчиненої речовини у частинки колоїдної дисперсності в охоложеному дисперсійному середовищі.

Принцип конденсації пари лежить в основі виникнення туманів (конденсація пари води) та димів (конденсація частинок твердої фази у повітрі). Такі системи називають природними аерозолями. В агрономії, ветеринарії, медичній практиці, побуті, технологічних процесах широко застосовують штучні аерозолі. У вигляді таких аерозолів використовують отрутохімікати для боротьби зі шкідниками сільськогосподарських рослин, лікарські препарати, побутову хімію, рідке та порошкоподібне моторне паливо тощо.

Диспергування. Види диспергування

Диспергуванням називають тонке подрібнення твердих матеріалів або рідин і розподілення їх частинок у рідкому або газовому середовищі, внаслідок чого утворюються дисперсні системи – порошки, суспензії, емульсії, аерозолі.

У техніці методом диспергування одержують тонкодисперсні порошки: сірки для виготовлення ліків і засобів боротьби зі шкідниками та хворобами сільськогосподарських рослин, мінеральних фарб, графіту для мастил, борошна та інших харчових продуктів. Емульсії також одержують дисперсійним методом (емульгування), подрібнюючи одну рідину в іншій шляхом перемішування або струшування. Диспергування твердих тіл або рідин у газі (повітрі) ще називають розпилюванням. Розрізняють два види диспергування – самовільне і примусове. Примусове диспергування відбувається за допомогою спеціальних приладів. Методи подрібнення крупних утворень до колоїдного стану загалом поділяють на механічні, фізичні та фізико-механічні.



Механічне диспергування

Механічне диспергування – це один з основних шляхів утворення колоїдних систем у природі: при обвалах, вивітрюванні, ерозії та ін. Припливно-відпливні явища океанів і морів, руйнуюча дія прибою, різкі коливання температур, вітер та інші явища природи розвивають колосальні сили, які роздрібнюють гірські породи до частинок колоїдних розмірів. Постійна дія льодовиків та річок також приводить до інтенсивних процесів подрібнення відкладених порід. Потужним фактором механічного диспергування твердих гірських порід є розширення води при її замерзанні. Проникаючи глибоко в тріщини породи і замерзаючи там, вода викликає роздроблення породи на частинки різного (у тому числі й колоїдного) розміру.

Штучне механічне диспергування проводять за допомогою різних способів подрібнення. Такий процес складається з грубого, середнього та дрібного подрібнення. В основу дії машин-дробилок закладені принципи роздавлювання. Подрібнення матеріалів ведуть за допомогою таких механізмів, як машини для попереднього подрібнення (ріжучої, розпилувальної, розколюючої дії) та машин для кінцевого подрібнення (використовують млини різної конструкції). Найбільше поширення дістали **кульові** та **колоїдні млини**.

**Рис. 2. Кульовий (а)
та колоїдні (б, в)
млини**



а



б



в

Ультразвукове диспергування. Кавітація

Прикладом використання фізичних методів подрібнення є **ультразвукове диспергування**. Джерелом ультразвукових хвиль великих потужностей слугують п'єзоелектричні осцилятори (кварцові або магнітострикційні генератори), які дозволяють одержувати ультразвукові хвилі з частотою від 20 тис. до 1 млн. коливань за секунду (Гц). Диспергуюча дія ультразвуку пов'язана з тим, що при проходженні звукової хвилі у рідині відбуваються місцеві швидкі зміни (стиснення та розширення), які й утворюють розривну силу та призводять до диспергування завислих частинок. Проте, вирішальну роль при цьому відіграє **явище кавітації** – коли при чергуванні стискань і розріджувань у рідині безперервно та швидко утворюються і знову зникають порожнини. При стисненні порожнин місцево розвивається дуже високий тиск (до сотень МПа). Це спричиняє сильну механічну дію, яка здатна диспергувати не тільки рідину, але й тверді частинки. Крім того, при дії ультразвуку на колоїдні розчини, емульсії та суспензії відбувається їх стерилізація, тому що кавітація спричиняє руйнування тіл мікроорганізмів та їхніх спор. Це особливо важливо в медицині, де використовують ультразвукові диспергатори (рис. 3).



Рис. 3. Ультразвуковий диспергатор

Пептизація

Найбільш розповсюджений метод, який можна віднести до фізико-хімічних методів диспергування, є пептизація. **Пептизація** (від грец. «перетравлений») – це розщеплення агрегатів, що виникли при коагуляції дисперсних систем, на первинні частинки під впливом рідкого середовища та пептизаторів (рис. 4). Пептизація є явищем зворотним коагуляції. Фактично, пептизація це не диспергування, а деагрегація частинок. Свіжий (пухкий) осад переводять у золь шляхом його обробки **пептизатором**: розчином електроліту, поверхнево-активної речовини або розчинником. Під виразом «свіжий осад» слід розуміти пухкий осад, між частинками якого є прошарки дисперсійного середовища незалежно від часу його існування. Пептизація ускладнюється при старінні гелів і тривалому зберіганні осадів. Розрізняють три різновиди пептизації:

- адсорбційна;
- дисольюційна;
- промивання осаду розчинником (дисперсійним середовищем).

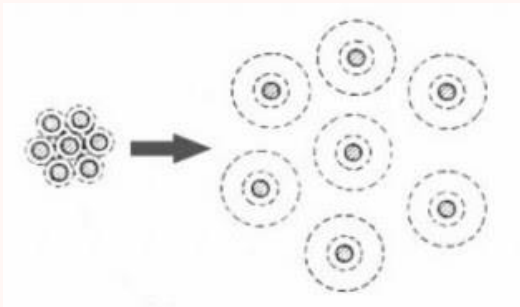


Рис. 4. Процес пептизації

Діаліз. Електродіаліз

Колоїдні системи природного походження і добуті в лабораторіях та промисловими методами зазвичай потребують очищення. Від грубодисперсних завислих частинок золі очищають за допомогою звичайних паперових фільтрів. Для відділення колоїдних систем від електролітів та інших низькомолекулярних домішок використовують **діаліз** та **ультрафільтрацію**.

Діаліз (від грец. «розклад, відділення») – видалення низькомолекулярних домішок з колоїдних систем і розчинів ВМС шляхом дифузії через напівпроникні плівки (мембрани), пори яких непроникні для більших за розміром колоїдних частинок. Прилади, у яких проводять діаліз, називають **діалізаторами**. Швидкість діалізу залежить від хімічної природи розчинника і розчиненої речовини, величини і розміру пор напівпроникної мембрани, різниці концентрацій низькомолекулярних домішок по обидва боки від мембрани.

Суттєве прискорення очищення колоїдних систем від електролітів досягається при електродіалізі. **Електродіаліз** – це процес діалізу, який проводять у постійному електричному полі за допомогою приладу, що має назву **електродіалізатор** (рис. 5).



Рис. 5. Електродіалізатор

Ультрафільтрація

Досить стійкі золі очищають методом ультрафільтрації. **Ультрафільтрацією** називають фільтрування колоїдного розчину через напівпроникні мембрани, які пропускають дисперсійне середовище з низькомолекулярними домішками і затримують частинки дисперсної фази або макромолекули.

Оскільки крізь пори фільтрувального паперу (1,5–5 мкм) колоїдно-дисперсні частинки проходять легко, при ультрафільтрації використовують спеціальні фільтри, наприклад пергамент, азбест, керамічні фільтри, або фільтрувальний папір, просочений колодієм, пори яких не перевищують 1 нм. Для прискорення процесу ультрафільтрації її проводять при перепаді тисків по обидва боки від мембрани: при розрядженні (вакуумі) або підвищеному тиску.

Щоб відділити дисперсну фазу від дисперсійного середовища, можна також використовувати **ультрацентрифуги** (рис. 6).

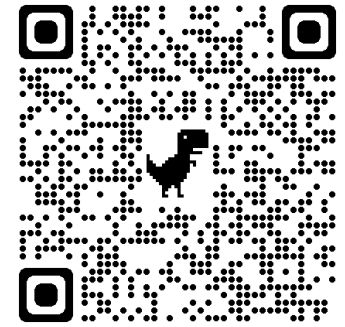


Рис. 6. Ультрацентрифуга

Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем. Броунівський рух

Усі молекулярно-кінетичні властивості (дифузія, осмотичний тиск, розподіл частинок по висоті, явище седиментації) колоїдних розчинів зумовлені **броунівським рухом** – безперервним хаотичним рухом малих частинок, завислих у рідкому чи газоподібному середовищі. Броунівський рух має молекулярно-кінетичну природу, тобто є наслідком теплового руху. Досліди показали, що броунівський рух не залежить від природи речовини, він змінюється в залежності від температури, в'язкості середовища та розмірів частинок.

Визначити істинний шлях колоїдної частинки у більшості випадків є неможливим, проте можна визначити середню відстань, на яку вона зсунулася за одиницю часу. Для кількісних розрахунків беруть до уваги не самий зсув частинки, а його **проекцію Δx** (рис. 7).

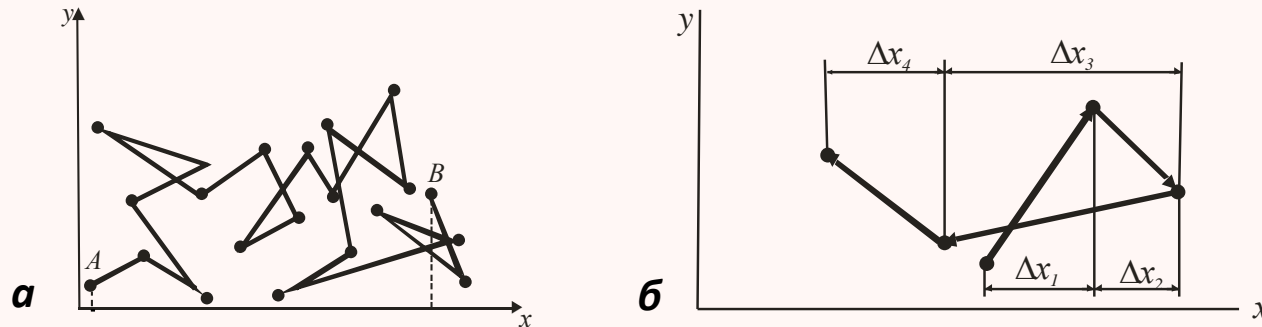


Рис. 7. Схема броунівського руху

Рівняння Ейнштейна-Смолуховського

Взаємозв'язок між хаотичним рухом дисперсних частинок та їх молекулярно-кінетичними властивостями було встановлено А. Ейнштейном та М. Смолуховським у 1905-1906 рр. Для кількісної оцінки броунівського руху вони запропонували використовувати поняття середньоквадратичного значення проекції зсуву частинок, яке визначається за рівнянням:

$$\overline{\Delta x}^2 = \frac{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \Delta x_3^2 + \dots + \Delta x_n^2}{n}$$

або

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \Delta x_3^2 + \dots + \Delta x_n^2}{n}}$$

де x_1^2, \dots, x_n^2 – окремі проекції зсуву частинки на вісь x ; n – число таких проекцій, взятих для розрахунку. Для сферичних частинок радіусом r середньоквадратичне значення проекції зсуву визначається зворотним співвідношенням коефіцієнта гідродинамічного опору ($f = 6\pi \cdot \eta \cdot r$), вираженого за законом Стокса, та кінетичної енергії частки:

$$E = 2kT = \frac{2RT}{N_A}$$

Рівняння Ейнштейна-Смолуховського

$$\overline{\Delta X}^2 = \frac{E}{f} \tau = \frac{kT\tau}{3\pi\eta r} = \frac{RT\tau}{3\pi\eta r N_A}$$

або

$$\overline{\Delta X} = \sqrt{\frac{RT\tau}{3\pi\eta r N_A}}$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища; k – постійна Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); R – універсальна газова стала ($8,31$ Дж/моль \cdot К); N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$); T – абсолютна температура; τ – час спостереження; r – радіус завислої у розчині частинки дисперсної фази. Останнє рівняння отримало назву **рівняння Ейнштейна-Смолуховського**.



М. Смолуховський
(1872–1917 рр.)
польський
фізик-теоретик

Дифузія

Дифузія (від лат. *diffusio* «розповсюдження, розтікання») – самовільний процес розподілення молекул, атомів, іонів, колоїдних міцел у газах, рідинах та твердих речовинах, що приводить до вирівнювання концентрації по всьому об'єму. Дифузія для усіх дисперсних систем підкорюється тим самим закономірностям, які встановив А. Фік. Основні складності у застосуванні обох законів Фіка полягали у визначенні коефіцієнта дифузії D . Проте, ці складності подолали після того, як А. Ейнштейн, вивчаючи броунівський рух, помітив зв'язок коефіцієнта дифузії з середнім зсувом $\overline{\Delta x}$:

$$\overline{\Delta x}^2 = 2D\tau \text{ або } \overline{\Delta x} = \sqrt{2D\tau}.$$

Підставивши у це рівняння останній вираз для середньоквадратичного зсуву, матимемо:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\tau\eta r}.$$

Отримане рівняння дозволяє на основі вимірювань коефіцієнта дифузії D визначати радіус r завислих колоїдних частинок:

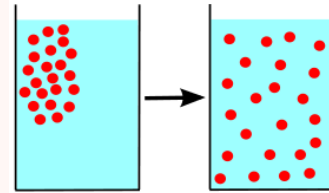
$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D},$$

а також величини молекулярних мас сполук, зокрема ВМС (ρ – густина дисперсної фази):

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A.$$

Дифузія

Дифузія виникає в результаті хаотичного руху частинок (молекул, атомів, іонів, міцел). Вона найшвидше перебігає у газах, повільніше — у рідинах і дуже повільно — у твердих тілах. Це пов'язано з відстанями між частинками (у газах вона найбільша, у рідинах — середня, у твердих тілах — найменша) й характером теплового руху часток у цих середовищах. Траєкторії руху частинок при дифузії представляють собою ламану лінію, оскільки під час переміщення частка постійно стикається з іншими частинками і відхиляється від початкового напрямку. Дифузне проникнення часток, як правило, є повільнішим за їх рух. Дифузія частинок відбувається з областей найбільшої концентрації в області найменшої їх концентрації у даній гомогенній системі й продовжується до моменту рівномірного розподілу цих часток по всьому об'єму розчинника. Потім вона закінчується, й у системі зберігається хаотичний рух рівномірно розташованих часток даної системи. При підвищенні температури швидкість дифузії зростає, а при збільшенні в'язкості середовища і розміру частинок, що дифундують, навпаки – зменшується. Збільшення розміру часток або молекулярної маси призводить до зменшення коефіцієнту дифузії.



Значення процесів дифузії

Дифузія лежить в основі багатьох технологічних процесів — адсорбції, цементації, конденсації, розчинення, кристалізації, діалізу, осмосу та ін. На явищі дифузії ґрунтується зварювання металів. Деталі поміщають у закриту зварювальну камеру із сильним розрідженням, стискають і нагрівають до 800 град. При цьому відбувається інтенсивна взаємна дифузія речовин. З дифузією пов'язано також багато біологічних процесів у живих організмах: всмоктування продуктів перетравлення у травному каналі, процеси дихання, виділення продуктів метаболізму, проведення нервових імпульсів, живлення клітин та ін. Велике значення дифузія має в постачанні мешканців природних водойм і акваріумів киснем: він потрапляє в більш глибокі шари води у стоячих водах за рахунок дифузії через їх вільну поверхню. Явище дифузії може призводити й до негативних наслідків. Наприклад, відбувається забруднення повітря шкідливими газами, парами і токсичними речовинами, що виділяються із різних техногенних джерел, включаючи заводи (наприклад, цементний завод, хімічні заводи, цегляні печі тощо), транспортні засоби та спалювання відходів.



Флуктуація

Якщо дифузія, як будь-який самовільний процес, відбувається відповідно до другого начала термодинаміки необоротно, то явище флуктуації (*флуктуація* – випадкове самовільне відхилення якого-небудь параметра: густини, концентрації від середнього рівноважного значення в мікрооб'ємі системи) свідчить про те, що це начало носить статистичний характер й непридатне до окремих колоїдних частинок або їх невеликої кількості. У колоїдних розчинах флуктуацію можна спостерігати на прикладі вмісту частинок дисперсної фази в одному й тому ж об'ємі у різні періоди.

Такі відхилення можна пояснити тим, що хаотичний рух частинок приводить до випадкового потрапляння у виділений мікрооб'єм то більшої, то меншої кількості частинок. Отже, флуктуація являє собою явище, зворотне до явища дифузії, хоча вони обидва є результатом теплового руху. При дифузії відбувається вирівнювання концентрацій у макрооб'ємах, а флуктуації являють собою спонтанне відхилення концентрації від середнього її значення у мікрооб'ємах системи.



Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем

Оскільки колоїдні системи за своїми молекулярно-кінетичними властивостями принципово не відрізняються від істинних розчинів, до них можна застосувати закони Вант-Гоффа та Рауля:

$$P_{осм.} = C_M \cdot R \cdot T,$$

$$\Delta t_K = E \cdot C_m, \quad \Delta t_3 = K \cdot C_m,$$

де $P_{осм.}$ – осмотичний тиск (кПа); C_M – молярна концентрація (моль/л); C_m – моляльна концентрація (моль/кг); Δt_K і Δt_3 – відповідно підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчину (град); E та K – відповідно ебуліоскопічна та криоскопічна сталі (кг · град/моль). Осмотичний тиск є колігативною властивістю колоїдних розчинів, тобто не залежить від природи дисперсної фази, проте визначається кількістю колоїдних часток, що присутні у системі.

Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем

Концентрацію колоїдних систем зазвичай визначають не в одиницях молярності (моль/л), а через кількість частинок, що містяться в одиниці об'єму (чи маси) розчинника – **чисельну** або **часткову концентрацію**. Отже, величини C_M і C_m у законах Вант-Гоффа і Рауля можна подати, як кількість часток γ в одиниці об'єму або маси (γ') розчинника, поділену на сталу Авогадро N_A :

$$C_M = \frac{\gamma}{N_A}, \quad C_m = \frac{\gamma'}{N_A}.$$

Підставивши значення концентрації у відповідні рівняння, одержимо вирази для законів Вант-Гоффа і Рауля, що стосуються колоїдних систем, а саме:

$$P_{осм.} = \frac{\gamma}{N_A} R \cdot T, \quad \Delta t_K = E \frac{\gamma'}{N_A}, \quad \Delta t_3 = K \frac{\gamma'}{N_A},$$

де γ – кількість колоїдних частинок в 1 л розчину, а γ' – в 1 кг розчинника.

Осмотичний тиск колоїдних систем

Якщо врахувати, що об'єм і маса колоїдної частинки значно більші за об'єм і масу частки низькомолекулярних речовин, то при одній і тій самій масовій концентрації колоїдного розчину та істинного розчину в одиниці об'єму золю міститься значно менше частинок, ніж в одиниці об'єму істинного розчину. Ось чому, у порівнянні з істинними розчинами, колоїдні системи характеризуються дуже малим осмотичним тиском. Залежність осмотичного тиску ліозолів від величини дисперсності їх частинок характеризується рівнянням:

$$\frac{P_{\text{осм.1}}}{P_{\text{осм.2}}} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{C/4/3\pi r_1^3 \cdot \rho}{C/4/3\pi r_2^3 \cdot \rho} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{D_1^3}{D_2^3},$$

де D – дисперсність золю. Отже, осмотичний тиск колоїдних розчинів є обернено пропорційним до кубу радіуса їх частинок і прямо пропорційним до кубу їх дисперсності. Експериментально осмотичний тиск золів і розчинів ВМС вимірюють у спеціальних приладах – **осмометрах**.

Відомості про оптичні властивості колоїдних систем мають величезне прикладне значення. Вони використовуються в астрофізиці, метеорології, оптиці моря, космічній біології, оскільки космічний пил, тумани, хмари, зависі у морських та річкових водах є прикладами мікрогетерогенних систем.

Оптичні властивості колоїдних систем.

Опалесценція

Для колоїдних розчинів характерні розсіювання і поглинання світла, що зумовлюють опалесценцію, ефект Фарадея-Тіндаля, забарвленість колоїдних розчинів. **Опалесценція** (від грец. *opallios* «опал» та лат. *escent* «слабка дія») – явище розсіювання світла колоїдними частинками та розчинами ВМС, зумовлене дифракцією світлових променів у розчинах. Опалесценція характерна лише для колоїдів.



Якщо розмір частинок є меншим за довжину півхвилі світла, що падає, то спостерігається дифракційне розсіювання світла: воно наче обходить (огинає) частинку, що трапляється на його шляху. Внаслідок розсіювання світла кожна частка стає джерелом менш інтенсивних хвиль, тобто відбувається її самосвітіння. Промені видимого світла – це електромагнітні хвилі з довжиною від 760 нм (червона частина спектру) до 380 нм (фіолетова). Колоїдні частинки мають діаметр 1–100 нм, тобто менший за половину довжини світлової хвилі. Отже, колоїдні розчини у світлі, що проходить крізь них, як й істинні розчини, є цілком прозорими. Проте, якщо колоїдну систему спостерігати збоку, то можна помітити, що в освітленій частині розчин стає наче каламутним.

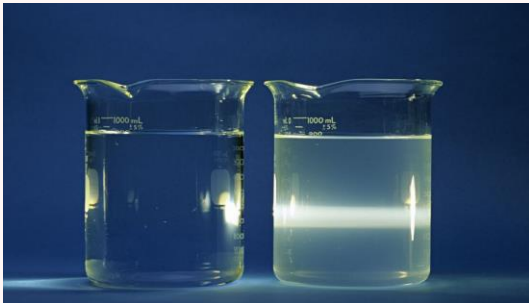
Ефект Фарадея-Тіндалля

Детально явище дифракції (опалесценції) для рідких та газових середовищ вивчав Дж. Тіндаль у 1869 р.

Якщо взяти одну склянку з розчином натрій хлориду (істинний розчин), а другу з гідрозолем яєчного білку, то важко встановити, де колоїдний розчин, а де істинний, оскільки обидві рідини є прозорими та безбарвними. Проте, ці розчини легко розрізнити, поставивши обидві склянки на шляху вузького та яскравого пучка світла (рис. 8). У склянці з натрій хлоридом промінь майже не помітний, тоді як у склянці з золем видно світний конус, який дістав назву **ефекту Фарадея-Тіндалля**. Він характерний для усіх без винятку колоїдних частинок.



*Дж. Тіндаль
(1820–1893 рр.)
англійський фізик*



Ефект Фарадея-Тіндалля

Колоїдний розчин



Розсіювання світла

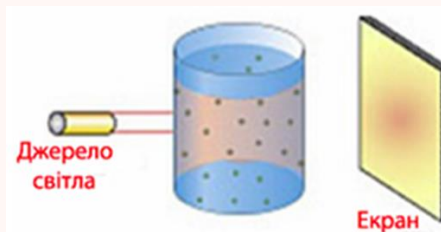
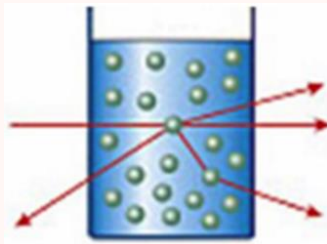
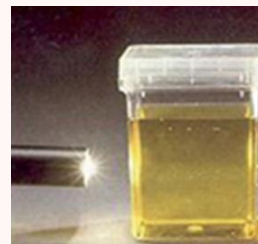


Схема відхилення променя світла



Істинний розчин



Точка на екрані від світла

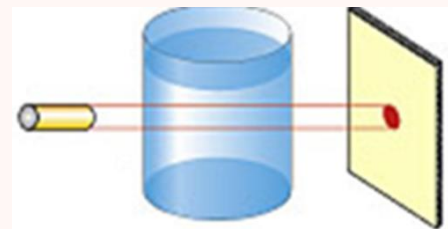
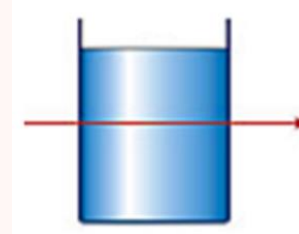


Схема проходження променя світла



Рівняння Релея

Теорія розсіювання світла колоїдно-дисперсними системами розроблена у 1871 р. Дж. Релеєм. Для сферичних дисперсних частинок, що не проводять електричний струм, мають розміри, близькі до довжини падаючої на них електромагнітної хвилі, розташовані на великій відстані одна від одної (розбавлені системи) та не мають забарвлення, Дж. Релей вивів рівняння, яке зв'язує інтенсивність падаючого світла I_0 з інтенсивністю світла, що розсіюється одиницею об'єму колоїдного розчину I_p :

$$I_p = I_0 \cdot 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\gamma V^2}{\lambda^4},$$

де n_1 і n_0 – показники заломлення відповідно дисперсної фази та дисперсійного середовища, V – об'єм однієї частинки; γ – чисельна концентрація (кількість дисперсних частинок в одиниці об'єму); λ – довжина хвилі падаючого світла.



**Дж. У. Стретт III
барон Релей
(1842–1919 рр.)
британський фізик
та механік**

Наслідки із рівняння Релея

Рівняння Релея свідчить про те, що якщо виміряти інтенсивність розсіяного світла, то можна визначити концентрацію дисперсної фази. Звідси випливають такі важливі висновки:

- Для колоїдних частинок даного розміру, тобто однакової дисперсності, інтенсивність розсіяного світла, що використовується у досліді, пропорційна чисельній концентрації цих частинок. Останнє застосовують для визначення концентрації колоїдних розчинів за допомогою вимірювання ефекту світлорозсіювання золю.
- Інтенсивність розсіяного світла пропорційна квадрату об'єму частинок (або для сферичних часток – шостому ступеню їх радіуса). Отже, чим вища дисперсність золю, тим менше він розсіює світло. Колоїдному стану дисперсності системи відповідає максимальне світлорозсіювання. Це наочно пояснює, чому спостереження опалесценції є одним з надзвичайно чутливих методів для визначення колоїдної природи розчинів.
- Як видно з рівняння Релея, інтенсивність розсіяного світла дуже сильно залежить від довжини хвилі: $I_p = f(1/\lambda^4)$. Це свідчить про те, що короткі електромагнітні хвилі розсіюються колоїдними частинками системи інтенсивніше, ніж довгі. Тобто блакитні та фіолетові кольори сильніше розсіюються, аніж червоний. Якщо крізь колоїдну систему пропускати біле (поліхроматичне) світло, то крізь неї буде проходити більше червоних та жовтих променів порівняно з іншими кольорами.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

1. Знайдіть відповідність назв груп дисперсних систем і розмірів їх частинок:

Дисперсні системи

- A** грубодисперсні системи;
- B** колоїдні розчини;
- C** істинні розчини.

Розміри частинок

- 1.** 1–100 нм;
- 2.** < 1 нм;
- 3.** > 100 нм;
- 4.** 400-750 нм.

2. Знайдіть відповідність назви груп дисперсних систем і прикладів, що до них належать:

Дисперсні системи

- A** грубодисперсні системи;
- B** колоїдні розчини;
- C** істинні розчини.

Приклади систем

- 1.** молекулярні, йонні;
- 2.** суспензії, емульсії;
- 3.** золі, гелі;
- 4.** емульсії, золі.

Тестові завдання

3. Знайдіть відповідність назви грубодисперсних систем і прикладів, що до них належать:

Грубодисперсні системи

- A** суспензія;
- B** емульсія;
- C** аерозоль.

Приклади систем

- 1.** майонез;
- 2.** розчин цукру у воді;
- 3.** зубна паста;
- 4.** туман.

4. Знайдіть відповідність назви дисперсних систем і прикладів, що до них належать:

Дисперсні системи

- A** емульсія;
- B** суспензія;
- C** істинний розчин.

Приклади систем

- 1.** сік із м'якоттю;
- 2.** молоко;
- 3.** розчин натрій хлориду;
- 4.** кисіль.

5. Броунівський рух у золях зумовлений:

- A** тепловим рухом частинок дисперсійного середовища;
- B** зарядом частинок дисперсної фази;

- C** адсорбційними явищами на поверхні частинок дисперсної фази;
- D** гідратацією йонів у розчині.

Тестові завдання

6. Сумарну поверхню усіх частинок, загальний об'єм яких складає 1 м^3 , називають:

- A питомою поверхнею; C питомим об'ємом;
B дисперсністю; D поверхневою активністю.

7. Методом діалізу золь можна очистити від домішок:

- A грубодисперсних часток; C низькомолекулярних речовин;
B заряджених часток; D високомолекулярних речовин.

8. Для визначення інтенсивності світла, розсіяного колоїдними частинками, використовують рівняння:

- A Вант-Гоффа; C Ейнштейна-Смолуховського;
B Релея; D Стокса.

9. Дифракція є причиною:

- A опалесценції розчинів; C утворення світного конусу;
B матового світіння золів; D всього вищезазначеного.

10. Виберіть дисперсність, яка відображає колоїдний ступінь подрібненості:

- A 10^{-10} м ; C 10^{-5} м ;
B 10^{-8} м ; D 10^{-3} м .

Стійкість і коагуляція колоїдних систем



План

1. Електрокінетичні властивості колоїдних систем
2. Явище електрофорезу
3. Подвійний електричний шар. Поверхневий потенціал ПЕШ
4. Електрокінетичний потенціал
5. Будова міцели
6. Правила Шульце-Гарді
7. Поріг коагуляції
8. Приклади вирішення завдань
9. Тестові завдання
10. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Чигвінцева О.П. (2015). Курс лекцій з колоїдної хімії. Дніпропетровськ: ПринтхаусРимм. С. 25–39.
2. Черкасова Н.Г. (2013). Практикум з фізичної і колоїдної хімії: навч. пос. Дніпропетровськ: ІМА-прес. С. 144–190.
3. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Мисіна О.І. (2016). Фізична та колоїдна хімія: навч. пос. Рівне: НУВГП. С. 126–127.
4. Кононський О.І. (2009). Фізична і колоїдна хімія: підруч. [2-е вид., доп. і випр.]. К.: Центр учбової літератури. С. 235–241, 256–268.
5. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. (2008). Фізична та колоїдна хімія: навч. пос. К.: Центр учбової літератури. С. 292–299, 322–393.

Електрокінетичні властивості дисперсних систем

До *електрокінетичних властивостей* дисперсних систем відносяться:

1. Електрофорез – явище руху дисперсних частинок в електричному полі.

2. Електроосмос – переміщення рідини через пористу масу під впливом різниці потенціалів.

3. Ефект седиментації (ефект Дорна) – явище, зворотне електрофорезу: під час руху заряджених твердих частинок у нерухомій рідині під дією сили тяжіння виникає різниця електричних потенціалів між двома електродами, зануреними у посудину на різну глибину (рис. 1). Цей стрибок потенціалу, що виникає, має назву **потенціалу седиментації** або **потенціалу осідання**.

4. Ефект протікання – явище, зворотне електроосмосу, коли при продавлюванні водного розчину через пористу перегородку на протилежних боках перегородки виникає різниця потенціалів – **потенціал протікання**.



Рис. 1. Ефект седиментації

Електрокінетичні властивості колоїдних розчинів

Електрокінетичні властивості колоїдних розчинів обумовлені наявністю у частинок подвійного електричного шару (ПЕШ), що і визначає їх поведінку у різних умовах існування. Для колоїдів характерним є **явище електрофорезу** – це рух частинок дисперсної фази до одного з електродів (позитивно або негативно зарядженого) під впливом постійного електричного поля. Причиною цього є наявність заряду у колоїдних частинках (рис. 2).

Залежно від умов отримання колоїдного розчину, його частинки несуть однойменний заряд (позитивний або негативний), проте він у всіх частинок завжди є однаковим.

Через це під впливом постійного електричного поля колоїдні частинки починають рухатися до протилежно зарядженого електроду.

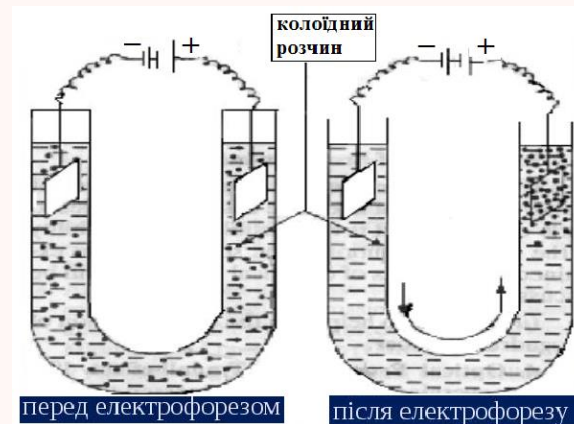


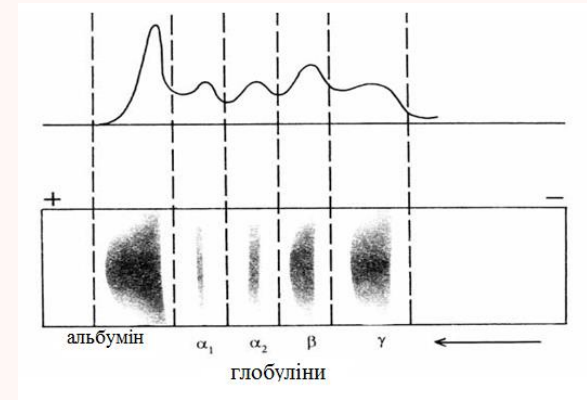
Рис. 2. Рух колоїдних частинок під час електрофорезу

Явище електрофорезу

Швидкість руху колоїдних частинок залежить від багатьох факторів, зокрема:

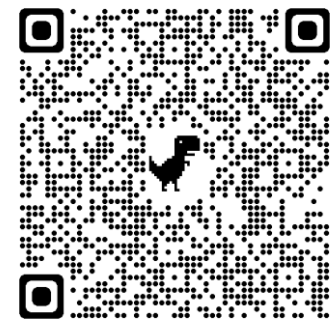
- від величини цих частинок (а для розчинів ВМС – від величини молекулярної маси);
- від заряду;
- від в'язкості середовища;
- від напруги та сили струму та ін.

Електрофорез використовують у промисловості для виділення каучуку з латексу, відокремлення каоліну від піску, очищення води. У біохімії за допомогою електрофорезу проводять аналіз, розділення і очищення біополімерів (переважно, білків), бактеріальних клітин, вірусів, а також амінокислот, вітамінів. У медицині електрофорез застосовують при захворюваннях дихальної системи (бронхіт, пневмонія); серцево-судинної (стенокардія, атеросклероз); шлунково-кишкового тракту (коліт, гастрит); опорно-рухового апарату.



Поняття про подвійний електричний шар

Усі електрокінетичні явища мають одну й ту ж загальну причину – виникнення на поверхні поділу фаз **подвійного електричного шару (ПЕШ)**, який безпосередньо пов'язаний з природою і концентрацією іонів у розчині. Перший шар іонів, який має назву **потенціал-визначального**, міцно зв'язаний з твердою поверхнею і визначає її заряд. Ці іони не мають гідратних оболонок, вони входять у кристалічну ґратку твердої фази (рис. 3). Другий шар – **шар протиіонів** або **компенсаційних іонів** складається із іонів протилежного знаку і розшаровується, у свою чергу, на два підшари. Внутрішній шар протиіонів щільно прилягає до шару потенціал-визначальних іонів і утримується силами електростатичного притягання. Він називається **нерухомим** або **адсорбційним шаром**. Іони у ньому розміщені близько один до одного, вони значною мірою дегідратовані, створюють високу електричну густину. Шар є малорухливим, його товщина близька до мономолекулярного. Кількість іонів (зарядів) у цьому шарі менша, ніж у потенціал-визначальному. Іони, яких не вистачає для повної компенсації шару потенціал-визначальних іонів, розміщуються у зовнішній частині шару протиіонів, який має назву **дифузного шару**. Гідратні оболонки іонів у дифузному шарі майже не зруйновані, тому вони утримуються у ньому вже не так міцно. Через це вони розміщені на досить великих відстанях, і шар має дифузну будову.



Поверхневий потенціал ПЕШ

Основною характеристикою ПЕШ є потенціал поля φ – робота перенесення одиниці заряду з даної точки поля в середині подвійного шару вглиб рідини, де концентрація позитивних і негативних зарядів є однаковою. Потенціал на поверхні поділу фаз називається **поверхневим потенціалом φ_s** . Величина його пропорційна числу заряджених іонів твердої поверхні (ядра), а його знак збігається зі знаком потенціал-визначальних іонів.

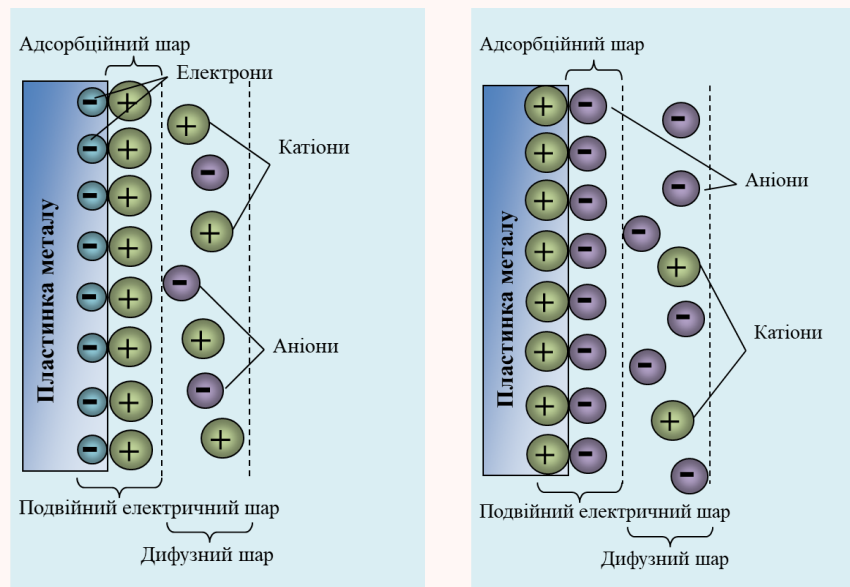


Рис. 3. Будова подвійного електричного шару

Електрокінетичний потенціал

Електричний потенціал у першому, нерухомому шарі різко спадає, у дифузному шарі падіння потенціалу характеризується спадною криволінійною ділянкою (рис. 4). Потенціал на межі адсорбційного і дифузного шарів компенсаційних іонів називається **електрокінетичним** або **ξ -потенціалом**, який є частиною термодинамічного потенціалу на межі двох шарів. Отже, ξ -потенціал – це різниця потенціалів між рухомою (дифузною) і нерухомою (адсорбційною) частинами ПЕШ.

Кількісні вимірювання будь-якого з електрокінетичних явищ дозволяють обчислити цей потенціал за рівнянням:

$$\xi = K \frac{\pi \cdot \eta \cdot \nu}{D \cdot H}$$

де K – константа, яка залежить від форми дисперсних частинок; η – в'язкість рідини; ν – швидкість переміщення дисперсних частинок; D – діелектрична стала дисперсійного середовища; H – градієнт напруги електричного поля.

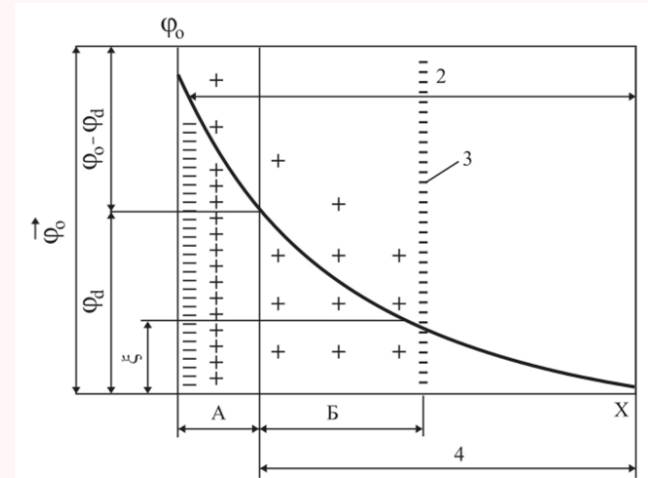


Рис. 4. Схема ПЕШ: А – адсорбційний шар; Б – приведена товщина дифузного шару; 1 – шар потенціал-визначальних іонів; 2 – шар протиіонів; 3 – межа сковзання; 4 – рухливий дифузний шар іонів

Електрокінетичний потенціал ґрунтів

Значення електрокінетичного потенціалу, встановлене для багатьох золів, складає не більше 20–80 мВ.

Електрокінетичні методи широко застосовуються при дослідженні ґрунтів. Коли заряд дисперсних частинок ґрунтового вбирального комплексу (ГВК) є великим, вони з силою відштовхуються одна від одної. Такий ґрунт розпливається у воді, стає липким і в'язким. Ґрунти з гарною структурою мають дисперсні частинки з відносно невеликим зарядом, що сприятливо впливає на його агрофізичні властивості. Такий ґрунт не пливе, тонкі фракції його не переміщуються в глибину за профілем ґрунту, вода легко проникає у пори й тріщини між структурними агрегатами.

Варто зазначити, що для більшості ґрунтів потенціал-визначальний шар має негативний заряд, а сам потенціал коливається у діапазоні від 20 до 60 мВ.



Будова міцели

Будова і властивості ПЕШ кількісно пояснюють кінетичні явища та будову елементарної колоїдної частинки – **міцели**, яка має складну структуру (рис. 5). Центральна частина міцели (**ядро**) містить речовину, нерозчинну або погано розчинну у даному дисперсійному середовищі. Зазвичай це мікрокристал або агрегат з кількох мікрокристалів. Розміри ядра залежать від природи речовини та умов утворення колоїдної системи. Вони можуть змінюватися у досить широких межах. Поверхня ядра має великий запас вільної енергії, який зменшується, якщо ядро вкрито шаром іонів. Наприклад, при додаванні розчину KI до розбавленого розчину $AgNO_3$ при перемішуванні утворюються завислі в рідкій фазі мікрокристали нерозчинної солі AgI , на поверхні яких з розчину вибірково адсорбуються катіони чи аніони.

Найкраще адсорбуються однойменні або ізотропні іони, оскільки вони добудовують кристалічну ґратку. У даному випадку – це іони I^- , які є у розчині в надлишку. Далі до шару потенціал-визначальних іонів притягуються іони протилежного знаку – протиіони, частина яких входить до складу адсорбційного шару (нерухомий шар компенсаційних іонів), а залишкова частина утворює дифузний шар. У цілому, міцела є електронейтральною, тобто число зарядів у потенціал-визначальному шарі дорівнює сумі зарядів протиіонів у адсорбційному та дифузному шарах.

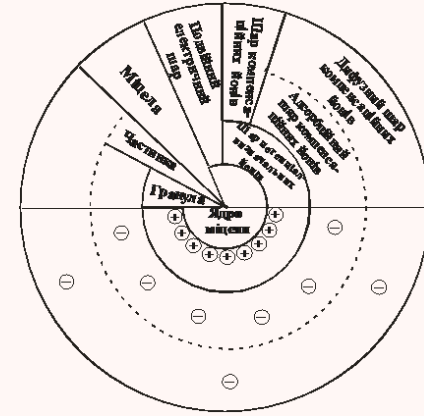
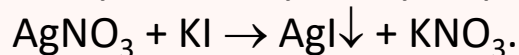


Рис. 5. Будова міцели колоїдного розчину

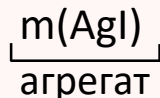
Утворення міцели аргентум йодиду

Розглянемо будову міцели аргентум йодиду, яка утворюється за наступною реакцією:

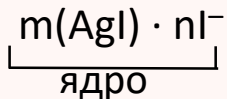


Можливі два варіанти утворення міцели.

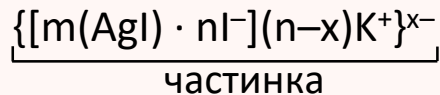
1. У розчині є надлишок йодид-іонів (тобто до розчину KI по краплях додають розчин аргентум нітрату). Тоді m молекул AgI становитиме **агрегат**, що складається з великої кількості молекул не розчинного у воді аргентум йодиду, який має кристалічну ґратку:



На поверхні агрегату фіксуються іони стабілізатора, що визначають знак і величину ξ -потенціалу (потенціал-визначальні іони) – n іонів Γ^- (правило Фаянса-Пескова), й утворюється ядро:

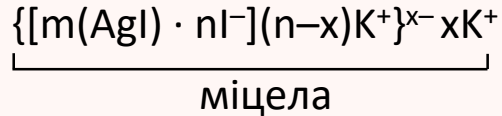


На твердій поверхні адсорбуються іони, що мають спільне з даною поверхнею атомне угруповання. Оскільки калій йодид є у надлишку, то це означає, що іони Γ^- будуть складати **потенціал-визначальний** шар іонів; x – кількість протиіонів, що формують дифузний шар; $(n-x)$ – частина протиіонів, що входять в адсорбційний шар, утворюючи **частинку**:



Утворення міцели аргентум йодиду

Частина протиіонів – x , що залишилася, формує дифузний шар й колоїдну **міцелу**:



Таким чином, склад колоїдної частинки аргентум йодиду в умовах надлишку йодид-іонів схематично можна зобразити наступною формулою:

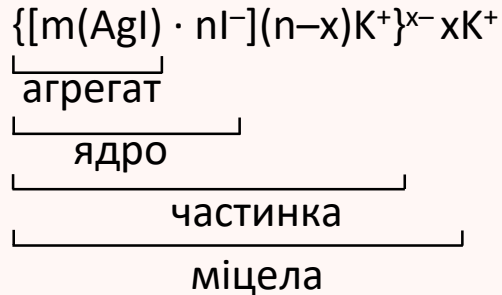


Схема розподілу зарядів й потенціалу у міцелі показана на рис. 6.

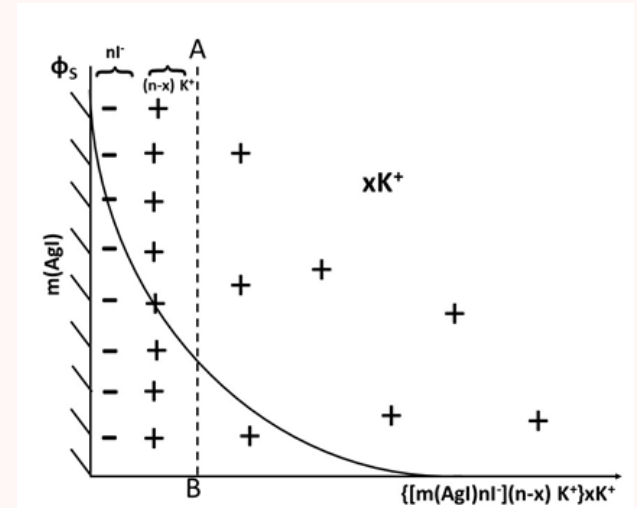
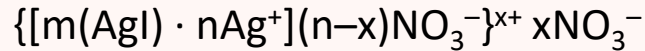


Рис. 6. Схема розподілу зарядів й потенціалу у міцелі аргентум йодиду

Утворення міцели аргентум йодиду

2. У розчині надлишок іонів аргентуму (до розчину аргентум нітрату додають по краплях розчин калій йодиду). У цьому випадку утворюється міцела з протилежним знаком потенціал-визначального шару, що має формулу:



Отже, змінюючи співвідношення між кількостями реагуючих речовин, можна одержати золь з позитивним або негативним зарядом гранул. Будова міцел золь AgI зображена на рис. 7.

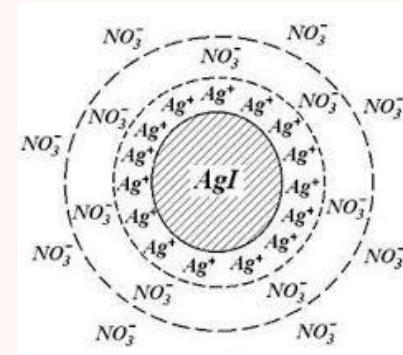
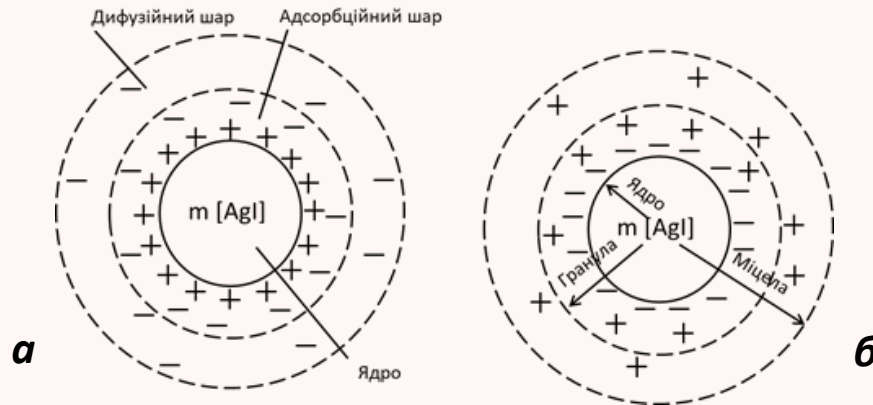
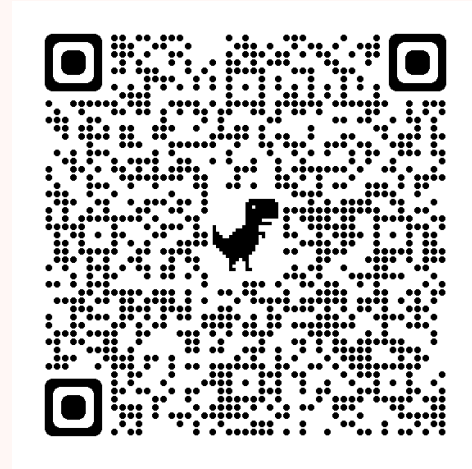


Рис. 7. Схема будови міцел аргентум йодиду з позитивним (а) та негативним (б) зарядом гранул

Ізоелектричний стан колоїдної частинки

Наявність поверхні поділу фаз між адсорбційним та дифузним шарами міцели обумовлює виникнення ξ -потенціалу або електрокінетичного потенціалу, який являє собою різницю між загальним зарядом потенціал-визначальних іонів і зарядом протиіонів, що знаходяться у адсорбційному шарі. Величина ξ -потенціалу залежить від концентрації електролітів, що присутні у розчині, а також від заряду іонів, особливо протиіонів. Чим більшою є концентрація електроліту, тим менша товщина дифузного шару ПЕШ і тим менше значення має сам ξ -потенціал. У крайньому випадку, коли всі іони з дифузного шару перемістяться в нерухомий шар, ξ -потенціал стане рівним нулю, й міцела втратить здатність до руху в електричному полі. Отже, **якщо загальний заряд потенціал-визначальних іонів дорівнює заряду протиіонів, тоді ξ -потенціал має нульове значення**, а міцела знаходиться у так званому **ізоелектричному стані (ІЕС)**. За таких умов цілком змінюються властивості колоїдних систем, й насамперед, їх стійкість.

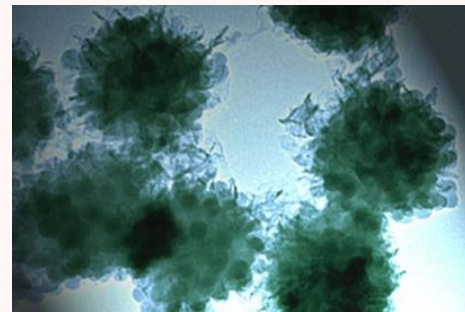


Види стійкості колоїдних систем

Розрізняють два види стійкості колоїдних систем, а саме: **кінетичну, або седиментаційну**, зумовлену властивістю дисперсних частинок утримуватись у завислому стані, не осідати й не спливати (**процес осідання дисперсних часток під дією сили тяжіння називається седиментацією**) та **агрегативну** – здатність колоїдних частинок чинити опір злипанню у більш крупні агрегати.

Гідрофобні колоїди мають один фактор агрегативної стійкості: однойменний заряд у всіх частинок. В результаті, ці частинки електростатично відштовхуються одна від одної, що перешкоджає агрегації – склеюванню або злипанню цих частинок та їх наступному осадженню. Гідрофільні колоїди мають два фактори агрегативної стійкості: однойменний заряд та гідратаційну оболонку сольвату.

Щоб їх осадити, потрібно спочатку зняти гідратаційну оболонку, потім нейтралізувати заряд й тільки після цього гідрофільні колоїди (наприклад, розчини ВМС) зможуть коагулювати. Процес злипання дисперсних частинок у крупні агрегати ще називають **коагуляцією**.



Коагуляція колоїдних розчинів

Коагуляція часто відбувається при охолодженні або нагріванні золю, підвищенні його концентрації, різких механічних впливах (перемішуванні, струшуванні), під дією ультразвуку, жорстких видів випромінювання, при пропусканні електричного струму, тривалому діалізі, хімічних впливах, додаванні іншого золю тощо. Іноді коагуляція є результатом хімічних реакцій, які перебігають у золях, – це так зване **старіння колоїдних систем**. Найбільш вагоме значення має коагуляція золів під дією розчинів електролітів (рис. 8). Найменша концентрація електроліту, за якої починається видима коагуляція золю, тобто коли прозорий золь каламутніє, називається **порогом коагуляції**. Його зазвичай виражають у моль/м³ або моль/л:

$$C_n = \frac{C_e \cdot V_e}{V_3 + V_e}$$

де C_n – поріг коагуляції, C_e – концентрація розчину електроліту, V_e – об'єм розчину електроліту, V_3 – об'єм золю.

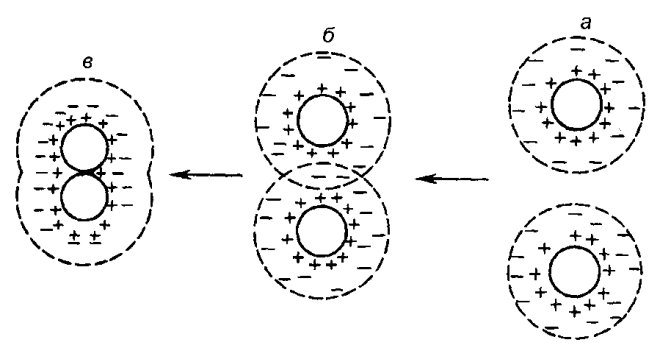
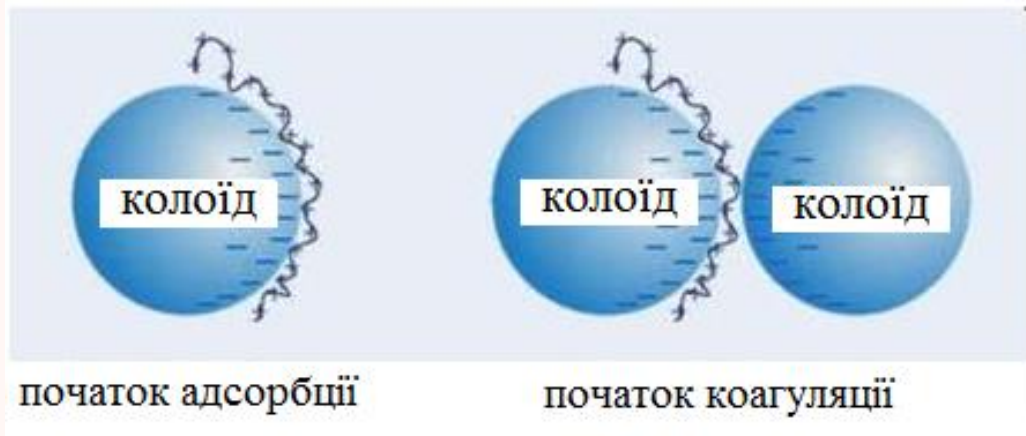
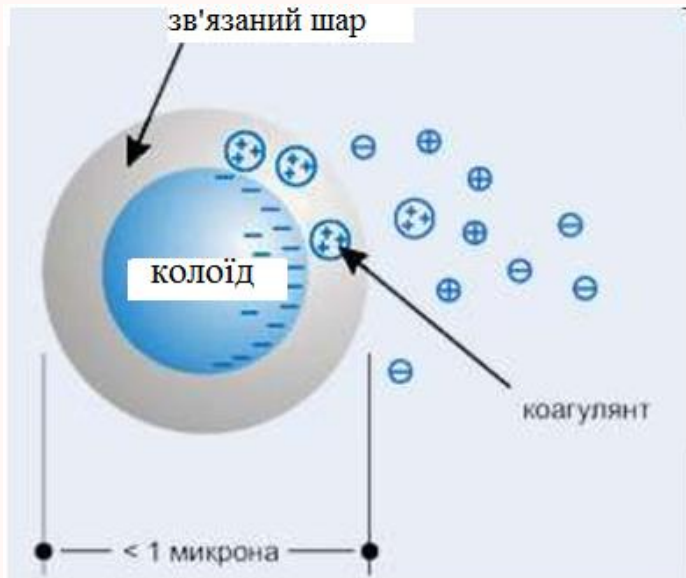


Рис. 8. Схема взаємодії колоїдних частинок: а – агрегативно стійка система; б – перекривання дифузійних шарів; в – коагуляція

Коагуляція колоїдів

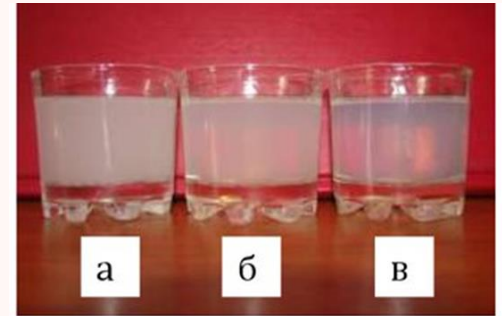
Коагуляція – це осадження колоїдних частинок у результаті втрати їх агрегативної стійкості, це перехід **золю в гель**. Найчастіше можливою причиною коагуляції, як уже зазначалося раніше, може бути вплив сторонніх електролітів. При їх дії на колоїди іони, що мають заряд, протилежний заряду колоїдних частинок, адсорбуються на них та сприяють нейтралізації цього заряду. Як результат, частки починають коагулювати.



Правила Шульце-Гарді

Згідно з **першим правилом Шульце-Гарді** (правилом знаку), коагулююча дія електроліту зумовлена природою тих його іонів, знак заряду яких співпадає зі знаком заряду іонів дифузного шару (або протилежний знаку зарядів іонів у потенціал-визначальному шарі). Згідно з **другим правилом Шульце-Гарді**, коагулююча дія двозарядних (двовалентних) іонів приблизно в 50–70 разів, а тризарядних – у 600–700 разів більша, ніж коагулююча дія однозарядних іонів. Порівняння порогів коагуляції золю різними електролітами дозволяє чітко визначити структуру ПЕШ, а саме знак заряду іонів у потенціал-визначальному шарі та у шарі компенсаційних іонів.

Процесам коагуляції належить важлива роль у формуванні ґрунтів. Результатом взаємної коагуляції мінеральних, органо-мінеральних та органічних колоїдів є утворення ґрунтового вбирального комплексу (ГВК).



Коагуляція негативно зарядженого золя іонами: а) Fe^{3+} ; б) Ca^{2+} ; в) Na^{+}

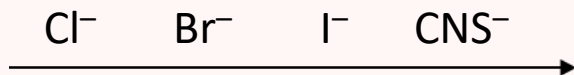
Коагулююча дія електролітів

Отже, коагуляцію колоїдів викликає іон, що має знак, протилежний знаку заряду колоїдів (**правило знаку**). Чим вищою є валентність осаджуючого іона, тим менша кількість його необхідна для коагуляції колоїду (**правило валентності**).

У неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча дія зростає зі збільшенням радіусу іонів. Наприклад,
для катіонів:



для аніонів:



Ряди, у яких іони однакового заряду розташовуються за зменшенням ступеня гідратації, називаються **ліотропними**. В органічних іонів, згідно з правилом Траубе, коагулююча властивість зростає із введенням до молекул речовини CH_2 -груп. Тому органічні іони завжди мають більш високу коагулюючу властивість, ніж неорганічні.

Приклади вирішення завдань

Завдання 1. Для золю силікатної кислоти, що утворюється за рівнянням:



потенціал-визначальними будуть іони:

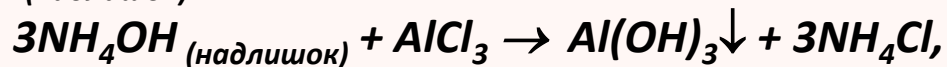
1. SiO_3^{2-} ; 2. H^+ ; 3. Na^+ ; 4. Cl^- .

Пояснення:

Потенціал-визначальними іонами (ПВІ) можуть бути іони, які здатні добудовувати кристалічну ґратку агрегату. У нашому випадку агрегат утворений молекулами H_2SiO_3 . Отже, ПВІ можуть бути або іони H^+ , або іони SiO_3^{2-} . Оскільки Na_2SiO_3 у надлишку за умовою задачі, то іони H^+ , джерелом яких є HCl , повністю підуть на утворення H_2SiO_3 . Тому, ПВІ – це іони SiO_3^{2-} , а іони Na^+ – проти-іони. Отже, правильною відповіддю є варіант 1.

Приклади вирішення завдань

Завдання 2. Міцела золю $Al(OH)_3$, одержаного при змішуванні розчинів $AlCl_3$ та NH_4OH (надлишок) за рівнянням:



буде мати заряд:

1. позитивний;
2. електронейтральний;
3. негативний;
4. заряд може бути як негативний, так і позитивний.

Пояснення:

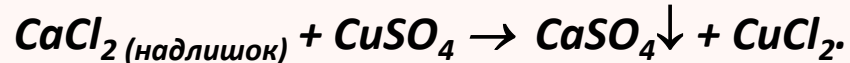
Міцела являє собою колоїдну частинку, оточену дифузним шаром. Сумарний заряд протиіонів дифузного шару завжди рівний заряду колоїдної частинки. Тому міцела в цілому залишається електронейтральною. Отже, правильною відповіддю є варіант 2.

Приклади вирішення завдань

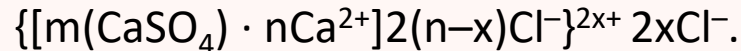
Завдання 3. Напишіть формулу міцели золю, отриманого при змішуванні надлишку розчину CaCl_2 із розчином CuSO_4 . Вкажіть агрегат, ядро, колоїдну частинку та визначте знак її заряду.

Пояснення:

Складаємо рівняння реакції:



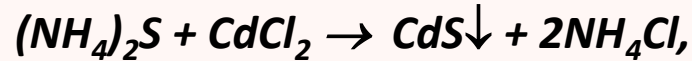
Напишемо формулу міцели золю. Оскільки у іонів кальцію та хлору різні заряди, то у формулі міцели потрібно врахувати, що іон кальцію є двовалентним, а іон хлору – одновалентним. Для цього перед іоном хлору потрібно поставити 2, тоді заряд колоїдної частинки буде $2x^+$:



Агрегатом буде CaSO_4 , ядром буде $m(\text{CaSO}_4) \cdot n\text{Ca}^{2+}$, колоїдною частинкою – $\{[m(\text{CaSO}_4) \cdot n\text{Ca}^{2+}]2(n-x)\text{Cl}^-\}^{2x+}$. Заряд колоїдної частки – позитивний.

Приклади вирішення завдань

Завдання 4. Напишіть формулу міцели золю, отриманого за рівнянням:



якщо в електричному полі частинки золю рухаються до анода.

Пояснення:

Агрегатом міцели, згідно з рівнянням, буде малорозчинна сіль – CdS. Якщо частинки, за умовою задачі, рухаються до анода, тобто позитивно зарядженого електрода, то заряд колоїдних частинок повинен бути протилежного знаку, а саме негативного. Вочевидь зрозуміло, що серед аніонів розчину (S^{2-} та Cl^-), іонами, які б могли адсорбуватись згідно з правилом Фаянса-Пескова можуть бути лише S^{2-} . Тоді протиіонами будуть виступати іони NH_4^+ . Таким чином, для отримання золю з негативним зарядом потрібно взяти у надлишку речовину $(NH_4)_2S$. При цьому міцела буде мати наступну формулу: $\{[m(CdS) \cdot nS^{2-}]2(n-x)NH_4^+\}^{2x-} 2xNH_4^+$.

Тестові завдання

1. Електрофорез – це явище:

- A руху дисперсних частинок у магнітному полі;
- B переміщення рідини через пористу масу під впливом різниці потенціалів;
- C руху дисперсних частинок в електричному полі;
- D руху частинок дисперсійного середовища.

2. Заряд твердої поверхні ядра визначає шар:

- A катіонів;
- B потенціал-визначальних іонів;
- C компенсаційних іонів;
- D аніонів.

3. Електрокінетичний потенціал позначається літерою:

- A α -;
- B β - ;
- C ω -;
- D ζ -.

Тестові завдання

4. Гранула складається з:

- A** ядра і шару потенціал-визначальних іонів;
- B** ядра і шару компенсаційних іонів;
- C** шару потенціал-визначальних іонів та компенсаційних іонів;
- D** нерухомого і дифузного шарів компенсаційних іонів.

5. Частинка складається з:

- A** ядра, шару потенціал-визначальних іонів
та нерухомого шару компенсаційних іонів;
- B** ядра і дифузного шару компенсаційних іонів;
- C** шару потенціал-визначальних іонів
та дифузного шару компенсаційних іонів;
- D** гранули і нерухомого шару компенсаційних іонів.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

6. Міцела складається з:

- A** ядра і шару компенсаційних іонів;
- B** гранули і нерухомого шару компенсаційних іонів;
- C** частинки і дифузного шару компенсаційних іонів;
- D** шару потенціал-визначальних іонів та дифузного шару компенсаційних іонів.

7. Шар компенсаційних іонів складається з:

- A** нерухомого шару іонів;
- B** частинки і дифузного шару компенсаційних іонів;
- C** нерухомого та дифузного шарів;
- D** ядра і шару компенсаційних іонів.

Інтерактивна вправа



Тестові завдання

8. Ядро і шар потенціал-визначальних іонів складає:

A гранулу;

C частинку;

B міцелу;

D дифузний шар.

9. Шар потенціал-визначальних та компенсаційних іонів складає:

A гранулу;

C гранулу і міцелу;

B частинку;

D міцелу.

10. Процес коагуляції – це:

A процес подрібнення частинок;

B процес злипання дисперсних частинок у крупні агрегати;

C процес руйнування крупних агрегатів;

D розчинення частинок.

Мікрогетерогенні системи. Розчини ВМС Частина 1



План

1. Системи з рідкою дисперсною фазою
2. Суспензії. Властивості суспензій
3. Емульсії: класифікація і практичне застосування
4. Піни
5. Системи з твердим дисперсійним середовищем
6. Аерозолі. Порошки
7. Напівколоїди
8. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Чигвінцева О.П., (2015). Колоїдна хімія: курс лекцій. Дніпропетровськ: “ПринтхвусРимм”. С. 40-51.
2. Черкасова Н.Г. (2013). Практикум з фізичної і колоїдної хімії: навч. пос. Дніпропетровськ: ІМА-прес. С. 191-213.
3. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М. , Лебідь О.В. (2012). Колоїдна хімія : підручник. 2-ге вид., випр. і доп. Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна. С. 411-440.
4. Кононський О.І. (2009). Фізична і колоїдна хімія. підруч. [2-е вид., доп. і випр.]. К.: Центр учбової літератури. С. 246-255.
5. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. (2008). Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. К.: Центр учбової літератури. С. 421-435.

Системи з рідкою дисперсною фазою

До цього класу дисперсних систем належать **суспензії**, **емульсії** і **піни**. Для цих дисперсних систем дисперсійне середовище (рідина) – надто наближена умова.

Суспензії. Суспензії – це завесь порошоків у рідинах. При достатньому вмісті вологи до суспензій можна віднести **грунти**, **глиняне тісто**, **цементні і вапняні розчини**, **кольорові лаки і фарби та ін.**



Властивості суспензій

Молекулярно-кінетичні властивості. У суспензіях не спостерігаються такі явища, як броунівський рух, дифузія, осмотичний тиск, характерні для звичайних ліозолів. Суспензії є **седиментаційно нестійкими системами**.

Оптичні властивості. Суспензії одночасно **поглинають і розсіюють світло**. При цьому, на відміну від опалесцентних золів, вони виявляють каламутність не тільки в бічному, але й у прохідному світлі. Для них характерне подвійне променезаломлення у потоці.

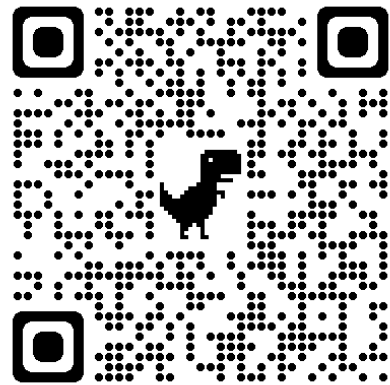
Стійкість та коагуляція. За агрегативною стійкістю суспензії мають багато спільного із звичайними ліозолями. Як правило, частинки суспензій мають ПЕШ. Електрохімічний потенціал можна визначити традиційними методами (електрофорез або електроосмос). Суспензіям властиве явище коагуляції під дією електролітів.

Особливі властивості. Для суспензій характерні процеси, не властиві для звичайних колоїдних систем. До цих явищ належать седиментація і флотація (відбуваються по-іншому), фільтрація і кольматація. **Фільтрація** суспензій визначається дисперсністю і ступенем агрегації частинок, а також утворенням і здатністю до самоущільнення коагуляційної структури в осаді, що фільтрується. Тому фільтрація суспензій є складним фізико-хімічним процесом, на який впливають всі фактори, які керують агрегацією частинок і розвитком коагуляційних структур. Таким же складним є й процес **кольматації** – проникнення (занесення) дрібних глинистих або мулистих частинок у пори ґрунту для зменшення водопроникності різних гідротехнічних споруджень – дамб, гребель та ін.

Емульсії

Емульсії – це колоїдні системи, в яких і дисперсна фаза і дисперсійне середовище є рідинами. Обидві рідини мають бути нерозчинними або слабо розчинними одна в одній. Зазвичай однією з фаз емульсії є вода. Іншою фазою може бути органічна рідина, що не змішується з водою: олія, бензен, гас та ін. Цю іншу рідину, незалежно від її хімічної природи, прийнято називати – **олією**. Окрім води й олії, будь-яка стійка емульсія обов'язково містить ще й третій компонент, що додає їй агрегативну стійкість – стабілізатор. Речовини, які стабілізують емульсії називаються **емульгаторами**.

Емульгаторами можуть бути різні за природою речовини: ПАР, іоногенні полімерні групи (мила в широкому розумінні цього терміну), неіоногенні ПАР, ВМС і навіть порошки. Наприклад, молоко – емульсія жирів у воді, стабілізована тваринними білками є основною сировиною для виробництва різних молочних продуктів; латекс – молочний сік різних каучуконосів, з яких шляхом коагуляції виділяють натуральний каучук; стабілізація латексу здійснюється рослинними білками.



Емульсії

Емульсії мають велике практичне значення. Зокрема, у хімічній промисловості: каучук, полістирол, полівінілацетат; у будівництві: водоемульсійні фарби, емульсії бітуму у воді (при проведенні ремонту доріг);

в агрономії: гербіциди та інсектофунгіциди для обприскування;

у фармацевтичній промисловості та косметології: лосьйони, мазі;

в харчовій промисловості: маргарин, майонез, різні соуси, кетчупи та ін.



Класифікація емульсій

1. За характером дисперсної фази і дисперсійного середовища

1. Емульсії **першого виду**, або **прямі** (емульсія олії у воді або о/в) – це неполярна або слабо полярна дисперсна фаза в сильно полярному дисперсійному середовищі.

2. Емульсії **другого виду**, або **зворотні** (емульсія води в олії або в/о) – сильно полярна дисперсна фаза і неполярне або слабо полярне дисперсійне середовище (рис. 1). Багато лікарських препаратів для внутрішнього вживання – це емульсії першого виду, а для зовнішнього використання – другого виду.

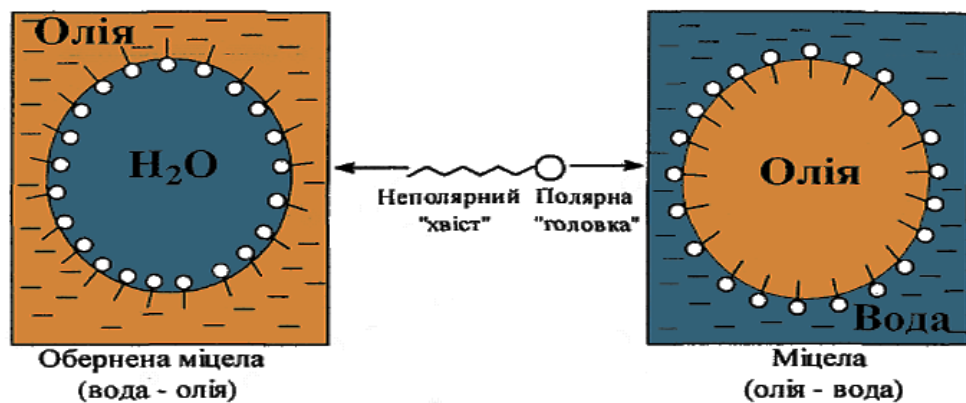
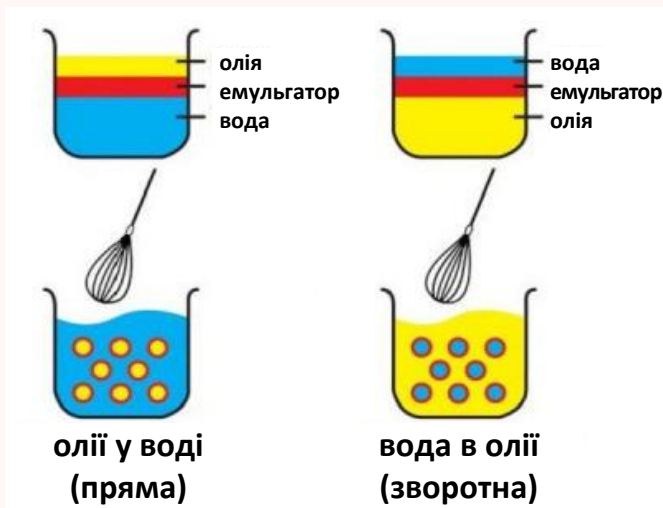


Рис. 1. Прямі і зворотні емульсії

Класифікація емульсій

II. Залежно від концентрації дисперсної фази розрізняють:

1. Розведені емульсії містять до 0,1% дисперсної фази. Вони, як правило, високо-дисперсні (частинки порядку 0,1 мкм), утворюються без введення в розчин емульгаторів. Ці емульсії мають багато спільного з ліофобними золями. Це стосується електрокінетичних властивостей систем, їм властивий електрофорез. Їх агрегативна стійкість пояснюється незначною концентрацією частинок: ймовірність зіткнення частинок дисперсної фази дуже мала. Прикладами звичайних емульсій є молоко, вершки, рідини, вживані при обробці металів.

Розбавлені емульсії типу о/в за властивостями дуже близькі до гідрозолей звичайних колоїдів. Стабілізують ці емульсії електролітами, що створюють ПЕШ на поверхні емульгованих крапель. Хоча вони стійкі без спеціальних емульгаторів. Стійкість розбавлених водних емульсій залежить від величини електрокінетичного потенціалу і пов'язаної з ним товщини сольватної оболонки. Для таких систем справедлива теорія коагуляції, розроблена фізико-хіміком Б.В. Дерягіним. Розбавлені емульсії типу в/о також стійкі без спеціальних емульгаторів. Їх можна стабілізувати, домішуючи ПАР до олії. Останні адсорбуються на поверхні крапель води і вирівнюють різницю полярностей між водою та олією, унаслідок чого можливе утворення сольватної оболонки. Ці емульсії, проте, вивчені мало і трапляються досить рідко.

Класифікація емульсій

2. Концентровані емульсії містять від 1% до 74 % дисперсної фази. Їх розмір коливається від 0,1 мкм до 10,0 мкм і вище. За розмірами частинок ці емульсії можна віднести до мікрогетерогенних систем. Вони легко седиментують, (седиментація – осідання), причому тим легше, чим більша різниця густини фаз. Якщо дисперсійне середовище має нижчу густину, то спостерігається **ефект зворотної седиментації** – частинки спливають. Це більш поширені емульсії. Вони стійкі, лише у присутності спеціальних емульгаторів.

Якщо узяти приблизно рівні об'єми двох незмішуваних рідин і без додавання спеціального емульгатора дробити одну з цих рідин в середовищі іншої, наприклад, струшуючи їх в скляному циліндрі, то отримана емульсія буде дуже нестійка: одразу ж почнеться **коалесценція** (рис. 2) – злиття крапель роздробленої рідини. Коалесценція продовжуватиметься до тих пір, поки система не розпадеться знов на два рідкі шари, на дві фази – олію і воду.

Коалесценція, як і коагуляція, протікає самовільно, оскільки вона супроводжується зменшенням запасу вільної енергії. Але на відміну від коагуляції, коалесценція необоротна.



Рис. 2. Явище коалесценції

Класифікація емульсій

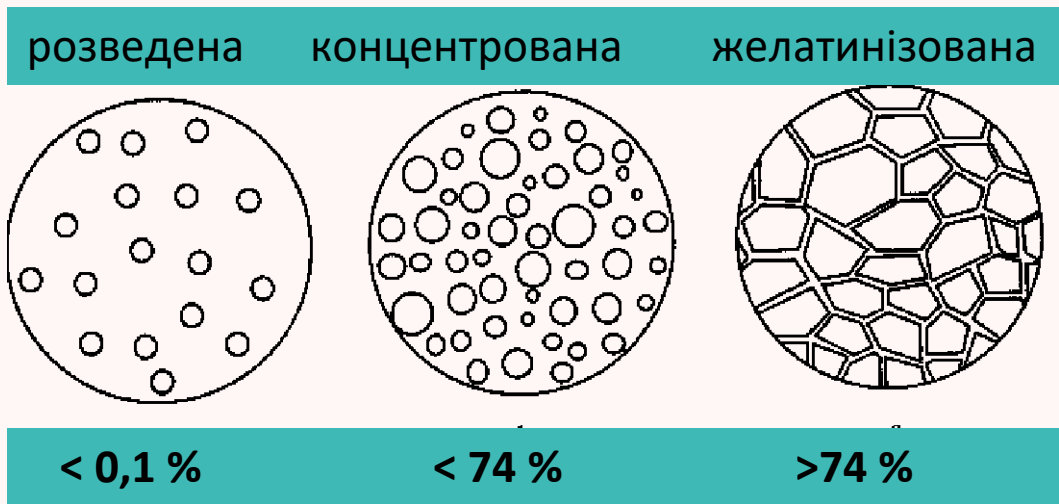
Вводячи, наприклад, ПАР – бутиловий спирт у систему вода – бензен, можна зменшити коалесценцію (підвищити стійкість системи за рахунок поверхневого натягу), але лише в тому випадку, якщо концентрація дисперсної фази не перевищує 1%.

При великих концентраціях така стабілізація неможлива, оскільки емульговані краплі дуже часто зіштовхуються, між собою, а зіштовхування призводить до коалесценції. Тому в концентрованих емульсіях емульгаторами можуть бути тільки речовини, які створюють на краплинах емульсованої рідини міцну плівку, що не розривається при зіштовхуваннях.

Форма крапель в концентрованих емульсіях спотворюється, з кульок вони перетворюються на багатогранники. Таке спотворення пов'язано з тим, що багатогранники щільніше упаковуються ніж кульки. Якщо прийняти, що всі крапельки однакового розміру і строго кулькоподібні, то вони в щільно упакованому стані займають 74% загального об'єму системи, а решта 26% об'єму припадають на проміжки між крапельками, тобто на дисперсійне середовище. Практично можна отримати значно концентрованіші емульсії, як за рахунок деформації, гак і за рахунок відмінності в розмірах крапель (полідисперсності емульсії).

Класифікація емульсій

3. **Висококонцентровані емульсії (желатиноподібні) мають концентрацію частинок вище 74 %.** Їх характерна риса – деформування крапельок дисперсної фази і їх схожість з багатогранниками. Особливі механічні властивості висококонцентровані емульсії виявляються зі збільшенням концентрації: при досить великих концентраціях вони подібно гелям і студням, твердоподібні, їх можна різати ножем і мають граничну напругу зсуву. Прикладами висококонцентрованих емульсій є консистентні мастила, вершкове масло, маргарин, густі креми, майонез.



Методи одержання і руйнування емульсій

Емульсії можна отримати **конденсаційними** та **диспергаційними** методами. Проте **конденсаційний метод** (конденсація пари вуглеводню у воді або заміна розчинника) застосовується дуже рідко і лише для отримання розбавлених емульсій.

Зазвичай, користуються **диспергаційним методом**, застосовуючи мішалки різного типу, що приводяться в рух електромотором, або струшуючи обидві рідини.

Основні практичні методи одержання емульсій – механічне диспергування дисперсної фази в дисперсійному середовищі в присутності емульгатора, струшування, вібрація з використанням спеціальних емульгаторів, мішалки, колоїдні млини, ультразвук.

Крім того, емульсії можуть виготовлятися **методом довільного диспергування**. Це олії, які застосовуються в техніці як охолоджувальні рідини при обробці металів методом різання. Довільне диспергування відіграє значну роль у живій природі в процесі травлення.

Іноді ставиться протилежне завдання – **зруйнувати емульсію**. Цей процес набагато складніший за процес емульгування. Реалізується він, як правило, за допомогою центрифугування, фільтрування, електрофорезу, нагрівання. Для деяких емульсій спостерігається так зване **обернення фаз**: дисперсна фаза перетворюється в дисперсійне середовище, і навпаки. Таке явище спостерігається при введенні в емульсію речовин, здатних змінювати природу емульгатора. Можливе утворення множинних емульсій (крапельки олії містяться усередині крапельок води).

Практичне значення емульсій

Емульсії у природі і техніці мають велике значення.

Приклади природних емульсій:

- латекс – молочний сік різних каучуконосів, з яких шляхом коагуляції виділяють натуральний каучук; стабілізація латексу здійснюється рослинними білками;
- молоко – стабілізована тваринними білками емульсія жирів у воді; воно є основною сировиною для виробництва різних молочних продуктів;
- яєчний жовток.

Приклади синтетичних емульсій:

- гербіциди і інсектофунгіциди для оприскування;
- емульсії бітуму у воді (при проведенні ремонту доріг);
- синтетичні латекси.

У харчовій промисловості до емульсій відносяться маргарин, майонез, різні соуси, кетчупи та ін.



Практичне значення емульсій

Особливу роль відіграють емульсії у фармацевтичній промисловості. Багато лікарських форм для внутрішнього вживання – це емульсії першого виду, для зовнішнього використання – емульсії другого виду.



Слід звернути увагу на боротьбу з утворенням емульсій. Це явище є небажаним є утворення емульсій при видобутку нафти, переробці нафтопродуктів, у хімічній промисловості при промиванні водою нерозчинних, але емульгуючих рідин та в інших випадках. Процес руйнування емульсій є складовою частиною технологічних процесів переробки молока, латексу, у паперовій і шкіряній галузях промисловості (крапельки дисперсної фази тієї чи іншої рідини необхідно відкласти на поверхні рослинного чи шкіряного волокна).

Піни

Типова піна – дуже груба, висококонцентрована дисперсія газу (найчастіше – повітря) у рідині. Бульбашки газу в таких системах мають розміри порядку міліметрів, а в окремих випадках – сантиметрів. Окремі пухирці піни, завдяки надлишку газової фази і взаємному здавлюванню, втрачають сферичну форму і перетворюються у поліедричні чарунки, стінки яких складаються з дуже тонких плівок дисперсійного середовища. Вони (плівки) дуже тонкі; часто відбувається явище інтерференції світла, що свідчить про порівнянність товщини плівки з довжиною світлової хвилі.

Поліедричні чарунки утворюють чарункову структуру, в якій на одному ребрі сходяться три поверхні, розташовані під кутом 120° . В одній точці структури не можуть сходитися більше чотирьох ребер. Це вимога дотримання мінімуму вільної енергії. У пінах відсутній броунівський рух молекул. Чарункова структура забезпечує певну жорсткість або механічну міцність. За багатьма параметрами піни схожі з висококонцентрованими емульсіями.



Піни

Газована вода і шипучі вина (шампанське) – приклади піноподібних структур з низькою концентрацією газу в рідкому дисперсійному середовищі. Ці системи вкрай нестійкі й існують недовго.

Піни утворюються при диспергуванні газу в рідкому середовищі в присутності стабілізаторів (*піноутворювачів*).

Міцність і тривалість існування піни (*час життя*) залежить від стійкості плівкового каркасу, властивості якого визначаються природою і кількістю піноутворювача. Типові піноутворювачі: спирти, жирні кислоти і мила, милоподібні речовини, білки, глюкозиди і т.ін.



Піни

Агрегативна стійкість піни. Агрегативна стійкість піни визначається тривалістю існування піни, тобто часом від моменту утворення стовпа піни до моменту повного її руйнування. Інший спосіб оцінки – за висотою стовпа піни, який утворюється при пропусканні через пінисту рідину струменя повітря. Стійкість також оцінюється тривалістю існування окремої бульбашки газу. Стійкі піни одержують з використанням мила і милоподібних речовин. Спирти і жирні кислоти дають менш стійкі піни.

Високомолекулярні піноутворювачі дають найбільш стійкі піни (тривалість життя досягає декількох тисяч секунд), причому тривалість життя зростає зі збільшенням концентрації піноутворювача. Крім природи і концентрації піноутворювача, на стійкість піни впливають температура, в'язкість розчину, присутність у ньому електролітів і рН середовища.

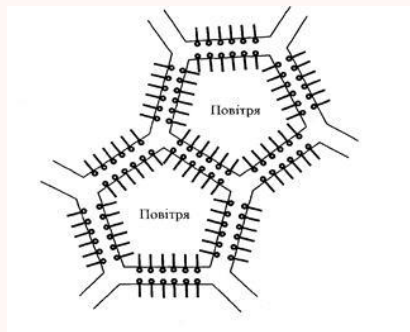


Методи одержання і застосування пін

Основні методи одержання пін – це пропускання бульбашок відповідного газу через розчин піноутворювача або інтенсивне перемішування розчину піноутворювача з газом.

У деяких випадках необхідно позбутися піни. Для цього використовують спеціальні **протипінні** або **речовини-піногасильники**: спирти, складні ефіри та інші подібні їм речовини. Другим способом гасіння піни є вплив високих температур - так зване **перепалювання** піни.

Піни відіграють важливу роль у флотаційних процесах, при пранні, очищенні рідин від ПАР, а також процесах пожежогасіння. Суть методу – запобігання доступу кисню до джерела горіння.



Системи з твердим дисперсійним середовищем

Колоїдні системи з твердим дисперсійним середовищем частіше називають **твердими золями**. Дисперсною фазою можуть бути гази, рідини або тверді тіла. Система Г/Т називається **твердою піною**. Прикладом природної системи такого типу є пемза – порода вулканічного походження. Штучні тверді піни – піноскло, пінобетон, мікропориста гума, пінопласти.

Системи Р/Т зустрічаються вкрай рідко. Приклад – чорний фосфор, що є диспергованою ртуттю у розплавленому фосфорі.

Системи Т/Т – найбільш представницький клас грубодисперсних, дрібнодисперсних і колоїдних систем. Це забарвлені коштовні і напівкоштовні камені, кольорове скло, емалі, мінерали, деякі сплави.

З найбільш важливих систем Т/Т слід виділити більшість гетерогенних сплавів. Залежно від умов одержання, вони можуть відповідати молекулярному розчину, колоїдній системі або грубі дисперсії.

Наприклад – звичайна сталь, в якій **аустеніт** відповідає молекулярному (істинному) розчину, **мартенсит** – колоїдному розчину, **перліт** – мікрогетерогенній системі. У **чавунах** вуглець, що є дисперсною фазою, формує структуру, близьку за дисперсністю до колоїдній.



Аерозолі

Колоїдні системи цього класу називають **аерозолями**. Аерозолі відрізняються від ліозолів малою в'язкістю дисперсійного середовища і **розрідженістю**. Крім того, в аерозолях не спостерігається таке явище, як формування подвійного електричного шару, оскільки в газовому середовищі не можуть відбуватися процеси електричної дисоціації.

Класифікація. Всі існуючі види аерозолів класифікують за трьома основними ознаками: за агрегатним станом дисперсної фази; за дисперсністю; за методами одержання.

За агрегатним станом аерозолі поділяють на **тумани**, **дими** і **пил**. **Тумани** – це аерозолі з рідкою дисперсною фазою, **дими** – з твердою дисперсною фазою, **пил** – з твердою дисперсною фазою, але досить великими розмірами частинок. Такий розподіл є дуже умовним. Так, багато димів утворюються в результаті згоряння різних речовин і можуть містити як тверді, так і рідкі частинки. Якщо при цьому тверді частинки адсорбують певну кількість вологи, то такий аерозоль буде одночасно і димом, і туманом. Приклад – **смог** (англійський туман).

За дисперсністю аерозолі з твердою дисперсною фазою поділяють на **дими** (розміри частинок 10^{-9} – 10^{-5} м) і **пил** (розміри частинок більше 10^{-5} м). **Тумани** мають досить великі розміри крапель – порядку 10^{-7} – 10^{-5} м.



Аерозолі

За методами одержання аерозолі поділяють на **диспергаційні** і **конденсаційні**. Диспергаційні аерозолі, як правило, полідисперсні. Конденсаційні аерозолі відносяться до високодисперсних систем з більш однорідними за розмірами частин.

Форма частинок аерозолю залежить від агрегатного стану речовини дисперсної фази. Так, для рідкої дисперсної фази характерна сферична форма частинок. Для твердої дисперсної фази ефект анізодіаметричності виражений досить чітко: частинки аерозолю можуть мати будь-яку форму.

Оптичні властивості такі самі, як і в колоїдних системах в цілому. Характерною рисою є те, що внаслідок високої розрідженості і великої різниці між густиною дисперсної фази і дисперсійного середовища деякі оптичні характеристики аерозолів виражені більше, ніж ліозолів. Так, наприклад, світлорозсіювання виявляється чіткіше в аерозолях. Цю особливість використовують при створенні димових завіс. Найбільшу здатність розсіювати світло (маскувати) мають дими P_2O_5 , яку умовно приймають за одиницю.



Порошки

До аерозолів за деякими властивостями досить близькими є порошки. Порошки можна розглядати як аерозолі з твердим дисперсійним середовищем, які скоагулювали й утворили осад. Це так звані **аерогелі**. До порошоків можна віднести і грубодисперсні системи, для яких характерна відсутність кінетична стійкість (унаслідок великого розміру частинок).

Розміри порошоків коливаються в широких межах. Враховуючи прийнятий розподіл систем за дисперсністю, можна вважати, що тільки у сажі розміри частинок відповідають колоїдним системам, тоді як крохмаль та борошно належать до мікрогетерогенних систем.

Найбільш характерні властивості порошоків: здатність до течії, розпилення, флуїдизації і гранулювання. Особливу роль у промисловості відіграють процеси **флуїдизації** (перехід частини порошку в аерозольну фазу при високих швидкостях течії) і **гранулювання** (явище, зворотне флуїдизації і розпиленню). Гранулювання, зокрема, є одним з найбільш ефективних способів боротьби з сажею.



Напівколоїди

Напівколоїдами називаються розчини змішаного характеру, тобто такі системи, у яких речовина дисперсної фази в тому самому розчиннику може перебувати в динамічній рівновазі як у формі молекул та іонів, так і колоїдних частинок.

Це особливий клас систем, які залежно від зовнішніх і внутрішніх умов виявляють властивості істинних розчинів або грубодисперсних систем, причому перехід між цими станами відбувається досить плавно. Схема подібних переходів має такий вигляд:

істинний розчин ↔ золь ↔ гель

Зміна умов дозволяє одержувати або гомогенну систему, що складається з молекул (істинний розчин: рівновага зміщується вліво за схемою), або гетерогенну, частинки є з'єднанням молекул. Це не асоціати, а **міцели**, які існують досить довго, поки в результаті зміни зовнішніх умов рівновага не зміститься в будь-який бік від того стану, в якому перебувала система. Безперервність переходу за наведеною вище схемою означає, що на певних тимчасових проміжках структурні перетворення відбуваються не повністю. У системі, в якій утворюються міцели, деякий час продовжує існувати певна кількість істинно розчиненої речовини дисперсної фази.

Напівколоїди

Такі системи називаються (семиколоїдами). Типовими представниками напівколоїдних систем є водяні розчини мил, танінів (дубильні речовини), деякі барвники.

Розглянемо найбільш характерні особливості поведінки напівколоїдів на прикладі водяних розчинів мил. Ці системи знайшли широке застосування в різних галузях промисловості та у повсякденному житті.



Мила

Під **милами** розуміють солі одноосновних відносно високомолекулярних кислот, яким властива поверхнева активність. Унаслідок цього вони проявляють миючу дію (наприклад натрій пальмітат $C_{15}H_{31}COONa$, калій стеарат $C_{17}H_{35}COOK$).

Однак, до мил можна віднести усі сполуки, близькі за будовою і фізико-хімічними властивостями до звичайних мил. Такі сполуки називають миючими речовинами – **детергентами** (хлористий октадециламоній, дюпонол та ін.). Вони являють собою довгі вуглеводневі ланцюги з іоногенними групами на кінці. Залежно від характеру іоногенних груп розрізняють аніонні ($-COO^-$, $-OSO_3^-$ і ін.) або катіонні ($-NH_3^+$) детергенти. Вони мають високу поверхневу активність. Завдячуючи силам міжмолекулярного притягання у водних розчинах відбувається об'єднання вуглеводневих ланцюгів в асоціації молекул з утворенням сферичних або пластинчастих міцел. У результаті міцелоутворення на поверхні міцели будуть розташовуватися полярні групи, які гідратуються у водному середовищі, забезпечуючи стійкість колоїдній системі.

Звичайні мила – це солі насичених і деяких ненасичених кислот. Характерні властивості (змочувальна, стабілізуюча і, як наслідок, миюча дія) виявляються тільки в солях тих кислот, в яких кількість атомів Карбону коливається в межах 10-22. Солі низькомолекулярних кислот занадто добре розчинні у воді, щоб виявляти такі властивості. Якщо кількість атомів Карбону перевищує 22, то такі солі у воді практично нерозчинні.

Мила

Миюча дія мил. Для технічних цілей особливе значення мають мила, що містять натрій. Слід виділити натрієві мила пальмітинової (C_{15}), стеаринової (C_{17}) і ненасиченої олеїнової (C_{17}) кислот. Значно менше застосовуються калієві та амонієві солі, які в звичайних умовах перебувають у рідкому стані. Мила з дво- і тривалентними катіонами використовуються в консистентних змащуваннях. У вуглеводнях вони утворюють колоїдні системи, у воді не розчиняються. Використовуються як стабілізатор емульсій другого виду. Чисті мила можуть бути виділені в кристалічному вигляді. Як показали рентгенографічні дослідження, чисті мила мають шарувату будову.



Мила

До миючих засобів належать солі високомолекулярних сульфокислот типу $C_nH_{2n+1}SO_3Me$, де Me – одновалентний катіон. Як миючі засоби слід відзначити також **алкілсульфати** – ефіри сульфатної кислоти з вищими спиртами, а також їх солі. Загальна формула алкілсульфатів має вигляд: $C_nH_{2n+1} - OSO_3Me$. Оскільки сульфокислоти відносяться до класу сильних кислот, то їх солі з полівалентними катіонами, а також самі сульфокислоти у вільному стані досить добре розчиняються у воді. Ці розчини мають мильні властивості. Відзначимо ще одну важливу властивість сульфомил – їх можна використовувати у твердій і кислій воді.

Катіонактивні мила знайшли широке застосування. У мил цього типу носієм основних властивостей є великий катіон, який адсорбується на поверхні і надає їй значного позитивного заряду. Ця властивість використовується у процесах одержання водовідштовхувальних тканин: їх просочують дисперсіями, які містять гідрофобні сполуки (наприклад, хлористий октадециламоній $C_{18}H_{37}NH_2HCl$).

Одночасна присутність у розчині катіон- і аніон-активних мил неможлива, тому що вони утворюють слабо іонізовану сіль досить великої молекулярної маси, погано розчинну у воді.

Неіонні мила мають дифільні молекули, кожна з яких містить довгий вуглеводневий ланцюг з декількома неіоногенними групами на кінці (гідроксильні або ефірні групи), що обумовлюють розчинність цих мил.

Тестові завдання

4. Емульсії першого виду (прямі) – це:

- A Неполлярна або слабо полярна дисперсна фаза в сильно полярному дисперсійному середовищі;
- B Сильно полярна дисперсна фаза і неполярне або слабо полярне дисперсійне середовище;
- C Неполлярна дисперсна фаза у неполярному дисперсійному середовищі;
- D Сильно полярна дисперсна фаза у полярному дисперсійному середовищі.

5. До природних емульсій належать:

- A Глина, ґрунт;
- B Ґрунт, молоко;
- C Латекс, яєчний жовток;
- D Ґрунт, яєчний жовток.

6. Висококонцентрована дисперсія газу (найчастіше – повітря) у рідині – це:

- A Суспензія;
- B Емульсія;
- C Аерозоль;
- D Піна.

Тестові завдання

7. Дисперсні системи, що складаються з дрібних твердих або рідких частинок (дисперсна фаза) та дисперсійного газового середовища, де зависли ці частинки – це:

- A** Суспензії;
- B** Емульсії;
- C** Аерозолі;
- D** Піни.

8. Аерозолі з рідкою дисперсною фазою – це:

- A** Дим;
- B** Пил;
- C** Туман;
- D** Суспензія.

9. Аерозолі з твердою дисперсною фазою – це:

- A** Дим;
- B** Пил;
- C** Туман;
- D** Суспензія.

10. В чому небезпека аерозолів з борошна, цукрового та вугільного пилу, порошковатих матеріалів?

- A** Вибухонебезпечність;
- B** Токсичність;
- C** Отруйність;
- D** Швидка розчинність.

Мікрогетерогенні системи. Розчини ВМС Частина 2



План

1. Високомолекулярні сполуки. Класифікація ВМС
2. Ступінь набухання ВМС. Кінетичні криві набухання ВМС.
Рівняння Позняка
3. Розчинність ВМС. Молекулярно-кінетичні властивості ВМС
4. Висолювання ВМС. Ліотропні ряди
5. Денатурація білків
6. Коацервація. В'язкість розчинів ВМС
7. Поліелектроліти. Правило Мок-Марешаля
8. Білків як поліелектроліти. Ізоелектрична точка білків
9. Гелі. Синерезіс гелів, його значення
8. Тиксотропія, її значення
9. Тестові завдання. Інтерактивна вправа

Список використаних та рекомендованих джерел

1. Чигвінцева О.П. (2015). Колоїдна хімія: курс лекцій. Дніпропетровськ: “ПринтхвусРимм”. С. 51-76.
2. Черкасова Н.Г. (2013). Практикум з фізичної і колоїдної хімії: навч. пос. Дніпропетровськ: ІМА-прес. С. 214-232.
3. Мchedlov-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М., Лебідь О.В. (2012). Колоїдна хімія: підручник. 2-ге вид., випр. і доп. Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна. С. 441-483.
4. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Мисіна О.І. (2016). Фізична та колоїдна хімія: Навчальний посібник. Рівне: НУВГП. С. 152-163.
5. Кононський О.І. (2009). Фізична і колоїдна хімія. підруч. [2-е вид., доп. і випр.]. К.: Центр учбової літератури. С. 246-255.
6. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. (2008). Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. К.: Центр учбової літератури. С. 448-453.

Високомолекулярні сполуки. Класифікація ВМС

До високомолекулярних сполук (ВМС) належать речовини, які складаються з великих молекул (макромолекул) з молекулярною масою не менше 10 000 - 15 000. Іноді їх молекулярна маса може досягати декількох мільйонів. Основну частину ВМС складають **полімери** — сполуки, побудовані з повторюваних фрагментів (мономерів). Окрім них достатньо велику молекулярну масу мають і деякі речовини неpolімерної природи, наприклад, таніни. Класифікують ВМС за такими основними ознаками.

1. За походженням ВМС поділяють на:

- **природні**, або біополімери, отримані з природних матеріалів (білки, каучук, нуклеїнові кислоти, крохмаль, целюлоза тощо);
- **синтетичні**, одержані шляхом синтезу з мономерів (поліетилен, полістирол, полівінілхлорид та ін.);
- **штучні**, які одержані під час модифікування природних полімерів (нітроклітковина).

Для природних ВМС (біополімерів) притаманне постійне значення молекулярної маси. На відміну від природних, синтетичні полімери є завжди полідисперсними системами, оскільки складаються із суміші макромолекул, різних за довжиною та масою. Тому молекулярна маса таких полімерів є середнім значенням молекулярної маси усіх ланцюгів, що входять до складу макромолекули.

Класифікація ВМС

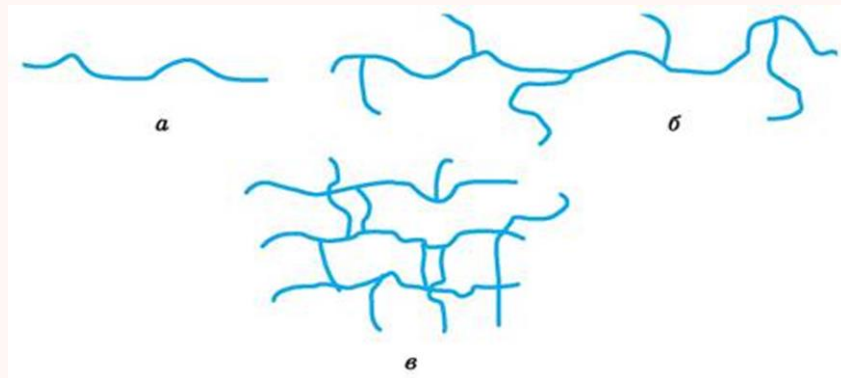
2. За геометричною формою та будовою розрізняють:

- **лінійні ВМС**, макромолекули яких є відкритими лінійними ланцюгами (наприклад, натуральний каучук) або витягнутою у лінію послідовністю циклів (наприклад, целюлоза) рис.1а

- **розгалужені ВМС**, макромолекули яких мають лінійний ланцюг з відгалуженнями (наприклад, амілопектин) рис. 1б

- **сітчасті ВМС** — тривимірні сітки, утворені відрізками ланцюгів макромолекул (наприклад, вулканізований каучук) рис. 1в.

Рис. 1. Схематичне зображення будови полімерів: а – лінійних; б – розгалужених; в – сітчастих

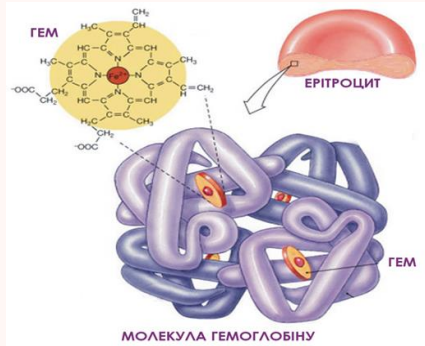


Класифікація ВМС

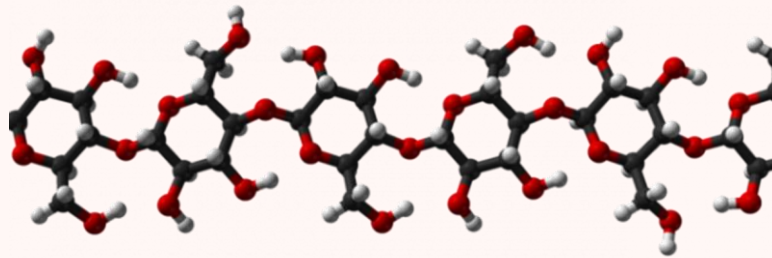
Трьохмірні сітчасті полімери, наприклад, резит, вулканізований каучук, називають просторовими. Для них поняття молекулярної маси втрачає зміст, так як увесь полімер одна гігантська макромолекула.

3. За формою макромолекул розрізняють глобулярні і фібрилярні ВМС:

- **глобулярні ВМС** (рис. 2а) мають макромолекули у вигляді згорнутих кульовидних утворень — **глобул** (рослинний білок, кров'яні тільця);
- **фібрилярні ВМС** (рис. 2б) складаються з випрямлених лінійних або слабо розгалужених макромолекул, що об'єднуються за рахунок міжмолекулярної взаємодії у пачки молекул — **фібрили** (целюлоза, колаген).



а



б

Рис. 2. Форма макромолекул ВМС: глобулярні (а); фібрилярні (б)

Класифікація ВМС

4. За хімічним складом макромолекули розрізняють:

- **гомopolімери** — полімери, утворені з одного мономера (наприклад, поліетилен);
- **співполімери** — полімери, утворені із різних мономерів, (наприклад, бутадієн-стирольний каучук);
- **полімергомологи** — полімери, які складаються з однакових мономолекулярних ланок, але відрізняються за молекулярною масою і ступенем полімеризації.



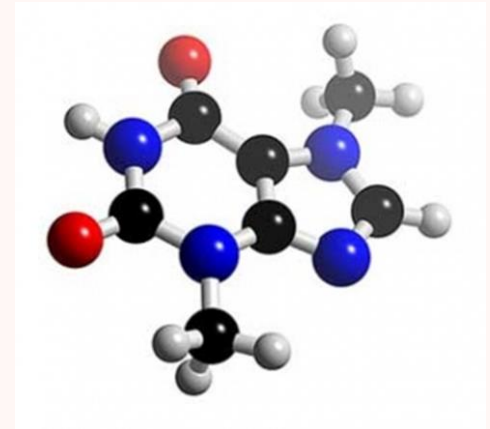
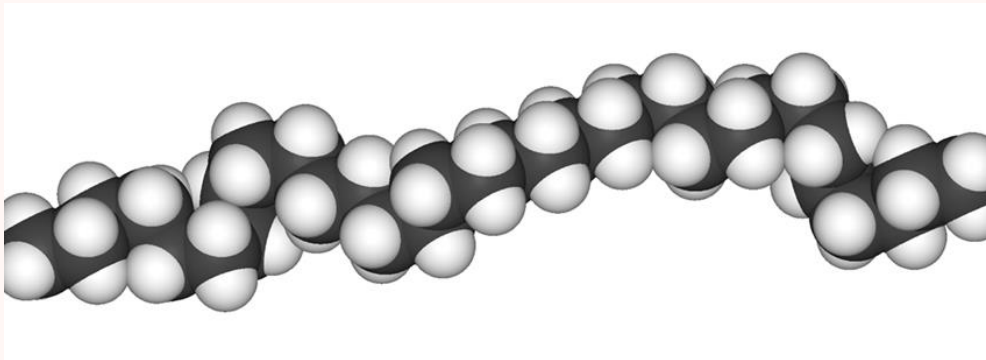
Класифікація ВМС

5. За складом головного ланцюга макромолекули ВМС поділяють на два класи:

- **гомоланцюгові**, головні ланцюги яких побудовані з однакових атомів
- **гетероланцюгові**, в головному ланцюгу яких містяться атоми різних елементів, найчастіше С, N, Si, Р.

6. За фазовим станом ВМС можуть бути:

- **кристалічними** (у вигляді фібрил, сферолітів, монокристалів)
- **аморфними** (у склоподібному, високоеластичному, в'язкоплинному станах)



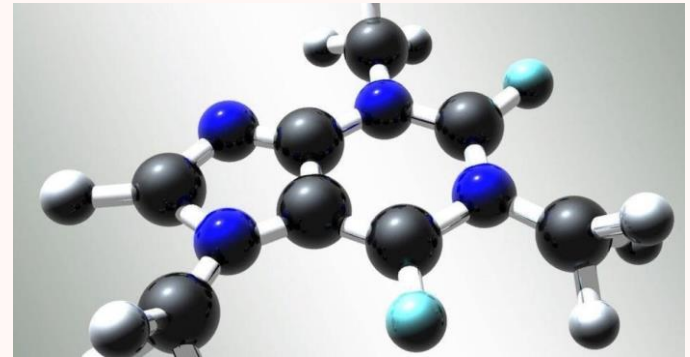
Властивості ВМС

Макромолекули дуже чутливі до впливу зовнішніх факторів. Наприклад, молекули ВМС легко розпадаються під дією незначної кількості кисню або інших речовин, що викликають деструкцію. Більшість ВМС при підвищенні температури розкладається поступово і не має певної температури плавлення. У ВМС температура розкладання нижча за температуру кипіння; отже, вони можуть знаходитися тільки в конденсованому стані.

Властивості ВМС залежать не тільки від розміру молекул, але й від їхньої форми. ВМС з ізодіаметричною будовою молекул (гемоглобін, глікоген та ін.), як правило, порошкоподібні речовини, які при розчиненні майже не набухають. Розчини цих сполук задовольняють закону в'язкості Пуазейля, закону дифузії Ейнштейна і закону осмотичного тиску Вант-Гоффа. ВМС із сильно асиметричними молекулами (желатин, целюлоза, природний і штучний каучуки) при розчиненні сильно набухають, утворюють високов'язкі розчини і не задовольняють згаданим вище законам. Типові структури молекул цих сполук: лінійні і розгалужені молекули ВМС характеризуються типовими для усіх ВМС властивостями: еластичністю, здатністю утворювати міцні нитки і плівки, здатністю набухати, утворювати в'язкі розчини.

Властивості ВМС

Експерименти показують, що для ВМС з лінійною структурою молекул характерною є **гнучкість**. Кожна молекула складається з карбонових ланцюжків. Кут між трьома послідовними атомами Карбону постійний і дорівнює $109^{\circ}28'$. Для його зміни потрібні значні енергетичні витрати.



За таких умов гнучкість зумовлена обертанням макромолекули навколо одинарного валентного зв'язку Карбону, при якому молекула ВМС вигинається і набуває різноманітних просторових форм конформації. При зниженні температури вільне обертання гальмується, і молекула втрачає гнучкість. При досить низьких температурах вона набуває розтягнутої форми. При підвищенні температури молекула ВМС унаслідок хаотичного руху скручується в **глобулу** (сфероїд).

Наявність у молекулах ВМС полярних замісників (замість CH_2 -груп у кінцевих ділянках – групи $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, атоми хлору, фтору та ін.) супроводжується різким зниженням гнучкості ланцюга за рахунок внутрішньомолекулярних взаємодій. Взаємодія функціональних груп окремих молекул також приводить до зниження гнучкості.

Ступінь набухання ВМС

Розчинення ВМС з лінійними молекулами (іноді з розгалуженими), на відміну від низькомолекулярних сполук, відбувається у декілька стадій. Перша стадія розчинення ВМС – **набухання**. Цей процес характерний тільки для ВМС і виражається поглинанням низькомолекулярного розчинника, збільшенням маси, зміною механічних властивостей, однак без зміни однорідності. Причиною набрякання є дифузія молекул розчинника в структуру ВМС. Макромолекули цих сполук упаковані відносно нещільно, в них є порожнечі і щілини, в які й проникають молекули розчинника. Кількісною характеристикою процесу набухання є **ступінь набухання**, обумовлений співвідношенням:

$$\alpha = \frac{w - w_0}{w_0}, \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}$$

де w_0 і V_0 – наважка та об'єм ВМС до набухання відповідно; w і V – ті самі параметри після набухання.

Отже, ступінь набухання – це фізична величина, яка чисельно дорівнює масі розчинника, поглиненої одиницею маси ВМС. Визначаючи α у різні проміжки часу, можна одержати криві $\alpha = f(\tau)$, які ілюструють кінетику процесу набухання.

Кінетичні криві процесу набухання ВМС

Типові приклади кінетичних кривих набухання наведені на рис. 2. Крива 1 відповідає швидкому набухання, але з малим значенням. Крива 2 характеризує повільне набухання ВМС, але з високим значенням. Крива 3 відповідає необмеженому набухання, коли ВМС цілком розчиняється в розчиннику. У цьому випадку параметр не має фізичного змісту, хоча на кривій і відзначений максимум. Крива 4 ілюструє випадок обмеженого набухання, коли на початкових етапах із ВМС екстрагується значна кількість низькомолекулярних фракцій, що призводить до зниження ступеня граничного набухання.

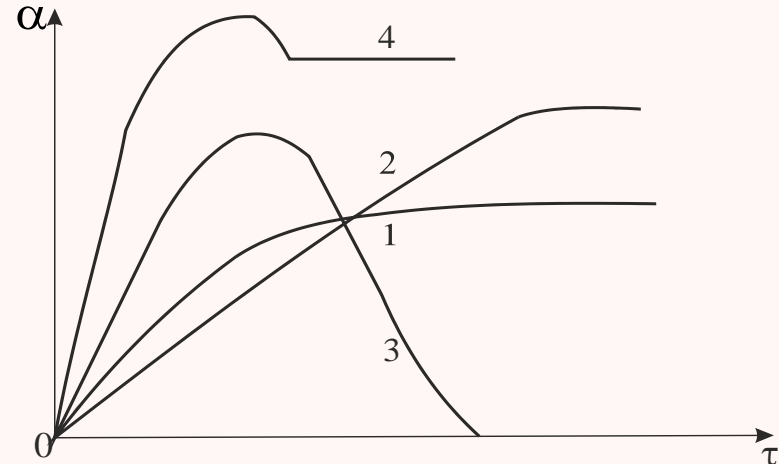


Рис. 2. Характерні кінетичні криві процесу набухання ВМС



Рівняння Позняка

Набухання ВМС супроводжується створенням високих тисків, які можна оцінити за **рівнянням Позняка**:

$$P = P_0 \cdot C^k,$$

де P_0 – константа, яка залежить від природи ВМС, розчинника і температури; C – вміст сухого ВМС у набухаючих драглях; k – константа, значення якої для більшості ВМС близьке до 3.

Набухання ВМС супроводжується також ефектами **контракції** (зменшення об'єму системи “ВМС – розчинник” на початкових стадіях) і **тепловим ефектом набухання**.

Важливими термодинамічними характеристиками набухання є інтегральна і диференціальна теплоти набухання. Визначення інтегральної і диференціальної теплот набухання аналогічно їхньому визначенню у сорбційних процесах. Різниця полягає в тому, що замість ступеня заповнення поверхні при набуханні використовують ступінь набухання. Інтегральна теплота набрякання збільшується з ростом ступеня набухання.

Набухання необхідно враховувати в процесах переробки і зберігання зерна. Воно використовується у кондитерському виробництві (приготування різних желе), у хлібопекарській промисловості та інших технологічних процесах харчових виробництв.

Розчинність ВМС

Здатність ВМС розчинятися в тому або іншому розчиннику залежить від співвідношення полярностей компонентів системи, фазового стану ВМС, гнучкості макромолекул і густини їх упаковки. Неполарні полімери, що мають гнучкі молекули, необмежено розчиняються в неполярних розчинниках (наприклад, натуральний каучук в бензині). Полімери з вираженою полярністю і жорсткими ланцюгами не здатні розчинятися в таких розчинниках (наприклад, клітковина), а в полярних розчинниках набухають обмежено. Аморфні полімери розчиняються краще, ніж кристалічні. На розчинність ВМС впливає упаковка молекул в речовині. Наприклад, сполуки з рихлою упаковкою молекул (полістироли) розчиняються легше, ніж речовини з щільною упаковкою (наприклад, гума). З підвищенням температури розчинність більшості ВМС зростає. Для сильно полярних ВМС і розчинників процес розчинності оборотний. Отже, на процес розчинення ВМС впливають:



- форма макромолекул ВМС;
- молекулярна маса;
- температура;
- наявність електролітів і водовід'ємних речовин;
- ступінь дисперсності високомолекулярної сполуки;
- термін зберігання ВМС (особливо, для ВМС білкової природи).

Молекулярно-кінетичні властивості ВМС

З молекулярно-кінетичних властивостей розчинів ВМС найбільш виражені три – **дифузія, осмотичний тиск і седиментація**. Макромолекули ВМС мають, розміри міцел золів. Вони мають низьку дифузійну здатність.

Осмотичний тиск розчинів ВМС вищий, ніж розрахований за законом Вант-Гоффа. Причина цього – гнучкість молекул полімерів: чим гнучкіша молекула, тим більше відхилення від даного рівняння. Осмотичний тиск розчину ВМС зростає швидше, ніж концентрація. При збільшенні концентрації ВМС збільшується число сегментів, з яких складається його гнучка молекула. Осмотичний тиск розчину сахарози зростає у міру зростання концентрації. Розчини ВМС седиментаційно стійкі. Це пов'язано з низьким коефіцієнтом дифузії і високим ступенем сольватації, а також з малою густиною розчиненої речовини.

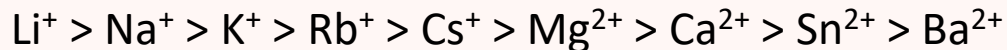
Коефіцієнт заломлення розчинів ВМС, як правило, близький до коефіцієнта заломлення дисперсійного середовища. Розчини ВМС в порівнянні з колоїдними розчинами, розсіюють світло менше. На підставі цього розроблені методи визначення молекулярної маси полімеру по вимірюванню каламутності його розчину при розбавленні. Розчини ВМС вибірково поглинають світло.

Висолювання ВМС. Ліотропні ряди

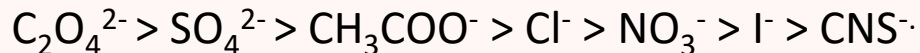
Розчини ВМС – агрегатно стійкі системи. При введенні у розчини ВМС електролітів (найчастіше нейтральних солей) відбувається процес їх **висолювання**. Механізм висолювання відрізняється від механізму коагуляції золю. Коагуляція відбувається при введенні в систему невеликих кількостей електроліту і є необоротним процесом. При коагуляції відбувається стиснення ПЕШ із зменшенням і навіть зникненням електричного заряду частинок. При висолюванні ВМС заряди витісняються з подвійного електричного поля. При цьому менш розчинна речовина (ВМС) випадає й осад. Зменшення і зникнення розчинності речовини, що висолюється, пов'язане з “відняттям” молекулами або іонами електроліту розчинника, оскільки вони мають більшу здатність до сольватації.

Ф. Гофмейстер (1886 р.) встановив **ліотропні ряди**.

У катіонів осаджуюча здатність ВМС зменшується у наступній послідовності:



у аніонів:



Герман Штаудінгер
(1881-1965 рр.)
німецький хімік,
лауреат Нобелівської премії

Висолювання ВМС

Місце розміщення катіона або аніона в такому ліотропному ряду визначається його здатністю зв'язувати розчинник. Чим більше іон здатний зв'язувати молекули розчинника, тим краще висолюється з розчину полімер.

Електроліт, потрапляючи в розчин високомолекулярних сполук, утворює свою власну оболонку, віднімаючи воду у високомолекулярної сполуки, внаслідок цього розчинність останніх різко зменшується.

Висолювання – оборотний процес, оскільки після видалення з осаду електроліту промиванням або діалізом ВМС знову розчиняється. Для попередження висолювання електроліти необхідно додавати до розчинів ВМС у вигляді розчинів невеликими порціями при перемішуванні. Якщо концентрація їх незначна, то в першу чергу готують розчин ВМС, а потім розчиняють речовини, котрі можуть спричинити висолювання. Сиропи, спиртові розчини, гліцерин додають до розчинів ВМС в обмежених кількостях, в останню чергу, частинами, при перемішуванні.

Висолювання має велике практичне значення: наприклад, використовується у миловарінні, у виробництві фарбників, каніфолі і багатьох інших штучних волокон, для виділення окремих фракцій білків із сироватки крові та інших біологічних рідин.

Фракційне висолювання ВМС

Великий вплив на процес висолювання надає також і ступінь розчинності самого полімеру в даному розчиннику: чим вона нижча, тим повніше і швидше відбувається висолювання. У свою чергу розчинність полімерної сполуки залежить від довжини макромолекул і молекулярної маси полімеру: чим вони більше, тим менше розчинність даного полімеру, отже, тим легше він висолюється.

На цьому принципі заснований метод так званого **фракційного висолювання**, мета якого полягає в послідовному висолюванні із розчину все зростаючими порціями висолювача окремих фракцій полімерів, починаючи з полімерів щонайвищого ступеня полімеризації (з найбільшою молекулярною масою).

Із сироватки крові цим методом можна виділити понад 12 різних білків. Для фракціонування застосовують також спосіб поступового пониження температури при постійному складі рідини. Препаратне розділення високомолекулярних сполук широко застосовується при наукових дослідженнях для характеристики полідисперсності полімерів.

Як показали дослідження, високомолекулярні сполуки, виділені з розчину висолюванням, після відмивання їх від електролітів можуть бути знову переведені у розчин (явище оборотне). Колоїди, які при усуненні чинника, що викликав коагуляцію, здатні переходити із стану гелю в стан золя, мають назву **оборотних колоїдів**.

Денатурація білків

За певних умов ВМС можуть осідати і необоротно. Таке необоротне осадження ВМС, зокрема білків називається денатурацією. **Денатурація** (від лат. *de* – приставка, що позначає видалення, і *natura* – природа) – необоротні зміни фізико-хімічних властивостей білків під впливом тих або інших дій. Денатурація відбувається при нагріванні, дії іонів важких металів, органічних розчинників, кислот, лугів, алкалоїдних реактивів, ультразвуку, іонізуючого опромінювання та ін. Вона пов'язана із структурною перебудовою білкової молекули.

При денатурації відбувається не тільки осадження полімерів, але і зміна їх хімічної природи. Білки при денатурації стають нерозчинними і в більшості випадків втрачають здібність до набухання. Відбувається різке зменшення гідрофільності білка. Послабляються внутрішньомолекулярні зв'язки молекули, що формують його вторинну, третинну і четвертинну структуру (рис. 3).

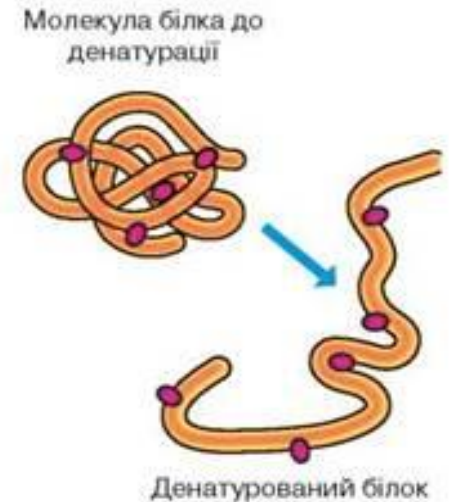


Рис. 3. Денатурація білкової молекули

Денатурація білків

При денатурації відбувається розрив і переміщення водневих зв'язків, розкручуються поліпептидні ланцюги, глобулярна форма молекул переходить у фібрилярну, гідрофобну ділянки молекули, які раніше були в глибині, приходять в зіткнення з водою.

Денатурація супроводжується змінами найважливіших властивостей білка:

- втратою індивідуальних властивостей (наприклад, зміна кольору м'яса при його нагріванні внаслідок денатурації міоглобіну);
- втратою біологічної активності (наприклад, в картоплі, грибах, яблуках та у ряді інших рослинних продуктів містяться ферменти, що викликають їх потемніння, при денатурації білки-ферменти втрачають активність);
- підвищенням атакування травними ферментами (як правило, продукти, що були піддані тепловій обробці і містять білки, перетравлюються повніше і легше);
- втратою здатності до гідратації (розчиненню, набуханню);
- втратою стійкості білкових глобул, яка супроводжується їх агрегуванням.

На біофабриках, де виготовляються вакцини, сироватки, антигени і інші біопрепарати, для запобігання денатурації імунних білків їх виділяють при низьких температурах у присутності нейтральних солей, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, насичених розчинів глюкози, сахарози або гліцерину. Для цих цілей застосовується і ліофільна сушка, тобто висушування заморожених препаратів в умовах глибокого вакууму.

Коацервація

У розчинах високомолекулярних сполук при зміні температури, рН або при введенні низькомолекулярних речовин іноді спостерігається явище **коацервації**.

Зовні процес коацервації характеризується відділенням від золю ізольованих один від одного мікроскопічних крапель рідини або цілого рідкого шару (рис. 4). Така крапля містить рій ультрамікроскопічних крапельок. Кожна з них складається з декількох первинних сольватованих частинок, що зберегли свою самостійність.

Таким чином, від висолювання коацервація відрізняється тим, що речовина дисперсної фази не відділяється від розчинника, а збирається в невидимі простим оком рідкі крапельки, які поступово зливаються в крапельки великих розмірів – аж до видимих неозброєним оком, поки процес цей не закінчиться повним розшаруванням системи на два рідкі шари. В'язка фаза, що містить всю або майже всю високомолекулярну сполуку, називається **коацерватом**.

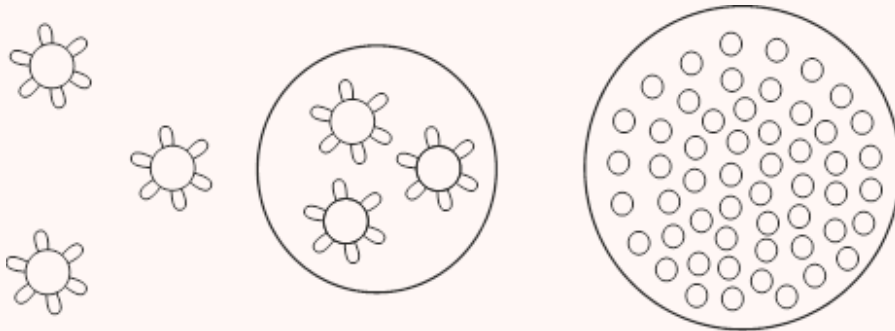


Рис. 4. *Схема коацервації: а – утворення первинної ультрамікроскопічної крапельки з гідратованих макромолекул; б – вторинна крапелька з «роєм» первинних; в – розшарування розчину з коацерватом зверху*

В'язкість розчинів ВМС

В'язкість розчинів ВМС відрізняється від в'язкості золю і істинних розчинів. У низькомолекулярних розчинів і золю існує пропорційна залежність між концентрацією і в'язкістю. У розчинів ВМС із збільшенням концентрації в'язкість зростає непропорційно. Це відбувається унаслідок збільшення об'єму дисперсної фази розчину ВМС в результаті її гідратації і наявності в системі гнучких молекул. В'язкість розчинів – опір рідини пересуванню одного її шару щодо іншого. Великі набряклі молекули ВМС збільшують силу тертя між шарами. Розбавлені розчини (концентрація близько 1 %) мають в'язкість, що перевищує у 18-20 разів в'язкість чистого розчинника. В'язкість розчинів ВМС в середньому перевищує в'язкість розчинників на 13-15 порядків. Макромолекули у розчині згинаються, утворюють клубки і обертаються в потоці. Це збільшує тертя сегментів макромолекули з молекулою розчинника.

Г. Штаудінгер запропонував формулу визначення в'язкості розчину ВМС з урахуванням того, що в ньому молекули полімеру не взаємодіють між собою (для розбавлених розчинів):

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{пит.}} = k \cdot M \cdot C,$$

де η – в'язкість розчину; η_0 – в'язкість розчинника; $\eta_{\text{пит.}}$ – питома в'язкість; k – константа для кожного полімергомологічного ряду; M – молекулярна маса полімеру; C – концентрація розчину, виражена у “основних молях” на літр (“основний моль” – число грамів полімеру, яке чисельно дорівнює молекулярній масі мономера).

В'язкість розчинів ВМС

За величиною в'язкості розчинів ВМС можна вирахувати середню молекулярну масу полімеру, що використовується в наукових дослідженнях та для контролю технологічних процесів при виробництві ВМС .

В'язкість розчинів ВМС залежить від природи розчинника. У різних розчинниках вона відрізняється на 1000 і більше разів; у розчинниках, які мають хімічну спорідненість з полімером, вона більше, ніж у тих, де полімер погано розчинимо. Тут сольвація макромолекул незначна і вони згортаються в клубок.

Підвищення температури веде до зменшення в'язкості розчинів ВМС. Зокрема, у біополімерів (наприклад, білків) мінімальна в'язкість спостерігається при ізоелектричній точці. Максимальна в'язкість виникає при найбільшій іонізації макромолекули. Додавання до розчину ВМС протилежно заряджених іонів підвищує його в'язкість. В'язкість розчинів ВМС зростає із збільшенням тиску, оскільки відбувається орієнтація частинок паралельно потоку і руйнуються глобулярні утворення макромолекул. Підвищення концентрації розчину вибуває утворення асоціатів з макромолекул, а це утрудняє перебіг розчину і підвищує в'язкість. Такі структури руйнуються при підвищенні температури, струшуванні чи перемішуванні.

Поліелектроліти

Поліелектроліти – це полімери, до складу молекул яких входять групи, здібні до іонізації в розчині. При дисоціації макромолекули виникає велике число іонізації в розчині. При дисоціації макромолекули виникає велике число зарядів, що періодично повторюються. До поліелектролітів відносяться білки, нуклеїнові кислоти, багато полісахаридів. Більшість поліелектролітів містять слабкі кислотні або основні групи ($-\text{COOH}$ і $-\text{NH}_2$). Їх дисоціація настає у присутності сильної основи (для полікислот) або сильної кислоти (для поліоснов). При цьому ланцюг полімеру має певний заряд (позитивний або негативний), дисперсійне середовище заряджає протилежно (протиіони). За природою іонногенних груп розрізняють три види поліелектролітів.

1. Полімерні кислоти, молекули яких містять кислотні групи ($-\text{COO}^-$, $-\text{OSO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_4^{3-}$).
2. Полімерні підстави, що містять основні групи ($-\text{NH}_3$, полівінілпіридинову).
3. Поліамфоліти – полімери, що містять одночасно основні і кислотні групи.

Особливої уваги заслуговують «зшиті» поліелектроліти, які одержують шляхом введення в сітчасті полімери легко дисоціюючих груп (наприклад, сульфоаміногруп). До них відносяться іонообмінні смоли, полівалентний каркас яких можна розглядати як величезний іон багаторядності, що приймає в свої осередки малі рухомі протиіони. Поліелектроліти, окрім білків, володіють високою густиною вмісту іоногенних груп. Так, в молекулі поліелектроліта на одну мономірну ланку ланцюга в середньому доводиться одна іоногенна група (у білків одна $-\text{COOH}$ або $-\text{NH}_2$ група на 6-8 амінокислотних залишків).

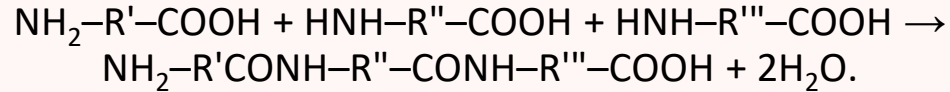
Правило Мок-Марешаля

Властивості молекул поліелектролітів в розчині визначаються електростатичною взаємодією заряджених груп мають сильне електростатичне поле. Воно і утримує поблизу молекули поліелектроліту велику кількість протиіонів. Їх число часто складає більше половини числа заряджених груп ланцюга. Якщо в розчин поліелектроліту додати сіль, то число протиіонів практично не змінюється. Коіони (іони того ж знаку, що і іони полімеру) не зв'язуються. Існує правило **Мок-Марешаля**: *при низьких концентраціях поліелектроліту активність протиіонів у розчині в присутності солі дорівнює їх активності у відсутності солі плюс активність однойменно заряджених іонів у відсутності поліелектроліта*. Це позначається на осмотичному тиску: осмотичний тиск розчину поліелектроліту і низькомолекулярної солі рівний сумі їх осмотичного тиску при однакових концентраціях. Багато властивостей поліелектролітів залежать від ступеню їх іонізації. Додавання тих або інших електролітів може змінити ступінь іонізації поліелектроліту. Із збільшенням ступеня дисоціації розміри молекул поліелектролітів можуть збільшуватися в 5 і більше разів.

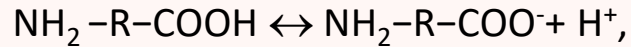
Із ступенем дисоціації поліелектролітів пов'язана їх розчинність у воді і інших полярних розчинниках. Введення в молекулу полімеру іонних груп збільшує розчинність. Наприклад, полістирол у воді нерозчинний, проте сульфатний полістирол відмінно у ній розчиняється.

Білки як поліелектроліти

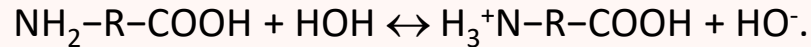
Білки – найважливіші біополімери, з діяльністю яких пов’язані всі процеси існування живої матерії на Землі. Білки побудовані із залишків амінокислот, сполучених між собою пептидними зв’язками. Амінокислоти є амфотерні електроліти, молекули яких містять карбоксильну ($-\text{COOH}$) і амінну ($-\text{NH}_2$) групи. До складу різних білків входить в основному 20 амінокислот. Схематично молекулу білка можна зобразити як $\text{NH}_2\text{--R--COOH}$, де R – залишок молекули білка без функціональних груп. Цей залишок виникає в результаті взаємодії сотень і сотень тисяч амінокислот:



Білки є амфолітами. У водному середовищі молекула білка дісоціює на іони, як звичний електроліт. Так, при дисоціації карбоксильних груп молекули білка проявляють властивості кислоти:



а при взаємодії молекул білка з молекулами води виявляються основні властивості.



За хімічними властивостями білки можуть бути кислими, нейтральними і основними. Кислі властивості білків визначаються переважанням у складі молекул залишків моноамінодикарбонових кислот (аспарагинової і глутамінової), а в складних білках, окрім цього, кислотних функціональних груп (наприклад у фосфопротеїдах – ортофосфатної кислоти). Основні властивості білків-протеїнів залежать від наявності у складі їх молекул великої кількості залишків діаміномонокарбонових амінокислот (наприклад, аргініну, лізину), а в складних білках, окрім цього, простетичних груп, що володіють основними властивостями. Нейтральні білки в молекулах містять однакову кількість основних і кислотних груп.

Ізоелектрична точка білків

Заряд молекули білка залежить від реакції середовища і змінюється із зміною цієї реакції. Якщо збільшити або зменшити рН в розчинах, то можна зрівняти кислотні властивості білків з основними або навпаки — основні з кислотними. Наступає **ізоелектричний стан (ІЕС)**, при якому від молекули білка відщеплюється стільки іонів H^+ , скільки приєднується. Кількість позитивних зарядів в молекулі білка буде рівна кількості негативних. Водневий показник, при якому наступило ІЕС білка, називається **ізоелектричною точкою (ІЕТ)**. Різні білки характеризуються неоднаковою ІЕТ.

Молекула білка неоднаково заряджає залежно від рН середовища. У середовищах, де концентрація іонів H^+ відповідає ІЕТ, кількість позитивних зарядів в молекулі білка рівна кількості негативних (I). У середовищах, де $pH < IET$, іони H^+ приєднуються до іонів карбоксильної групи, молекула білка заряджає позитивно (II). У середовищах, де $pH > IET$, молекула білка заряджена негативно (III):



При ІЕТ частинки білка мають інші властивості, ніж при звичному стані. В умовах ІЕТ білки не мають електрофоретичної рухливості, характеризуються мінімальною стійкістю, розчинністю, гідратацією, в'язкістю, осмотичним тиском, електропровідністю, ступенем набухання, питомим оптичним обертанням і мембранним потенціалом. При ІЕТ відбувається найбільша коагуляція білкових розчинів і вони мають найвищу швидкість желатинування. При ІЕТ деяка частина молекули білка дисоціює, але молекула білка залишається електронейтральною, оскільки при цьому від неї відщеплюється і до неї приєднується однакова кількість іонів H^+ і OH^- .

Гелі

Більшість розчинів високомолекулярних сполук і золі деяких гідрофобних колоїдів здатні за відомих умов переходити в особливий стан, що характерний більшою чи меншою мірою властивостям твердого тіла. Твердоподібна текуча система, утворена колоїдними частинками або макромолекулами високомолекулярної сполуки у формі просторового сітчастого каркаса, комірки якого заповнені імібілізованою рідиною, або газом, називається **гелем** (від латинського слова *gelatus* – замерзлий). Таким чином, **гелі** або **студні** – колоїдні системи, що втратили текучість в результаті виникнення в них внутрішніх структур.

Гелями є каучук, целулоїд, клей, желатин, текстильні волокна, багато тканин рослинного і тваринного походження, а також більшість продуктів харчової промисловості – тісто, хліб, мармелад, різні желе, а також такі мінерали, як агат, опал.



Типи гелів

За аналогією із золями, гелі в залежності від характеру дисперсійного середовища діляться на *гідрогелі, алкогелі, бензогелі* і т.ін. Бідні рідиною або абсолютно сухі студеноподібні речовини називаються *ксерогелями*. Прикладами ксерогелей можуть слугувати сухий листовий желатин, столярний клей (у плитках), крохмаль. До типу складних ксерогелей відносять муку, сухарі, печення. Існують холодці, що містять дуже мало сухої речовини (1-2% і менше), наприклад кисіль, харчові блюда – холодець, кисле молоко, розчини мила і милоподібні речовин. Такі багаті рідиною студніподібні системи називаються *ліогелями*.

Особливу групу гелів утворюють драглисті осади, які виходять при коагуляції золь (ферум (III) гідроксиду, кремнієвої кислоти і т. ін.), а також осади високополімерів, що утворюються при висолюванні розчинів. У таких осадах зв'язується лише мала частина дисперсійного середовища, велика її частина утворює окрему рідку фазу. Драглисті осади, створюючи окремі фази, називаються *коагелями*. Бідні рідиною пластівці і мікрокристалічні порошки, що утворюються при коагуляції гідрозоль типових гідрофобних колоїдів (Au, Ag, Pt, сульфідів), з категорії гелів (коагелей) виключаються. Залежно від природи створюючих речовин розрізняють гелі *нееластичні* (або крихкі) і *еластичні*.

Типи гелів

Нееластичні гелі утворюються колоїдними частинками SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , P_2O_5 . Ці гелі вбирають всяку змочуючу їх рідину, при цьому об'єм їх майже не змінюється. Втративши відому кількість води, гелі різко міняють свої фізичні властивості, роблячись крихкими. Як правило, крихкі гелі мають сильнопористу структуру з безліччю вузьких жорстких капілярів діаметром біля 20-40 Å.

Еластичні гелі, або холодці, утворюються ланцюговими молекулами желатину, агар-агару, каучуку і інших полімерів і за своїми властивостями відрізняються від крихких гелів. Еластичні гелі поглинають не всі змочуючі їх рідини, а тільки деякі, які схожі з ними за своїм хімічним складом або в яких речовина холодцю може існувати також у вигляді рідкого розчину.

Поглинання рідини еластичним холодцем супроводжується сильним збільшенням об'єму. Це явище, як відомо, одержало назву **набухання**. З цієї причини еластичні гелі інакше називають **набухаючими** гелями. Причому об'єм набухаючого студню може в десятки разів перебільшувати власний об'єм полімеру.

Як показують численні дослідження, гелі з часом міняють свої властивості, тобто старіють. В процесі старіння на їх поверхні починають з'являтися крапельки рідини, які потім зливаються разом, утворюючи суцільну рідку фазу.

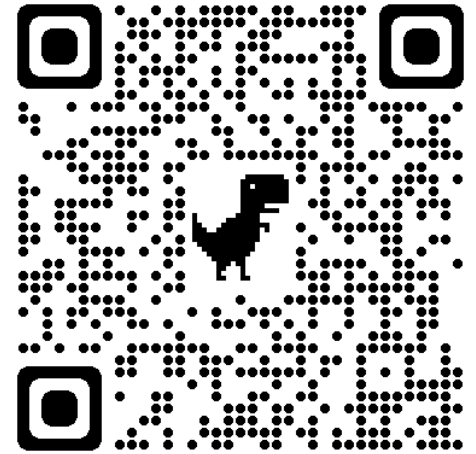
Синерезіс гелів

В процесі старіння гелів відбувається розділення студню на дві фази – дисперсійну і дисперсну, причому це розділення не є ні коацервацією, ні коагуляцією (висолуванням). Подібний мимовільно виникаючий процес старіння гелю одержав назву *синерезісу* або *відмокання*.

Рідка фаза, що виділяється при синерезісі, є нечистим розчинником, а дуже розбавленим розчином. Наприклад, сироватка, що утворилася при “відсіканні” кислого молока, містить солі і невеликі кількості колоїдів. Іншими словами, ця рідина по суті є золем даного колоїду, але дуже малої концентрації.

Аналогічно цьому синерезісу дисперсна фаза, що виділяється при явищі, є лише більш концентрованим студнем, так званим “синергічного згустку”, тобто студень ще з досить великою кількістю розчинника.

Синерезіс може протікати як самовільно, так і під впливом речовин, що знижують розчинність речовини дисперсної фази, наприклад електролітів.

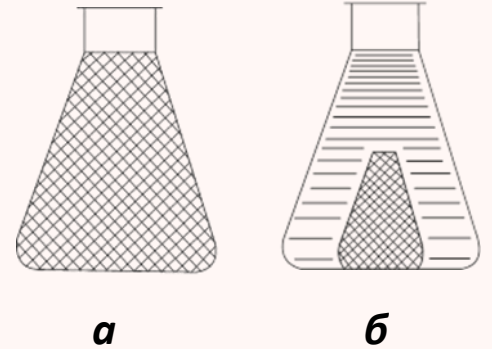


Синерезіс гелів

Наприклад, холодці желатину синергують при додаванні до них ефіру, студні гераніну (органічний фарбник) синергують при додаванні натрій хлориду і т.ін.

Найбільший інтерес являє самовільний синерезіс еластичних студнів, що є не чим іншим, як процесом їх старіння – автокоагуляції. При синерезісі внаслідок збільшення числа контактів частинок дисперсної фази спостерігається зміцнення гелю з одночасним підвищенням його еластичності і пружності. При цьому відбувається стягання структурної сітки гелю, внаслідок чого гель вичавлює з себе значну частину імібілізованої рідини і зменшується в об'ємі. Характерним є те, що гель при стисненні зберігає форму тієї судини, куди був налитий золь до його застуднення, наприклад форму конічної колби (рис. 5).

Таким чином, синерезіс виникає внаслідок зміни взаємного положення частинок дисперсної фази гелю. Звідси стає зрозумілим, чому електроліти-коагуляції, що збільшують сили тяжіння між частинками, сприяють синерезісу.



а ***б***
Рис. 5. Явище
сінерезису:
а – гель до синерезису;
б – розділення гелю
на дві фази

Значення процесу синерезису

Практичне значення синерезису велике. Частіше за все явище синерезису в побуті і промисловості небажані. Наприклад, з синерезисом пов'язано черствіння хлібу та підсихання кондитерських виробів – мармеладу, желе, фруктових джемів, карамелі. Боротьба з черствим хліба представляє важливу народногосподарську проблему.

Шкідливу дію надає синерезис у промисловості штучного волокна, вибухових речовин, у виробництві багатьох фарбників. Прикладом позитивного синерезису може слугувати самовільне відділення рідини від сиру в процесі дозрівання сиру і сироварінні.

Процес синерезису має важливе біологічне значення. У процесі старіння колоїдів утворюється їх ущільнення, що не може не позначитися на проникність клітинних мембран і цитоплазми. Зниження проникності може порушити обмін речовин між кліткою і навколишнім середовищем. Учені довели в своїх дослідженнях, що при вікових змінах організму відбувається зменшення величини електричного заряду і ступеня гідратації колоїдних частинок. В результаті зменшується здатність колоїдів тканин і органів зв'язувати воду. Пізніші дослідження показали, що процеси старіння білків пов'язані не тільки із структуроутворенням в розчинах високополімерів, але і з явищами поволі протікаючої денатурації. Саме процесами синерезису і дегідратації пояснюється поява у тканин із збільшенням віку організму нових якостей – більшої жорсткості і меншої еластичності.

Тиксотропія

Якщо до золю гідроксиду феруму додати який-небудь коагулятор (наприклад, натрій хлорид) у кількості, недостатній для повної коагуляції, в'язкість золю почне помітно збільшуватися. З часом золь може перетворитися на суцільний холодець (гель). При сильному струшуванні гель знов приймає колишню легкорухомість, в'язкість його зменшується до первинного початкового значення. Якщо золь на деякий час залишити у спокої, він знов перетворюється на холодець. Це явище ізотермічного оборотного переходу золь \leftrightarrow гель одержало назву **тиксотропії** (від грец. *thixis* – чіпати і *trophos* – мінятися).

Тиксотропія – явище досить поширене. Воно спостерігається у золях V_2O_5 , WO_3 , Fe_2O_3 , в різних суспензіях бентоніту, в розчинах вірусу тютюнової мозаїки, міозину. Причому, тиксотропні гелі найлегше утворюються у золей, що мають асиметричну будову частинок (наприклад, паличкоподібної форми). Тиксотропні структури виникають лише при певних концентраціях колоїдних частинок і електролітів. Для оборотного (тиксотропного) застуднення потрібна певна величина ξ -потенціалу, яка лежить вище за критичну. В цьому випадку заряд колоїдних частинок хоча і знижений, але не в такому ступені, щоб почався процес коагуляції. У цих умовах вже стають помітними сили взаємодії між окремими частинками дисперсної фази, вони утворюють своєрідну сітку, каркас. При сильному струшуванні зв'язок між частинками дисперсної фази порушується – тиксотропний гель переходить в золь. В стані спокою зв'язок в результаті зіткнення частинок при броунівському русі відновлюються, золь знов переходить в тиксотропний гель і т. ін.

Значення тиксотропії

Явище тиксотропії широко поширене в природі. Так, властивості деяких ґрунтів розм'якшуватися по впливом здійснюваної на них механічної дії пояснюється їх тиксотропністю. Такі ґрунти називаються **пливунами**. Пливуни, розріджуючись під дією гідростатичного і гідродинамічного тиску ґрунтової води, утрудняють різні будівельні і гірські роботи, заповнюючи вироблений простір. Застосування глинистих розчинів при виробництві бурових робіт також засноване на явищі тиксотропії. Розмішування суспензій при накачуванні у свердловини робить їх текучими. Потрапляючи на стінки свердловини, суспензія твердне, що попереджає обсипання стінок свердловини і їх обвали. Крім зміцнення стінок свердловини, глинистий розчин виконує і інші корисні функції. Зокрема, при тимчасовій зупинці буріння глинистий розчин утримує у зваженому стані частинки вибурених порід, що попереджає так зване захоплення бура, яке спостерігалось б при осіданні частинок. Тиксотропні властивості приписують таким складним фізіологічним структурам, як протоплазма і мускульна тканина.

Явище тиксотропії має місце не тільки під впливом механічних чинників, але і при діях температури і хімічних впливах. Тиксотропне застуднення залежить від добавок електролітів, рН і температури. Аналогічно явищу коагуляції воно швидшає із зростанням концентрації електроліту. Як приклад, можна вказати на гідрозоль феруму $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, час твердіння якого збільшується приблизно у 100 разів при збільшенні рН на одиницю. Час застуднення зменшується з підвищенням температури: при її підвищенні відбувається збільшення броунівського руху частинок, що прискорює утворення структури і зменшує час її відновлення.

Тестові завдання

1. Оберіть ряд, де представлені природні ВМС:

A крохмаль, білок, целюлоза;

B крохмаль, цукор, гума;

C целюлоза, гума, білок;

D білок, мило, цукор.

2. При підвищенні температури унаслідок хаотичного руху молекула ВМС:

A повністю руйнується;

B частково руйнується;

C скручується у глобулу;

D розпрямляється повністю.

3. Процес поглинання низькомолекулярного розчинника, що супроводжується збільшенням маси, зміною механічних властивостей, однак без зміни однорідності, називається:

A синерезис;

B тиксотропія;

C набухання;

D полімерізація.

Тестові завдання

4. Формула для розрахунку ступеня набухання:

A $\alpha = \frac{w-w_0}{w_0};$

B $\alpha = \frac{w+w_0}{w_0};$

C $\alpha = \frac{(w-w_0) \cdot 2}{w_0};$

D $\alpha = \frac{w-w_0}{w_0}.$

5. Набухання ВМС супроводжується створенням високих тисків, які можна оцінити за рівнянням:

A Фрейндліха;

B Позняка;

C Ламма;

D Ленгмюра.

6. Найвищу осаджуючу здатність ВМС у ліотропному ряді має катіон:

A Li⁺;

B Na⁺;

C Ba²⁺;

D Fe³⁺.

Тестові завдання. Інтерактивна вправа

7. Найвищу осаджуючу здатність ВМС у ліотропному ряді має аніон:

A CNS^- ;

B NO_3^- ;

C CO_3^{2-} ;

D SO_4^{2-} .

Інтерактивна вправа

8. При денатурації білка:

A Руйнуються усі структури, але їх можна відновити;

B Усі структури білка руйнуються не зворотно;

C Руйнуються усі структури, окрім первинної;

D Руйнуються усі структури, окрім первинної та вторинної.



Тестові завдання

9. Полімери, до складу молекул яких входять групи, здібні до іонізації в розчині, називаються:

A білки;

B поліелектроліти;

C поліамфоліти;

D полііоніти.

10. Молекули амінокислот у білках пов'язані за допомогою:

A ковалентних зв'язків;

B Ван-дер-Ваальсових зв'язків;

C водневих зв'язків;

D пептидних зв'язків.

Зміст

Вступ	3
1. Хімічна термодинаміка і термохімія	4
2. Агрегатні стани речовин	42
3. Хімічна кінетика та хімічна рівновага	71
4. Фотохімічні реакції	121
5. Розчини неелектролітів	152
6. Рівноваги в розчинах електролітів	193
7. Електропровідність розчинів електролітів	230
8. Електрохімія	277
9. Поверхневі явища. Адсорбція	339
10. Колоїдні системи: класифікація, властивості	389
11. Стійкість і коагуляція колоїдних систем	433
12. Мікрогетерогенні системи, розчини ВМС Частина 1	461
13. Мікрогетерогенні системи, розчини ВМС Частина 2	492

Навчальне видання

ЧИГВІНЦЕВА Ольга
ТОКАР Андрій
РУЛА Ірина
Бойко Юлія

**Конспект лекцій з дисципліни «Хімія». Частина 2.
«Фізична та колоїдна хімія»**

Друкується за авторською редакцією
Комп'ютерний набір і верстка О.П. Чигвінцева

Підписано до друку 28.03. 2024 р.
Формат 60 × 84/16. Папір офсетний.
Ум. друк. арк. 10,8.