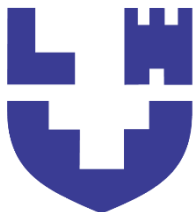


Міністерство освіти і науки України
Луцький національний технічний університет



ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Конспект лекцій

для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
освітніх програм «Харчові технології» та «Експертиза харчових
продуктів та продовольчої сировини»
галузі знань G Інженерія, виробництво та будівництво
спеціальності G 13 Харчові технології
денної та заочної форм навчання

Луцьк 2025

УДК 541+541.18
Ф 544

Електронна копія друкованого видання передана для внесення в репозитарій
ЛНТУ

Директор бібліотеки _____ Н.П. Поліщук

Рекомендовано до видання вченою радою факультету митної справи, матеріалів
та технологій ЛНТУ,

протокол № ____ від «__» _____ 2025 року.

Голова вченої ради факультету ММТ _____ В.В. Ткачук

Розглянуто і схвалено на засіданні кафедри харчових технологій та хімії ЛНТУ,
протокол № ____ від «__» _____ 2025 року.

Завідувач кафедри харчових технологій та хімії _____ І.М. Дударев

Укладач: _____ В.Я. Шемет, кандидат хімічних наук, доцент кафедри
харчових технологій та хімії ЛНТУ

Рецензент: _____ О.І. Гулай, доктор педагогічних наук, професор
кафедри харчових технологій та хімії ЛНТУ

Відповідальний за випуск: _____ І.М. Дударев, д.т.н., професор,
завідувач кафедри харчових технологій та хімії ЛНТУ.

Фізична та колоїдна хімія [Текст]: конспект лекцій для здобувачів
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітніх програм «Харчові
Ф 544 технології» та «Експертиза харчових продуктів та продовольчої
сировини» галузі знань G Інженерія, виробництво та будівництво
спеціальності G 13 Харчові технології денної та заочної форм навчання /
уклад. В. Я. Шемет. – Луцьк: ЛНТУ, 2025. – 124 с.

Видання містить лекційний матеріал з дисципліни «Фізична та колоїдна хімія»
та розроблене для аудиторної і самостійної роботи здобувачів при вивченні
дисципліни.

Призначене для здобувачів спеціальності G 13 Харчові технології денної та
заочної форм навчання.

© Шемет В.Я. 2025

ВСТУП

Фізична та колоїдна хімія є фундаментальною базою для формування професійної компетентності фахівців з харчових технологій. У процесах виробництва харчових продуктів постійно відбуваються складні фізико-хімічні явища – теплопередача, масообмін, адсорбція, емульгування, кристалізація, коагуляція, утворення дисперсних систем, зміна агрегатного стану, перебіг хімічних реакцій та встановлення рівноваг. Від розуміння механізмів цих процесів залежить якість, безпечність, стабільність і споживні властивості харчових продуктів.

Фахівці харчової галузі стикаються з необхідністю контролювати і регулювати властивості водно-білкових, жирових, вуглеводних та полімерних систем; забезпечувати стійкість емульсій, піноутворення та гелів; прогнозувати вплив температури, концентрації, рН, електролітів і поверхнево-активних речовин на структуру та функціональні характеристики харчових матриць. Такі завдання неможливо вирішувати без знання термодинаміки, хімічної кінетики, теорії розчинів, електрохімії, поверхневих явищ, адсорбції, закономірностей колоїдних систем і властивостей високомолекулярних сполук.

Дисципліна «Фізична та колоїдна хімія» забезпечує студентів теоретичною основою для розуміння структури і поведінки харчових систем, механізмів їх перетворень у технологічних процесах та методів керування цими змінами. Знання з цієї галузі дозволяють обґрунтовувати технологічні режими, покращувати якість продуктів, підвищувати ефективність виробництва та розробляти нові харчові технології й інноваційні продукти. У виданні наведено конспект п'ятнадцяти лекцій курсу «Фізична та колоїдна хімія», в якому передбачено 45 лекційних годин. Він призначений для підготовки до лабораторних занять, модульних контрольних робіт та заліку.

Дисципліна «Фізична та колоїдна хімія» є нормативною. Здобувачі спеціальності G 13 Харчові технології денної та заочної форм навчання вивчають дисципліну «Фізична та колоїдна хімія» протягом другого семестру I курсу бакалаврату, в кінці семестру – залік.

Зміст

Лекція 1. Основи хімічної термодинаміки.	5
Лекція 2. Термохімія.	16
Лекція 3. Другий і третій закони термодинаміки. Ентропія. Хімічна спорідненість.	19
Лекція 4. Хімічна кінетика. Швидкість хімічних реакцій.	25
Лекція 5. Хімічна рівновага.	38
Лекція 6. Фізична хімія розчинів.	43
Лекція 7. Рівноважні електрохімічні процеси.	48
Лекція 8. Корозія металів і захист від корозії.	56
Лекція 9. Поверхневі явища.	62
Лекція 10. Основні закономірності адсорбції.	65
Лекція 11. Особливості та молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем.	73
Лекція 12. Отримання та очищення колоїдних систем.	81
Лекція 13. Електричні властивості колоїдних систем.	90
Лекція 14. Стійкість та коагуляція колоїдних систем.	98
Лекція 15. Високомолекулярні сполуки.	109

Лекція 1. Основи хімічної термодинаміки.

1. Предмет і завдання хімічної термодинаміки.
2. Основні поняття і визначення.
3. Перший закон термодинаміки. Теплота, робота, внутрішня енергія. Ентальпія.
4. Теплоємність.

Предмет і завдання хімічної термодинаміки. Термодинаміка виникла в першій половині XIX ст. як теоретична основа теплотехніки. Першопочаткове завдання термодинаміки зводилось до вивчення закономірностей перетворення теплоти в механічну роботу в теплових двигунах і дослідження умов, при яких таке перетворення найбільш оптимальне. Саме таку мету переслідував С. Карно (1792–1832), який започаткував термодинаміку. Далі вона вийшла далеко за межі цього технічного завдання і почала розвиватися фізична термодинаміка. Основним її змістом є вивчення закономірностей теплової форми руху матерії. Прикладення термодинаміки до теорії теплових двигунів і холодильних установок виділилось в технічну термодинаміку. Основу хімічної термодинаміки складає застосування термодинаміки до хімічних явищ.

Сукупність закономірностей, виведених математичним шляхом на основі логічного розвитку законів термодинаміки, є змістом класичної (феномонологічної) термодинаміки.

Фізичні і хімічні явища досліджуються в термодинаміці головним чином з допомогою двох основних законів, які називаються першим і другим початками термодинаміки. Перший початок термодинаміки впливає із закону збереження енергії і матерії. Другий початок характеризує напрям процесів. В XX ст. був відкритий третій закон термодинаміки, який не має такого великого застосування, як два перші, але важливий для теоретичного аналізу хімічних процесів. Відомий ще нульовий закон термодинаміки. Всі закони термодинаміки є постулатами і перевірені багатовіковим досвідом людства.

Класична термодинаміка вивчає макроскопічні процеси в тілах, тобто такі явища, які пов'язані з величезною кількістю атомів і молекул. Вона не вводить ніяких спеціальних гіпотез і конкретних уявлень про будову речовин і фізичну природу теплоти і розглядає теплоту як вид деякого внутрішнього руху, але не конкретизує його форму. Сукупність всіх видів енергії розглядається як єдина внутрішня енергія системи. Особливість термодинаміки полягає в тому, що вона не розглядає механізм процесу і його швидкість.

Використовуючи макроскопічні властивості систем, термодинаміка встановлює загальні закономірності для систем в рівноважному стані.

Предметом класичної термодинаміки є вивчення законів взаємних перетворень різних видів енергії, пов'язаних із переходами енергії між тілами в формі теплоти і роботи, а також узагальнення залежностей між різними властивостями речовин і систем в рівноважному стані.

Предметом хімічної термодинаміки є застосування законів класичної термодинаміки до хімічних і фізико-хімічних явищ; вона розглядає теплові ефекти хімічних реакцій, фазові переходи індивідуальних речовин і сумішей, хімічні рівноваги.

Знання законів хімічної рівноваги дозволяє вирішувати, не прибігаючи до досліду, багато важливих завдань виробництва і науково-дослідної роботи. Головними з них є визначення умов проведення хімічної реакції і можливості її протікання в тому чи іншому напрямку, знаходження межі її протікання, вибір оптимального режиму, підвищення виходу продукту реакції.

Основні поняття і визначення

Термодинамічна система і оточуюче середовище.

Об'єктом вивчення в термодинаміці є термодинамічна система. Системою називають окреме тіло або групу тіл, фактично або уявно відділених від оточуючого середовища. Системою можна називати реакційну посудину, гальванічний елемент і т. п.

Систему називають термодинамічною, якщо між тілами, які її складають, може відбуватися обмін теплотою, речовиною і якщо система описується повністю термодинамічними параметрами.

Оточуюче середовище – це все, що знаходиться в прямому або непрямому контакті із системою. Прийнято вважати, що оточуюче середовище має такий великий розмір, що віддача або придбання ним теплоти не змінює його температуру.

В залежності від характеру взаємодії з оточуючим середовищем розрізняють відкриті, закриті і ізольовані системи.

Відкрита система – це така система, яка може обмінюватися з оточуючим середовищем енергією і речовиною.

Закритою називають систему, яка не може обмінюватися речовиною з оточуючим середовищем, але може обмінюватися з ними енергією і роботою.

Ізольованою є система, яка не має обміну речовиною і енергією із зовнішнім середовищем.

Всередині системи можуть відбуватися передача теплоти від більш нагрітої її частини до менш нагрітої, взаємні перетворення енергії, вирівнювання концентрацій, однак внутрішня енергія системи залишається постійною. Деякі системи можна помістити (реально або уявно) в умови, які роблять її ізольованою. Прикладом можна вважати хімічну реакцію, яка йде в термостаті. Зміна енергії при протіканні хімічної реакції буде компенсуватися включенням або виключенням нагрівання, при цьому загальна енергія буде залишатися постійною.

Система може бути гомогенною або гетерогенною. Систему називають гомогенною, якщо вона складається з однієї фази. Гетерогенна система складається із декількох фаз (наприклад лід-вода, вода-бензол і т.п.). Фаза – це частина гетерогенної системи, відділена поверхнями розділу і характеризується однаковими фізичними властивостями в усіх своїх точках.

Стан будь-якої системи характеризується сукупністю певних властивостей і значеннями термодинамічних параметрів.

Параметр стану характеризує деяку властивість системи і не залежить від способу досягнення даного стану. Наприклад, температура, тиск і об'єм є параметрами газу. Об'єм характеризує властивість протяжності в просторі, але не залежить від того, яким способом досягнуто певний стан. Чи знаходилась певна кількість (наприклад, 1 моль) даного газу раніше в розрідженому середовищі, або, навпаки, в стиснутому – не має значення. Однаково при

певних умовах об'єм 1 моля газу буде один і той самий. Отже, зміна будь-якого параметру стану в будь-якому процесі не залежить від виду процесу (його шляху), а визначається лише кінцевим і початковим станами даної системи.

Аналогічною властивістю володіють так звані функції стану, до яких відноситься ряд величин, що залежать від параметрів системи. Функція стану теж не залежить від способу досягнення певного стану системи.

Сукупність всіх фізичних і хімічних властивостей системи називають станом системи. Стан системи характеризують термодинамічними параметрами, за які приймають вимірювані експериментально інтенсивні властивості системи.

Інтенсивними називають такі властивості, які не залежать від маси і які вирівнюються при контакті систем (температура, тиск, густина, концентрація, хімічний потенціал). Властивості системи, які залежать від маси, називають екстенсивними. До них відносять об'єм, масу, теплоємність, внутрішню енергію, ентальпію, ентропію, термодинамічні потенціали.

Екстенсивна властивість системи в цілому дорівнює сумі відповідних екстенсивних властивостей окремих складників даної системи. Навпаки, інтенсивні властивості визначаються природою системи і властивостями адитивності не володіють.

Параметри, які піддаються безпосередньому вимірюванню (інтенсивні властивості), називають основними параметрами стану. Параметри стану, які не піддаються безпосередньому вимірюванню (внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, термодинамічні потенціали), розглядають як функції основних параметрів стану (функції стану).

Термодинамічні параметри системи характеризують лише даний її стан, який ніяк не говорить, не свідчить про попередні стани. Тому при переході системи із одного стану в інший зміна її властивостей не залежить від шляху переходу (процесу), а визначається лише початковим і кінцевим її станами, тобто значеннями термодинамічних параметрів в цих двох станах.

Оточуюче середовище, як і система, володіє відповідними властивостями, тобто параметрами. Вони у порівнянні з параметрами системи є зовнішніми. Із зовнішніх параметрів звичайно враховують тільки два: тиск (P) і температуру (T). Тиск пов'язаний із роботою, яку здійснює система або яка здійснюється над системою, а температура зумовлює тепловий обмін.

Будь-яка зміна параметрів системи називається процесом, характер якого може бути різним в залежності від величини і умов зовнішніх дій.

Для процесів, які відбуваються по колу, кінцевий етап співпадає з початковим, тому любий параметр стану приймає першопочаткове значення ($a_{кін}=a_{поч}$), а його зміна перетворюється в нуль ($\Delta a = a_{кін} - a_{поч} = 0$).

Математично зміну параметру a в процесі можна представити як суму його малих змін на окремих ділянках шляху і записати у вигляді

$$\Delta a = \int_1^2 da \quad \oint da = 0.$$

В математиці про функції, зміна яких не залежить від форми шляху, говорять, що вони мають повний диференціал, тому da – повний диференціал. Для того, щоб відрізнити безмежно малі зміни функцій, які не мають такої

властивості, будемо позначати буквою δ . Наприклад, якщо b не є функція стану, то її мала зміна δb .

Зупинимось тепер на термодинамічних процесах. Під термодинамічним процесом будемо розуміти будь-яку зміну стану системи, яка супроводжується зміною хоч би одного із параметрів стану. Процеси можна класифікувати за самими різними ознаками. Так, розрізняють ізотермічний, ізобарний і ізохорний процеси в залежності від того, яка з величин – T , P чи V підтримується постійною.

В залежності від виділення або поглинання теплоти процес називається екзо- або ендотермічним.

В термодинаміці розрізняють, крім того, самовільні і вимушені процеси, тобто процеси, які можуть протікати самостійно і навіть приводити до виділення енергії у вигляді теплоти або роботи, і процеси, які вимагають зовнішніх впливів і поступлення енергії до даної системи від оточуючих тіл.

Самовільні є напрямки розпрямлення стиснутої пружини, нейтралізація кислоти лугом, вибух, ржавіння заліза, перехід теплоти від гарячого тіла до холодного.

В термодинаміці широко використовуються поняття рівноважних і оборотних процесів. Рівноважним називається процес, що проходить через неперервний ряд станів рівноваги. При цьому під рівноважним станом розуміється такий стан, який приймає система після закінчення всіх самовільних процесів, який довго зберігається в часі і не зумовлений протіканням будь-якого зовнішнього процесу. Поняття рівноважного процесу є абстракція, бо в дійсності таких процесів не буває. Вони можуть бути лише приблизно рівноважними і тим справедливніше, чим повільніше вони протікають.

Оборотний термодинамічний процес – це процес, який може бути проведений в зворотному напрямку без того, щоб в системі і оточуючому середовищі змішались будь-які зміни. Поняття оборотного процесу також є абстракцією. Реальні процеси тим більше підходять під це визначення, чим з більшою підставою цей процес можна назвати рівноважним. Надалі будемо вважати поняття рівноважного і оборотного процесів такими, що співпадають.

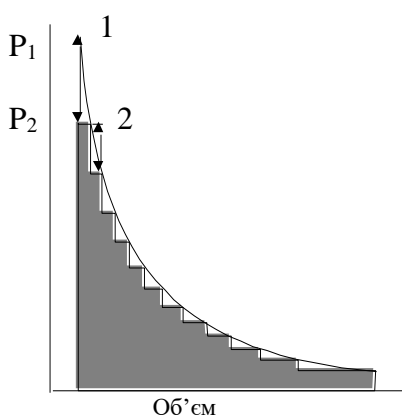
Розглянемо процес розширення ідеального газу. Нехай деяка кількість газу знаходиться в циліндрі з рухомим невагомим поршнем і з абсолютно гладенькими стінками, так що тертя можна вважати відсутнім. Над поршнем – повний вакуум, а тиск газу на поршень зрівноважується за рахунок вантажу – дробинок, насипаних на верхню частину поршня. Знімемо частинку цього вантажу. Рівновага порушиться, знизу буде діяти більша сила, ніж зверху. В результаті поршень переміститься на деяку віддаль dl і здійсниться робота, що дорівнює $\delta W = fdl$.

Виразимо цю роботу через тиск і площу поршня $\delta W = PSdl = PdV$. Послідовно знімаючи малі порції вантажу, одержимо повну роботу розширення.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV .$$

Ця рівність справедлива не тільки для ідеального газу.

Тиск визначається масою вантажу на поршні. При зменшенні цього вантажу тиск зразу ж зменшується, оскільки згідно з третім законом Ньютона дія дорівнює протидії. З тієї ж причини найбільша із всіх можливих робота буде тоді, коли вантаж і тиск газу будуть майже такі, як при рівновазі. Якщо вантаж більший, ніж при рівновазі, то піде процес стиснення, для якого потрібно затратити роботу. Таким чином, при рівноважному процесі одержувана від системи робота буде максимальна. Але цей же процес одночасно буде і зворотнім. Якщо ж процес не рівноважний, то він і необоротний. Дійсно, у випадку нерівноважного процесу від даної системи буде отримана робота, менша за максимальну, а для здійснення зворотнього процесу прийдеться використати тиск, більший за рівноважний. Тому робота зовнішніх сил в зворотньому процесі буде більше роботи прямого процесу, а отже, нерівноважний процес незворотній.



добре відомого закону збереження і перетворення енергії в застосуванні до термодинамічних процесів. Зупинимося на декількох формулюваннях цього закону.

- Якщо в будь-якому процесі енергія певного виду зникає, то взамін з'являється енергія іншого виду в еквівалентній кількості.

- Повний запас енергії ізольованої системи постійний.

- Вічний двигун першого роду неможливий, тобто неможлива така періодично діюча машина, яка давала б роботу в кількості більшій, ніж кількість підведеної ззовні енергії.

Чи рівноцінні приведені формулювання?

Незважаючи на те, що розглянуті формулювання виражають один і той зміст закону збереження і перетворення енергії, вони дещо відрізняються за ступенем узагальнення. Так, твердження про постійність повної енергії відноситься до випадку ізольованої системи, а третє формулювання стосується окремого випадку періодичної машини.

Закон збереження і перетворення енергії повністю узгоджується з філософським положенням про незнищенність руху. Більше того, форми руху матерії можуть змінюватися, чому відповідає зміна і видів енергії. Переходи енергії можуть бути самими різноманітними, але в залежності від характеру руху частинок, які беруть участь в передачі енергії, можна виділити дві групи. В тому випадку, коли енергія передається шляхом хаотичного руху частинок тіла, будемо говорити про передачу теплоти. Якщо ж енергія передається шляхом узгодженого, впорядкованого руху таких частинок, будемо вважати, що здійснюється робота.

Мірою енергії, переданої шляхом невпорядкованого руху частинок системи, є кількість теплоти. Мірою енергії, переданої шляхом впорядкованого руху таких частинок, є робота.

Наприклад, механічна робота супроводжується впорядкованим рухом молекул, які входять до складу рухомих частин машини, електрична робота – впорядкованим рухом електронів вздовж металічного дроту і т. п.

Чи вірне твердження про те, що нагріте тіло має деякий запас теплоти?

На основі даних нами визначень теплота є поняттям, стосовно до процесу. Якщо дане нагріте тіло, то процесу нема і про теплоту говорити не можна. Нагріте тіло має деяку енергію, частина з якої може бути передана іншим тілам у формі теплоти. Кількість цієї теплоти залежить від характеру процесу, і поки такого процесу нема, не є певною.

Внутрішня енергія термодинамічної системи дорівнює сумі кінетичної і потенціальної енергії всіх частинок, які входять до даної системи (без врахування кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому).

Якщо система являє собою тверде тіло, то внутрішня енергія цього тіла включає енергію молекул, атомів, іонів і електронів, які складають дане тіло, але не містить, наприклад, кінетичну енергію всього тіла, пов'язану з рухом цього тіла як цілого.

Приведені поняття опираються на уявлення про молекулярну структуру речовини, що відповідає сучасним поглядам. Однак ці визначення не є термодинамічними, оскільки класична термодинаміка не використовує ніяких

відомостей про будову речовини і вводить інші, формальні поняття теплоти, роботи і внутрішньої енергії.

Розглянемо термодинамічну систему з внутрішньою енергією U . Позначимо теплоту і роботу відповідно буквами q і W (або δq і δW) і будемо вважати їх позитивними, якщо теплота підводиться до даної системи від оточуючих тіл, а робота здійснюється системою проти зовнішніх тіл. При переході теплоти від системи до оточуючих тіл або при здійсненні зовнішніми силами роботи над системою відповідні величини будемо вважати негативними.

На основі першого закону термодинаміки теплота повинна витратитися на приріст внутрішньої енергії $\Delta U = U_2 - U_1$ і на роботу системи проти зовнішніх сил, отже

$$q = \Delta U + W,$$

і

$$\delta q = dU + \delta W.$$

Тоді одержуємо $\Delta U = q + W_{\text{зовн}}$, де $W_{\text{зовн}} = -W$ – робота зовнішніх сил.

Звідси випливає термодинамічне визначення внутрішньої енергії. Внутрішньою енергією називається величина, приріст якої в будь-якому процесі дорівнює сумі теплоти, наданої системі, і роботи, яка здійснюється над системою.

Чи можна вважати внутрішню енергію функцією стану?

Внутрішня енергія є функцією стану, тому що стан системи характеризується заданими параметрами, а тому і визначається середніми енергіями її частинок, а отже, і їх сумою, тобто внутрішньою енергією.

Справедливість такого висновку витікає з першого закону термодинаміки, у відповідності з яким в коловому процесі (циклі), коли система повертається в першопочатковий стан, надана системі теплота і робота, яку вона здійснює, повинні бути рівними. А тому у відповідності з рівнянням першого закону термодинаміки $\Delta U = 0$, що повністю відповідає умові $\oint dU = 0$ для функції стану.

Іншими словами, при здійсненні циклу внутрішня енергія приймає першопочаткове значення, тобто вона визначається станом системи і є функцією стану.

Звернемося ще раз до першого закону термодинаміки, який записаний в диференціальному вигляді

$$\delta q = dU + \delta W.$$

Неоднаковість значків малих величин для внутрішньої енергії, з одного боку, і теплоти та роботи з другого, не випадкова. Цим у відповідності з досвідом підкреслюємо, що робота і теплота не є функціями стану термодинамічної системи і не володіють повним диференціалом. Робота і теплота є характеристиками процесу і існують, коли є передача енергії.

Для прикладу уявимо собі заряджений акумулятор. В цьому стані йому відповідає певне значення внутрішньої енергії. Нехай акумулятор почне розряджатися. В повністю розрядженому стані значення його внутрішньої енергії буде менше, але також певне значення, оскільки внутрішня енергія є функція стану. Однак розрядити акумулятор можна по-різному. Це можна

зробити, приєднавши до нього електромотор і одержувати від нього енергію майже виключно у вигляді роботи. Але можна розрядити акумулятор через нагрівальний елемент, одержати енергію у вигляді теплоти. Можна уявити ще й інші випадки, коли частина енергії буде передана у вигляді теплоти, а інша частина – у вигляді механічної, електричної або іншої роботи. Таким чином, переходу із зарядженого стану в розряджений відповідає певна зміна внутрішньої енергії, хоч можливі різні значення теплоти і роботи. Теплота і робота залежать від характеру процесу розряду, задавання початкового і кінцевого станів системи не визначає величин роботи або теплоти.

Важливою термодинамічною величиною є ентальпія. Ентальпією називається сума внутрішньої енергії системи і добутку тиску на об'єм.

$$H=U+PV.$$

Далі побачимо, що використання ентальпії є зручним при розгляді систем, які знаходяться при постійному тиску.

Чи є ентальпія функцією стану? Складемо $\Delta H=H_2-H_1$ для процесу переходу системи із першого стану в другий. Чи залежить зміна ентальпії від характеру процесу?

Рівняння $\Delta H=(U_2+P_2V_2)-(U_1+P_1V_1)$ показує, що зміна ентальпії не залежить від характеру процесу, а визначається лише значеннями U , P і V в початковому і кінцевому станах. Отже, ентальпія є функцією стану.

В роботі, яка здійснюється системою, виділимо дві частини: одну, пов'язану із зміною об'єму системи (роботу розширення), і іншу, яка називається корисною роботою.

Робота розширення ідеального газу

Знайдемо роботу розширення 1 моль ідеального газу: при постійному об'ємі, постійному тиску, постійній температурі і в адіабатичному процесі. Для цього необхідно використати загальне рівняння для роботи розширення, рівняння стану ідеального газу і перший закон термодинаміки.

Звідси випливає, що в ізохорному процесі робота розширення дорівнює нулю.

$$W = P \int_{V_1}^{V_2} dV \quad V_1 = V_2 \quad dV = 0.$$

Робота в ізобарному процесі $P=const$

$$W = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P\Delta V.$$

Для обчислення роботи розширення газу в ізотермічному процесі підставимо тиск із рівняння стану 1 моль ідеального газу в рівняння для роботи розширення і одержимо:

$$W = \frac{RT}{V} \int_{V_1}^{V_2} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RTdV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Якщо скористатися рівнянням Бойля-Маріота ($PV=const$), то цю ж роботу можна виразити і через відношення тисків:

$$W = RT \ln \frac{P_1}{P_2}. \tag{12}$$

Знайдемо тепер роботу при відсутності теплообміну з оточуючим середовищем ($\delta q=0$), тобто в адіабатичному процесі.

$$\delta W = -dU \quad \text{і} \quad \delta W = -C_v dT.$$

Після інтегрування маємо:

$$W = -\Delta U \quad \text{і} \quad W = C_v(T_1 - T_2).$$

Таким чином, робота адіабатичного процесу дорівнює зменшенню внутрішньої енергії системи.

Умова, що розглядувана система є ідеальним газом, використовується при виведенні роботи ізотермічного процесу з допомогою рівняння Клапейрона, а також роботи адіабатичного процесу через повну похідну внутрішньої енергії по температурі. Інші формули можуть стосуватися і систем, які не є ідеальним газом. Природно, що всі формули придатні для обчислення роботи стиснення.

Для хімії важливий випадок, коли із всіх можливих видів роботи існує лише робота розширення (або стиснення). Це пояснюється тим, що часто інші види роботи не спостерігаються. В той же час робота розширення є майже завжди неминучою.

Тепловим ефектом хімічної реакції або будь-якого процесу називається кількість теплоти, виділеної або поглинутої системою за відсутності корисної роботи і за однакової температури вихідних і кінцевих речовин. Якщо існує корисна робота, то тепловий ефект відрізняється від кількості теплоти на величину цієї роботи. В термодинаміці тепловий ефект вважається позитивним, якщо енергія поглинається системою.

З першого закону термодинаміки для випадку, коли δW є робота розширення, одержуємо рівняння

$$\Delta q = dU + PdV,$$

яке дозволяє знайти безмежно малий тепловий ефект при постійному об'ємі δq_v і постійному тиску δq_p

$$\delta q_v = dU,$$

$$\delta q_p = dH.$$

Інтегруючи ці рівняння, одержуємо кінцеві величини теплових ефектів

$$q_v = \Delta U,$$

$$q_p = \Delta H.$$

Таким чином, тепловий ефект процесу, який протікає в умовах постійного об'єму, дорівнює приросту внутрішньої енергії системи, а тепловий ефект при постійному тиску дорівнює приросту ентальпії. Звичайно, що при використанні термохімічної системи знаків теплові ефекти виражаються через зменшення внутрішньої енергії і ентальпії.

Оскільки U і H є функціями стану, їх приріст чи зменшення не залежать від характеру процесу. Тому в умовах постійного тиску або постійного об'єму тепловий ефект не залежить від шляху процесу.

Далі будемо користуватися термодинамічною системою знаків і брати замість теплових ефектів при постійному об'ємі або при постійному тиску безпосередньо величини ΔU і ΔH .

Знайдемо зв'язок теплових ефектів ΔU і ΔH . Для цього скористаємося рівнянням $H = U + PV$. Одержимо

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV).$$

Очевидно, що співвідношення між ΔU і ΔH залежить від знаку величини $\Delta(PV)$. Якщо добуток PV в даному процесі зростає і ΔH більше ΔU , то в зворотньому процесі цей добуток буде зменшуватися і ΔH стане меншим від ΔU .

Відомо, що тверді тіла за постійного тиску мало змінюють свій об'єм. Тому для твердих тіл при $P=const$ і $V=const$, а звідси $\Delta H \approx \Delta U$.

Якщо система є ідеальним газом, то можна скористатися рівнянням Менделєєва-Клапейрона $PV=nRT$ і одержати рівняння, яке пов'язує теплові ефекти за постійного тиску і постійного об'єму:

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n.$$

Якщо в реакції беруть участь тіла в різних агрегатних станах, то зміною об'єму твердих і рідких тіл можна знехтувати і врахувати лише зміну об'єму газів, вважаючи, що вони ідеальні. Тому між тепловими ефектами системи ΔH і ΔU існує залежність $\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$, де Δn – зміна числа молей газоподібних речовин, які беруть участь в даній реакції.

Теплоємність. Теплоємність реальних та ідеальних газів

Теплоємність системи дорівнює кількості теплоти, яку необхідно надати цій системі для її нагрівання на один градус в умовах відсутності корисної роботи.

Якщо відома теплота q , яка змінює температуру системи на $\Delta T = T_2 - T_1$, то можна розрахувати середню теплоємність

$$\bar{C} = \frac{q}{\Delta T}.$$

Істинна теплоємність одержується із середньої теплоємності при наближенні до нуля температурного інтервалу: $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{C}$. Отже,

$$C = \frac{\delta q}{dT}.$$

Теплоємність одного грама речовини називають питомою. Теплоємність 1 моль речовини – молярна, а 1г-атома (1 моль атомів речовини) – атомна. В курсі фізичної хімії переважно розглядаються молярні теплоємності. Співвідношення цих теплоємностей неважко встановити. Наприклад, молярна теплоємність пов'язана із питомою співвідношенням:

$$C_M = C_{num} \cdot M,$$

де M – молекулярна маса.

Чи є теплоємність функцією стану? Не є, бо визначається характером процесу. Табличні значення теплоємностей теж відносяться до певних умов процесу нагрівання системи. Найбільший інтерес представляють теплоємності, які відносяться до ізохорного (C_V) і ізобарного (C_P) процесів.

Підставимо в формулу для істинної теплоємності рівняння першого закону термодинаміки, одержимо $C = \frac{dU + \delta W}{dT}$. Оскільки передбачається лише робота

розширення, то $C = \frac{dU + PdV}{dT}$. Звідси для теплоємності при постійному об'ємі одержується

$$C_V = \frac{dU}{dT}.$$

Зауважимо, що диференціал ентальпії для випадку постійного тиску $dH=dU+PdV$; тому

$$C_p = \frac{dH}{dT}.$$

Врахуємо, що теплоємність залежить не тільки від температури, але і від об'єму системи. Це пов'язано з тим, що між частинками системи, взагалі кажучи, існують сили взаємодії, які змінюються при зміні віддалі між ними, що в свою чергу пов'язано із зміною об'єму системи. Кількість теплоти, яку необхідно надати системі для її нагрівання на один градус, тобто теплоємність, природньо, повинна залежати від сил взаємодії між частинками, оскільки частина енергії витрачається на роботу проти цих сил. Таким чином, теплоємність є функцією не лише температури, але і об'єму системи. Тому використаємо в формулах теплоємності вирази частинних похідних

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v; \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

Теплоємність при постійному об'ємі дорівнює частинній похідній внутрішньої енергії системи по температурі при постійному об'ємі, а теплоємність при $p=const$ дорівнює частинній похідній ентальпії по T при $p=const$.

Чи змінюються рівняння теплоємностей при постійному тиску та об'ємі стосовно ідеального газу? Врахуємо, що внутрішня енергія ідеального газу залежить від температури, а від об'єму не залежить, бо у молекул ідеального газу сили взаємодії відсутні.

У зв'язку з тим, що внутрішня енергія ідеального газу залежить тільки від T , частинні похідні в рівняннях теплоємностей при сталому тиску та об'ємі слід замінити на повні. Тому для ідеального газу

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad \text{і} \quad C_p = \frac{dH}{dT}.$$

На основі одержаних співвідношень встановимо зв'язок молярних теплоємностей C_p і C_v ідеального газу. Для цього підставимо в формулу теплоємності при постійному тиску вираз ентальпії і використаємо рівняння стану 1 моля ідеального газу.

$$\text{Одержуємо } C_p = \frac{d(U + PV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(RT)}{dT}.$$

Звідси

$$C_p = C_v + R$$

В рамках класичної термодинаміки питання про теплоємності вирішується формально і недостатньо глибоко. Теорія теплоємностей розглядається методами квантової статистичної фізики. При термодинамічних розрахунках приходиться користуватися емпіричними формулами, які дають залежність теплоємності від температури і які містять для кожної речовини свої експериментально встановлені коефіцієнти. Частіше всього використовуються формули типу

$$C_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad \text{і} \quad C_{p,i} = a_i + b_i T + \frac{c_i'}{T^2},$$

де a_i , b_i , c_i і c_i' – числові коефіцієнти. В невеликому інтервалі температур теплоємність можна вважати постійною.

Лекція 2. Термохімія

1. Термохімія.
2. Закон Гесса та наслідок з нього.
3. Залежність теплового ефекту процесу від температури. Рівняння Кірхгоффа.

Термохімія. Закон Гесса. Предметом хімії є хімічна форма руху. Специфічною рисою усіх хімічних реакцій і кількісною мірою хімічної форми руху є енергетичні ефекти. Енергетичні ефекти вивчає *термохімія*.

Ентальпія утворення сполуки є мірою термодинамічної стійкості сполуки. Більш стійкою за стандартних умов є та сполука, яка має менше алгебраїчне значення $H^\circ_{\text{утв}}$.

1) Закон Лавуазьє-Лапласа, 1780–1784 рр.

- при розкладі сполуки на прості речовини відбувається зміна ентальпії, рівна за модулем, але протилежна за знаком зміні ентальпії при утворенні цієї сполуки з тих же простих речовин.

$$H^\circ_{\text{утв.}} = - H^\circ_{\text{розкл.}}$$

2) Закон Гесса, 1840 р.

тепловий ефект реакції залежить тільки від природи і фізичного стану реагуючих речовин і кінцевих продуктів, але не залежить від проміжних станів і способу переходу від вихідних речовин і продуктів.

Оскільки ентальпія – функція стану, то її загальний приріст ΔH при переході початкових речовин в продукти реакції не залежить від шляху переходу, тобто не залежить від того, через які проміжні стадії пройшла реакція.

Це ж саме можна сказати про величину ΔU .

Якщо при реакції, яка протікає в умовах $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ і $\omega' = 0$ (корисна робота дорівнює нулю), ентальпія системи зменшується ($\Delta H < 0$), то реакція в цих умовах супроводжується виділенням теплоти ($q < 0$). Якщо ж така реакція протікає при $P = \text{const}$ і $q = 0$ (адіабатичні умови), то температура системи підвищується, а ентальпія системи залишається постійною. Таку реакцію називають екзотермічною.

Якщо в умовах $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ і $\omega' = 0$ приріст ентальпії більше нуля, тобто $\Delta H = (H_2 - H_1) > 0$, то реакція іде з поглинанням теплоти ззовні. В умовах $Q = 0$ при протіканні цієї реакції температура системи зменшується, а її ентальпія залишається незмінною ($P = \text{const}$): $H_1 = H_2$, $t_1 > t_2$. Така реакція – ендотермічна.

Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури.

Наслідки із закону Гесса. Рівняння Кірхгоффа

Використовуючи закон Гесса, можна вирахувати тепловий ефект реакції при тій температурі (звичайно, при 298 К), при якій відомі величини стандартних теплот утворення і стандартних теплот згоряння всіх учасників реакції.

Тепловим ефектом при стандартних умовах (ΔH_r) називається такий тепловий ефект, який супроводжує реакцію при стандартному тиску $P^0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па і при температурі 298 К.

Стандартною теплотою утворення називають тепловий ефект реакції утворення 1 моль даної речовини із простих речовин (або елементів) при $1,013 \cdot 10^5$ Па і при умові, що всі учасники реакції знаходяться в стійких агрегатних станах ($\Delta H_{f,298}^0$).

Стандартною теплотою згоряння називають теплоту, яка виділяється при згорянні в атмосфері кисню 1 моль речовини при стандартному тиску до найпростіших оксидів. При цьому всі учасники реакцій повинні бути в стійких агрегатних станах.

Наслідки із закону Гесса:

1. Тепловий ефект реакції при стандартних умовах дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти

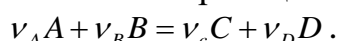
$$\Delta H_{r,298} = \sum \nu_i \Delta H_{f,298(\text{прод})}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{f,298(\text{вих})}^0.$$

2. Тепловий ефект реакції при стандартних умовах дорівнює різниці між сумою теплот згоряння вихідних речовин і сумою теплот згоряння продуктів реакції, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти

$$\Delta H_{r,298} = \sum \nu_i \Delta H_{c,298(\text{вих})}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{c,298(\text{прод})}^0.$$

Частіше всього необхідно знати тепловий ефект реакції при різних температурах.

Розглянемо реакцію



Позначимо через H ентальпію учасника реакції, віднесену до 1 моль. Загальна зміна ентальпії $\Delta H(T)$ реакції, буде:

$$\Delta H_{r,T} = (\nu_C H_C + \nu_D H_D) - (\nu_A H_A + \nu_B H_B).$$

Якщо реакція протікає за постійного тиску, то зміна ентальпії в системі буде дорівнювати тепловому ефекту $\Delta H_r(T)$. Продиференціюємо за температури:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_P = \nu_C \left(\frac{\partial H_C}{\partial T} \right)_P + \nu_D \left(\frac{\partial H_D}{\partial T} \right)_P - \nu_A \left(\frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_P - \nu_B \left(\frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_P.$$

Оскільки $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$, то

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_P = \nu_C C_{P,C} + \nu_D C_{P,D} - \nu_A C_{P,A} - \nu_B C_{P,B}$$

або

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_P = \sum (\nu_i C_{P,i})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i C_{P,i})_{\text{вих}} = \Delta C_P.$$

Рівняння для ізобарного і ізохорного процесів

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P \quad \left(\frac{\partial \Delta U_r}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V.$$

Вплив температури на тепловий ефект зумовлюється знаком величини ΔC_P (або ΔC_V):

- 1) при $\Delta C_P > 0$ величина $\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_P > 0$, тобто із збільшенням T тепловий ефект реакції зростає;

$$2) \quad \text{при } \Delta C_p < 0 \text{ величина } \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p < 0;$$

$$3) \quad \text{при } \Delta C_p = 0 \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p = 0;$$

тобто тепловий ефект реакції не залежить від температури. ΔC_p визначає знак температурного коефіцієнта, тобто зміну ΔH_r при зміні температури на одиницю.

Якщо взяти інтеграл з будь-якого рівняння для зміни теплоємності при сталому тиску чи об'ємі у межах інтегрування від 298 К до Т, то отримаємо:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT .$$

Останній вираз – рівняння Кірхгоффа для теплового ефекту хімічної реакції в інтегральній формі.

Узагальнюючи наведені вище нескладні математичні перетворення, можна дати визначення закону Кірхгоффа:

Температурний коефіцієнт теплового ефекту хімічної реакції дорівнює зміні сумарної теплоємності системи, що обумовлена протіканням даної реакції.

Закон Кірхгоффа безпосередньо виходить із закону Гесса, він справедливий і виконується за умови постійного тиску або об'єму.

Для проведення теоретичного аналізу можливостей використання закону Кірхгоффа дослідники моделюють можливі зміни теплоємностей в інтервалі температур від 298 К до вільних значень Т. Наприклад, це моделювання може бути виконане у вигляді степеневих рядів. Тоді для компонентів А, В, С, D з рівняння хімічної реакції значення C_{pi} можна записати у вигляді таких моделей:

$$\text{для А: } C_{p1} = a_1 + b_1 T + c_1 T^2 + c'_1 T^{-2} \dots;$$

$$\text{для В: } C_{p2} = a_2 + b_2 T + c_2 T^2 + c'_2 T^{-2} \dots;$$

$$\text{для С: } C_{p3} = a_3 + b_3 T + c_3 T^2 + c'_3 T^{-2} \dots;$$

$$\text{для D: } C_{p4} = a_4 + b_4 T + c_4 T^2 + c'_4 T^{-2},$$

де a_i, b_i, c_i – коефіцієнти, які табульовані та наведені в довідковій літературі.

Введемо такі позначення:

$$\Delta a = \nu_3 a_3 + \nu_4 a_4 - \nu_1 a_1 + \nu_2 a_2;$$

$$\Delta b = \nu_3 b_3 + \nu_4 b_4 - \nu_1 b_1 + \nu_2 b_2;$$

$$\Delta c = \nu_3 c_3 + \nu_4 c_4 - \nu_1 c_1 + \nu_2 c_2;$$

$$\Delta c' = \nu_3 c'_3 + \nu_4 c'_4 - \nu_1 c'_1 + \nu_2 c'_2.$$

Враховуючи те, що зміна теплоємності ΔC_p дорівнює різниці між теплоємностями кінцевих та початкових речовин, можна записати співвідношення:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' T^{-2} .$$

Тоді інтегрування цього виразу дає розрахункову формулу у вигляді:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a (T - 298) + \Delta b / 2 (T^2 - 298^2) + \Delta c / 3 (T^3 - 298^3) + \Delta c' (1/T - 1/298),$$

де величину ΔH_{298} можна знайти, використовуючи висновки із закону Гесса. Цей вираз є повним вирішенням задачі щодо визначення теплового ефекту хімічної реакції при довільній температурі і дозволяє розрахувати точніше значення ΔH_T .

Лекція 3. Другий і третій закони термодинаміки. Ентропія. Хімічна спорідненість.

1. Формулювання другого закону термодинаміки.
2. Цикл Карно. Ентропія – функція стану.
3. Ентропія змішування ідеальних газів.
4. Напрямок перебігу хімічних реакцій. Енергія Гіббса.

Формулювання другого закону термодинаміки

ПЗТ не дає ніяких вказівок відносно напрямку, в якому можуть відбуватися самовільні процеси в природі. Для ізольованої системи ПЗТ вимагає лише того, щоб при всіх процесах енергія системи залишалась постійною. ПЗТ не дає відповіді на питання чи взагалі будуть відбуватися процеси (будь-які процеси).

ДЗТ, навпаки, дозволяє судити про напрямок самовільних процесів і разом з ПЗТ встановлює багато точних кількісних співвідношень між різними макроскопічними параметрами систем в стані термодинамічної рівноваги.

Першовідкривач ДЗТ Карно. Висновок, що в теплових машинах кількість теплоти, одержана від джерела теплоти, не може повністю переходити в роботу, частина теплоти переходить до холодильника. Якщо через Q_1 позначити теплоту, одержану від джерела, а через Q_2 – теплоту, віддану холодильнику, то сума $Q_1 + Q_2$ являє собою теплоту, перетворену в роботу A . Коефіцієнт корисної дії η можна виразити рівністю

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1}.$$

К.К.Д. теплової машини не залежить від природи робочого тіла, а визначається тільки інтервалом температур (теорема Карно – Клаузіуса). Цю теорему пов'язують з формулюванням ДЗТ і виражають її математично

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

де T_1 – джерело теплоти, T_2 – холодильника

Формулювання Клаузіуса (1850):

Теплота не може самовільно переходити від більш холодного тіла до більш гарячого.

Формулювання В. Оствальда:

Здійснення вічного двигуна другого роду неможливе.

Під вічним двигуном другого роду розуміють теплову машину, яка перетворює всю теплоту в роботу, тобто без передачі частини теплоти холодильнику.

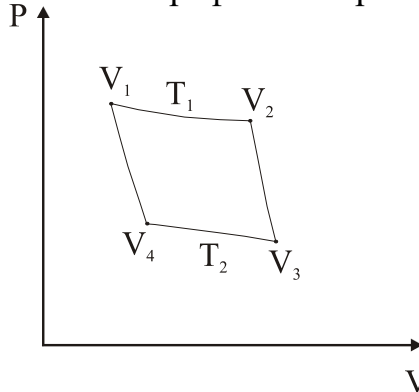
Аналіз формулювань ДЗТ показує, що всі вони характеризують направленість і межі протікання самовільних процесів, які здійснюються самі собою без затрати енергії (розширення газу, охолодження гарячого тіла до температури оточуючого середовища). Визначення умов, при яких протікають самовільні процеси або настає рівновага є дуже важливим з практичної і теоретичної точки зору.

ДЗТ стверджує, що теплоту повністю не можна перетворити в роботу в круговому процесі. Щоб процес розсіювання теплової енергії характеризувати

кількісно, виникла потреба в термодинамічній функції, яка б показувала, як змінюється розсіювання енергії при переході системи з одного стану в інший.

Цикл Карно. Ентропія – функція стану

Таку функцію ввів Клаузіус (1865), назвав її ентропією і позначив буквою S . Математичний вираз був одержаний ним з циклу Карно, на якому ґрунтується робота теплової машини. Графічне зображення циклу Карно:



Робоче тіло (1 моль ідеального газу) одержує від нагрівника з температурою T_1 деяку кількість теплоти Q_1 і розширюючись ізотермічно (V_1V_2), здійснює роботу A_1 . Далі газ розширюється адіабатично без підведення теплоти (V_2V_3) і його температура падає до T_2 . Здійснювана тут робота A_2 . Потім здійснюється ізотермічне (V_3V_4) і адіабатичне (V_4V_1) стиснення. На ділянці (V_3V_4) газ віддає приймачу теплоту Q_2 . На ділянці (V_4V_1) підвищується температура від T_2 до T_1 . При цьому над газом здійснюється робота A_3 і A_4 . Всі ці процеси оборотні.

В циклі Карно, як в будь-якому циклічному процесі $\Delta U=0$. При проведенні циклу робоче тіло одержало кількість теплоти Q_1-Q_2 і здійснило роботу $A=A_1-A_3$, бо $A_2=A_4$.

- 1) $A_1=Q_1=RT_1\ln V_2/V_1$ – ізотермічне розширення.
- 2) $A_2=-C_v(T_2-T_1)$ – адіабатичне розширення, $Q=0$.
- 3) $A_3=Q_2=RT_2\ln V_4/V_3$ – ізотермічне стиснення.
- 4) $A_4=-C_v(T_1-T_2)$ – адіабатичне стиснення.

- 1) $p_1V_1 = p_2V_2$,
- 2) $p_2V_2^\gamma = p_3V_3^\gamma$,
- 3) $p_3V_3 = p_4V_4$,
- 4) $p_4V_4^\gamma = p_1V_1^\gamma$.

Спільний розв'язок цих чотирьох рівнянь буде:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \text{ якщо прологарифмувати, } \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4} = - \ln \frac{V_4}{V_3},$$

$$A=A_1+A_2+A_3+A_4 \quad \eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{A}{A_1},$$

$$A = RT_1\ln V_2/V_1 - C_v(T_2-T_1) + RT_2\ln V_4/V_3 - C_v(T_1-T_2),$$

$$A = RT_1\ln V_2/V_1 + RT_2\ln V_4/V_3 = R\ln V_2/V_1(T_1-T_2),$$

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1},$$

$$A = Q_1 + Q_2,$$

$$Q_1 > 0, Q_2 < 0 \quad (\ln \frac{V_4}{V_3} < 0) \quad Q_2 = RT_2 \ln V_4/V_3 < 0, \text{ тобто } V_4 < V_3.$$

При переході теплоти в роботу з'являється функція стану, яка називається **ентропією**. Вона є приведеною теплою:

$$S = \frac{Q}{T},$$

$$1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}; \quad \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \frac{Q_1}{T_2},$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1}; \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \text{ – сума приведених теплот в круговому процесі.}$$

На відміну від інших термодинамічних функцій можна визначити не тільки змінення ентропії ΔS , але й її абсолютні значення. Це впливає із сформульованого Планком постулату, більше відомого як третій закон термодинаміки: при абсолютному нулі (0 K) ентропія ідеального кристалу дорівнює нулю.

Якщо існує така властивість, для якої сума всіх значень її в круговому процесі рівна нулю, то вона мусить бути функцією стану.

Якщо цикл Карно розбити на безмежно велике число послідовних ізотермічних і адіабатичних процесів, то сума безмежно малих приведених теплот циклу Карно також буде рівний нулю.

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \dots + \frac{\delta Q_n}{T_n} = 0,$$

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0, \quad \oint \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0,$$

$$\frac{\delta Q}{T} = dS, \quad \oint dS = 0.$$

Ентропія – це функція стану, яка характеризує теплоту розсіяння. Чим більш невпорядкованою є система, тим більшою є її ентропія. При переході речовини з більш конденсованого агрегатного стану в менш конденсований ентропія зростає.

Ентропія ізольованої системи не змінюється $dS=0$.

Для оборотніх процесів в ізольованих системах ентропія залишається сталою, а необоротні супроводжуються збільшенням ентропії.

$$TdS = dU + \delta A$$

Якщо система є ізольованою і відсутня корисна робота, то постійними для такої системи будуть внутрішня енергія і об'єм.

$$U = \text{const}, \quad V = \text{const}, \quad \delta A = pdV, \quad A_{\text{обор}} > A_{\text{необ}}$$

Для необоротніх процесів: $TdS > dU + pdV$.

Для оборотних процесів: $TdS=dU+pdV$.

$TdS=dU+pdV$ – математичний вираз I і II законів

$TdS \geq dU+\delta A$ – фундаментальне рівняння Гіббса

Залежність ентропії від температури та зміна ентропії в різних процесах

Ентропія єдина із функцій стану для якої можна визначити абсолютне значення. Залежність ентропії від температури виражається:

$$S_T = S_0 + \int \frac{C_p}{T} dT, \text{ де}$$

S_0 – ентропія при 0°

C_p – теплоємність тіла.

При температурах близьких до абсолютного нуля ентропія є дуже малою величиною для більшості речовин. А ідеальні кристали, при таких температурах мають 0 ентропії ($S_0=0$). Для будь-якої речовини обчислюють значення ентропії при абсолютному нулі. Знаючи ентропію при абсолютному нулі та залежність теплоємності від температури можна обчислити ентропію будь-якої речовини за будь-якої температури. При такому обчисленні враховуються фазові переходи, яких зазнає речовина від 0 К до Т. При фазових переходах, які є ізотермічними процесами тепло, що виділяється або поглинається при постійному тиску рівне зміні ентальпії, а зміна ентропії

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$$

При переходах речовин з конденсованої фази в газоподібний стан тепло поглинається, тому $\Delta H_{\text{ф.п.}} > 0$, $\Delta S_{\text{ф.п.}} > 0$.

Якщо, за певної температури речовина знаходиться в газоподібному стані, то її ентропія при цій температурі повинна визначатися:

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p,\text{тв}} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{вип}}} \frac{C_{p,\text{рідв}} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{T_{\text{вип}}} + \int_{T_{\text{вип}}}^T \frac{C_{p,\text{газ}} dT}{T}$$

Загальна формула для розрахунку зміни ентропії базується на використанні фундаментального рівняння Гіббса:

$$TdS=dU+pdV,$$

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{C_v dT + pdV}{T},$$

$$dH=dU+d(pV)=dU+pdV+Vdp,$$

$$TdS=dH-pdV-Vdp+pdV,$$

$$dS = \frac{dH - Vdp}{T},$$

$$dS = \frac{C_p dT}{T} - \frac{Vdp}{T}$$

Розглянемо розрахунок ентропії для 1 моль ідеального газу:

1) Ізотермічний процес $T=\text{const}$

$$\Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2) Ізохорний процес $V=\text{const}$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

3) Ізобарний процес, $p=\text{const}$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

4) Адіабатичний процес $Q=0, \delta Q=0,$
 $\Delta S=0.$

Ентропія змішування ідеальних газів

V_1	V_2
-------	-------

$$V = V_1 + V_2.$$

Якщо змішування відбувається при постійній температурі, то сумарна зміна ентропії:

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ буде розраховуватися за формулами, характерними для ізотермічного процесу.

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V}{V_1}, \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V}{V_2},$$

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V}{V_2},$$

$$\frac{V_1}{V} = \chi_1 = \varphi_1 - \text{мольна частка (капа)}$$

$$\frac{V_2}{V} = \chi_2 = \varphi_2, \quad \chi_1 = \frac{n_1}{n},$$

$$\Delta S = n \left(\chi_1 R \ln \frac{1}{\chi_1} + \chi_2 R \ln \frac{1}{\chi_2} \right),$$

$$\Delta S_{\text{зм}} = -nR(\chi_1 \ln \chi_1 + \chi_2 \ln \chi_2)$$

$$\Delta S_P = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T}, \quad \Delta S_V = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T},$$

$$C_P = a + bT + cT^2,$$

$$C_P = a + bT + c'T^{-2},$$

$$\Delta S_P = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{a + bT + cT^2}{T} dT,$$

$$\Delta S_P = n \left(a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2} (T_2^2 - T_1^2) \right),$$

$$\Delta S_I = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P dT}{T}.$$

Якщо в температурному інтервалі $T_2 - T_1$ відсутні фазові перетворення реагентів, то зміна ентропії буде визначатися за формулою:

$$\Delta S_I = \Delta a \ln \frac{T_2}{T_1} + \Delta b (T_2 - T_1) + \frac{\Delta c}{2} (T_2^2 - T_1^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right).$$

Для хімічної реакції можна визначити зміну ентропії за постійної температури 298 К за різницею абсолютних ентропій продуктів та вихідних речовин.

$$\Delta S_{r,298}^{\circ} = \sum v_i S_i^{\circ} - \sum v_j S_j^{\circ}.$$

В ізольованій системі без надання енергії ззовні протікають такі необоротні самочинні процеси, які супроводжуються збільшенням ентропії.

$(\Delta S)_{U,V} \geq 0$ умова протікання
самочинних процесів
ізольованих систем.

Для оборотних процесів зміна ентропії при постійних внутрішній енергії та об'єму рівна 0. Самочинні процеси протікають із збільшенням ентропії і завершуються настанням рівноваги. В рівноважному стані в ізольованій системі ентропія набуває постійного максимального значення.

Ентропія є мірою зв'язаної енергії, оскільки

$$\Delta H = H_{\text{кін}} - H_{\text{поч}} = T \Delta S,$$

$$\Delta H = T S_{\text{кін}} - T S_{\text{поч}}.$$

Добуток TS має розмірність енергії. Чим більша ентропія, тим більша енергія. Чим більша ентальпія, тим сильнішим є хаотичний рух молекул і розсіяння енергії, тим нижчою є здатність системи до роботи. Ентропія характеризує ту частину енергії, яка не перетворюється в роботу і тому ентропію називають фактором розсіяння енергії. Добуток TS – зв'язана енергія. При однаковому запасі енергії система може мати різну здатність виконувати роботу (стиснутий і розріджений газ).

Рушійною силою хімічної реакції у ізобарно-ізотермічному процесі є *вільна енергія Гіббса (ізобаро-ізотермічний потенціал) G , кДж/моль*. Величина ΔG залежить від природи речовин, їх кількості і від температури.

Самовільно можуть проходити лише реакції, які супроводжуються зменшенням вільної енергії Гіббса: $\Delta G < 0$. Отже, енергія Гіббса – це міра хімічної спорідненості.

Зміна вільної енергії Гіббса визначається двома факторами: енергетичним ($\Delta H_{x.p.}$) і термодинамічним (ентропійним) ($T \cdot \Delta S_{x.p.}^0$).

$$\Delta G = \Delta H_{x.p.}^0 - T \cdot \Delta S_{x.p.}^0,$$

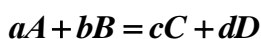
Термодинамічні функції $\Delta H_{x.p.}^0$, $\Delta S_{x.p.}^0$ і ΔG є функціями стану, тобто залежать лише від початкового і кінцевого станів системи і не залежать від шляху перебігу процесу.

Для стандартних умов зміну енергії Гіббса хімічного процесу можна визначити як різницю між сумою вільних енергій продуктів реакції та реагуючих речовин:

$$\Delta G^0 = \sum n \Delta G_{\text{утв.}}^0 \text{ (прод.)} - \sum n \Delta G_{\text{утв.}}^0 \text{ (реаг. реч.)},$$

$\Delta G_{\text{утв.}}^0$ – стандартні енергії Гіббса утворення продуктів і реагуючих речовин, *кДж/моль*.

Наприклад для реакції:



$$\Delta G_{x.p.}^0 = (c \cdot \Delta G_{\text{утв.}}^0(C) + d \cdot \Delta G_{\text{утв.}}^0(D)) - (a \cdot \Delta G_{\text{утв.}}^0(A) + b \cdot \Delta G_{\text{утв.}}^0(B)).$$

Характер зміни енергії Гіббса дає можливість зробити висновки про термодинамічну можливість перебігу реакції:

$\Delta G < 0$ – відбувається пряма реакція;

$\Delta G > 0$ – відбувається зворотна реакція;

$\Delta G = 0$ – ознака стану термодинамічної рівноваги.

Відповідно температура, при якій система перебуває в рівновазі ($\Delta G = 0$) визначиться з відношення:

$$T = \frac{\Delta H_{x.p.}^0}{\Delta S_{x.p.}^0}.$$

Ця температура вважається температурою початку реакції.

Лекція 4. Хімічна кінетика. Швидкість хімічних реакцій.

1. Предмет хімічної кінетики. Кінетична класифікація реакцій.
2. Поняття швидкості хімічної реакції. Кінетичні криві.
3. Основний постулат хімічної кінетики. Порядок реакції та молекулярність.
4. Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації.
5. Кінетичні рівняння. Реакції нульового, першого, другого та n-го порядку.
6. Методи визначення порядку реакції – інтегральні і диференціальні. Графічний метод, метод підстановки, метод Оствальда-Нойсса. Методи Вант-Гоффа.
7. Правило Вант-Гоффа. Енергія активації. Рівняння Арреніуса.

Предмет хімічної кінетики. Хімічна кінетика – розділ фізичної хімії, що вивчає закономірності протікання в часі і механізм хімічних реакцій, а також залежність швидкості реакції від різних факторів: концентрації реагуючих речовин, температури, тиску, присутності каталізаторів, впливу різного випромінювання і ін. Метою такого вивчення є встановлення механізму реакції, тобто сукупності елементарних реакцій, які ведуть від вихідних речовин до продуктів, і виявлення можливості регулювання швидкості їх протікання і механізму.

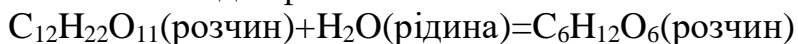
Кінетична класифікація реакцій. Усі реакції можна поділити на дві групи: прості і складні. До простих належать ті процеси, в яких відбувається тільки одне перетворення. Прості за ознакою молекулярності поділяють на: одномолекулярні, двомолекулярні, тримолекулярні.

Складні реакції поділяють на оборотні, послідовні, паралельні, спряжені, ланцюгові, фотохімічні, радіаційнохімічні. Для складних реакцій можна визначити лише молекулярність окремих стадій, а не реакції в цілому.

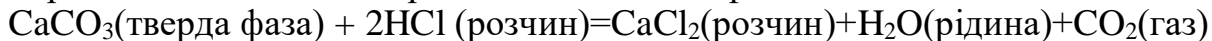
Хімічні реакції також поділяють на реакції нульового, першого, другого, третього порядків. Для кожного порядку реакції існує рівняння, яке визначає експериментальну залежність швидкості даної реакції від концентрації вихідних реагуючих речовин. Деякі реакції мають порядок, який визначається дробним числом.

Систему, яка складається лише з однієї фази, а значить, має однакові властивості в усіх точках її об'єму, називають гомогенною. Систему, яка

складається з двох і більше фаз, називають гетерогенною. Якщо реагуючі речовини і продукти реакції знаходяться в одній фазі, реакцію називають гомогенною або однофазною.



Якщо реагуючі речовини та продукти реакції перебувають у різних фазах, то такі реакції називають гетерогенними – багатофазними.



На швидкість гомогенних реакцій впливають: природа реагуючих речовин, концентрація реагентів, температура, тиск, природа розчинника, наявність каталізатора.

Швидкість гетерогенних реакцій значною мірою залежить, крім названих факторів, ще й від поверхні поділу фаз. Гомогенні реакції відбуваються швидше ніж гетерогенні.

Дуже важливим є дослідження швидкостей протікання реакцій в біологічних системах. Біологічні системи є нерівноважними. Однак багато реакцій в таких системах, які б з термодинамічної точки мали б протікати самовільно, ідуть з дуже малими швидкостями тільки через кінетичні обмеження (гідроліз нуклеїнових кислот, полісахаридів, білків). Кінетичні дослідження дозволяють зрозуміти механізми регулювання швидкості біопроеесів, дії ферментів і інгібіторів, протікання фотохімічних і ланцюгових реакцій.

Швидкість хімічних реакцій

Швидкість реакції називається зміна кількості однієї з реагуючих речовин за одиницю часу в одиниці об'єму, а для реакцій при постійному об'ємі – зміна концентрації одного з реагентів за одиницю часу.

Щоб вирахувати швидкість реакції, необхідно знати, наскільки змінилася концентрація однієї з реагуючих речовин за одиницю часу. При цьому концентрацію виражають кількістю моль речовини в одиниці об'єму реакційної суміші (звичайно в 1 л), час – у секундах, хвилинах, годинах.

Зауважимо, що для кінетичних досліджень немає значення, зміна концентрації якої з реагуючих речовин реакції $aA+bB=cC+dD$ розглядається.

Швидкість хімічної реакції завжди вважається величиною додатною. Якщо оперувати кінцевою зміною концентрації c_2-c_1 реагенту А за певний проміжок часу t_2-t_1 , то значення середньої швидкості реакції

$$\bar{v} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Концентрація реагенту А (рис. 1, крива 1) зменшується з часом, тому права частина рівняння має знак мінус. Одночасно концентрація продукту реакції С збільшується (рис. 1, крива 2), тому права частина рівняння середньої швидкості має знак плюс:

$$\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Істинну (v) швидкість реакції, можна визначити тільки в даний момент як нескінченно малу зміну концентрації речовини dc , що відбувається за нескінченно малий проміжок часу dt :

$$v = \pm dc/dt.$$

Знак "±" залежить від того чи за зміною вихідної речовини або продукту

визначається швидкість. Швидкість завжди позитивна величина.

Розмірність швидкості визначається розмірністю концентрації і часу. Найчастіше – моль/(л*с).

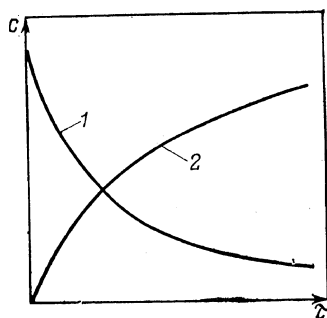


Рис. 1. Зміна концентрації реагенту А (1) і продукту М (2) з часом для реакції $aA + bB = cC + dD$

Таким чином, хімічна кінетика визначає поняття швидкості гомогенної хімічної реакції як зміну концентрації одного з реагуючих компонентів за одиницю часу в одиниці об'єму при постійній температурі:

$$v = \frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{V}, \text{ де } V - \text{об'єм реагуючої суміші.}$$

Швидкість гетерогенних реакцій зумовлена кількістю молекул чи моль даної речовини, що реагують за одиницю часу на одиницю поверхні каталізатора:

$$v = \frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{S}, \text{ де } S - \text{поверхня, на якій проходить реакція.}$$

Основний постулат хімічної кінетики

Основним законом хімічної кінетики є закон діючих мас. Згідно з цим законом, швидкість хімічної реакції, що відбувається при сталій температурі, в кожен даний момент пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин. У загальному випадку (для реакції $aA + bB = cC + dD$) рівняння швидкості реакції має такий вигляд:

$$v = kc_A^a c_B^b.$$

де показники степеня a , b розглядаються як порядок реакції за речовинами A , B відповідно, ці числа в загальному випадку не зв'язані з коефіцієнтами a і b у рівнянні реакції; k – константа швидкості реакції.

Фізичний зміст та розмірність константи швидкості реакції визначається з рівняння. Константа швидкості дорівнює швидкості реакції, коли концентрації всіх реагуючих речовин становлять 1 моль/л. Розмірність швидкості – це с/т (концентрація/час), v [моль/л*с].

Порядок реакції та молекулярність

Розрізняють порядок реакції та молекулярність. **Загальний порядок реакції** – це сума показників степенів при концентраціях, які входять у рівняння швидкості. Порядок реакції може бути цілим або дробовим.

$$n = a + b$$

Більшість хімічних реакцій є складними, тобто таким, що відбуваються в декілька стадій. Кожна із стадій складної реакції називається *елементарною реакцією*. Якщо реакція відбувається в одну стадію, то її ще називають простою реакцією. Під елементарною реакцією розуміють одиничний акт утворення чи

розриву хімічного зв'язку, що протікає через утворення перехідного комплексу. Число частинок, що беруть участь в елементарній реакції, називають *молекулярністю реакції*.

Елементарні реакції бувають трьох типів: мономолекулярні ($A \rightarrow B + \dots$), бімолекулярні ($A + B \rightarrow D + \dots$) і тримолекулярні ($2A + B \rightarrow D + \dots$). Для елементарних реакцій загальний порядок дорівнює молекулярності, а порядки за речовинами дорівнюють коефіцієнтам у рівнянні реакції. Для простих реакцій, коли концентрації реагентів співрозмірні, порядок реакції дорівнює сумі стехіометричних коефіцієнтів. Набагато більше, однак, випадків, коли стехіометричні коефіцієнти у хімічному рівнянні не збігаються із порядком реакції, котрий може набувати не тільки додатних, але і від'ємних значень. Це стосується складних реакцій, котрі проходять у декілька стадій. Прикладом такої реакції може бути взаємодія водню з бромом, для якої експериментально доведено, що

$$v = \frac{k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{k_2 + C_{HBr} C_{Br_2}},$$

де k_1 та k_2 – константи швидкості окремих стадій складної реакції. Складність цього рівняння відображає багатоступінчатий механізм перебігу даної реакції.

Для складної реакції, механізм якої вивчений, тобто встановлено, через які елементарні стадії вона проходить, говорять про молекулярність кожної стадії.

Більшість елементарних хімічних процесів характеризуються молекулярністю один або два (відповідно моно- і бімолекулярні процеси). Рідше зустрічаються елементарні хімічні реакції, молекулярність яких дорівнює трьом. Молекулярність вищого порядку не зустрічається, оскільки одночасне зіткнення чотирьох частинок і більше майже неймовірне.

Швидкість хімічної реакції залежить від концентрації реагуючих речовин, температури і каталізатора.

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації Для вивчення впливу концентрації реагуючих речовин на швидкість хімічної реакції розглянемо односторонні реакції першого, другого та n -го порядків. До односторонніх реакцій відносять прості реакції, тобто ті, що відбуваються в одну стадію, а також ті з двосторонніх (чи обототних) реакцій, котрі не менше, ніж два порядки відрізняються одна від одної.

Для одержання залежностей константи швидкості певного порядку від концентрації і часу або концентрації від часу прирівнюють вирази миттєвої (істинної) швидкості з закону діючих мас. При виведенні та розв'язуванні отриманих таким чином диференціальних рівнянь використовують, крім раніше вживаних, і такі позначення: $[A]_0 = a = C_{A0}$ і $[B]_0 = b = C_{B0}$ – початкові концентрації вихідних речовин A і B відповідно; $[A] = (a-x) = C_A$ і $[B] = (b-x) = C_B$, де x – зміна концентрації речовини A в момент часу τ від початку реакції.

Кінетичні рівняння. Реакції нульового, першого, другого та n -го порядку

Реакції нульового порядку. Швидкість реакцій нульового порядку не

залежить від концентрації вихідної речовини:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k[A]_0.$$

Після розділення змінних інтегрування за часом у межах від $t=0$ до t та за концентрацією в межах від a до $a-x$ або за зміною концентрації від 0 до x одержимо такі кінетичні рівняння:

$$k_0 = \frac{x}{t} = \frac{[A]_0 - [A]}{t}, \quad x = k_0 t, \quad [A] = [A]_0 - k_0 t.$$

З отриманих рівнянь видно, що концентрація вихідної речовини у випадку реакції нульового порядку лінійно змінюється з часом.

Важливою кінетичною характеристикою хімічних реакцій є час перетворення на певну долю α (τ_α). Ступінь перетворення α визначається як відношення зміни концентрації реагента x до його початкової концентрації a . Для реакцій нульового порядку час τ_α пропорційний початковій концентрації вихідної речовини та її ступеня перетворення:

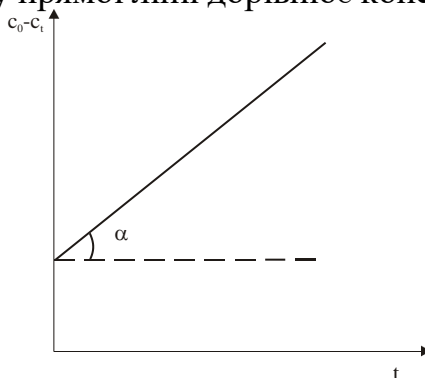
$$\tau_\alpha = \frac{\alpha \cdot a}{k_0} = \frac{\alpha [A]_0}{k_0}.$$

Розмірність константи швидкості реакцій нульового порядку співпадає з розмірністю швидкості:

$$[k_0] = [v] = [\text{молярність/час}] = [C \cdot t^{-1}]$$

Нульовий порядок зустрічається в гетерогенних і фотохімічних реакціях.

Константу швидкості можна знайти, користуючись графіком у координатах $c_0 - c_t$ від t . Тангенс кута нахилу прямої лінії дорівнює константі швидкості k_0 (рис).



Реакції першого порядку. До цих реакцій належать реакції ізомеризації, термічного розкладу речовин, радіоактивного розпаду та багато бімолекулярних реакцій за умови, що концентрація однієї із реагуючих речовин підтримується постійною. Для реакції типу $A \rightarrow C$ швидкість виражається рівнянням:

$$v = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x) \text{ або } -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A].$$

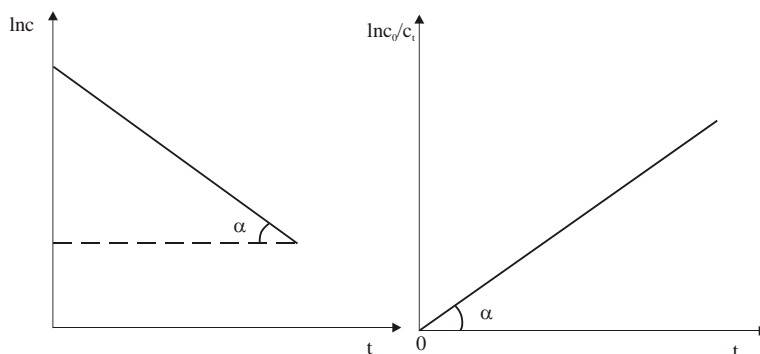
Після розділення змінних та інтегрування за часом у межах від $\tau = 0$ до τ та за концентрацією в межах від a до $a-x$ це рівняння набуває вигляду:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{a}{a-x},$$

з якого видно, що константа швидкості реакції першого порядку має розмірність, обернену часові:

$$[k_1] = [1/\text{час}] = [t^{-1}]$$

k_I визначається графічно, як $\operatorname{tg}\alpha$ (відношення протилежного катета до прилеглого)



Важливою кінетичною характеристикою хімічних реакцій є час перетворення на певну долю α – τ_α . Ступінь перетворення α визначається як відношення зміни концентрації реагента x до його початкової концентрації a . Для реакції першого порядку час перетворення на певну долю α визначається рівнянням:

$$\tau_\alpha = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{1}{1-\alpha}.$$

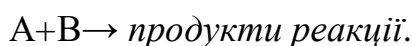
Дуже часто використовують поняття часу напівперетворення $\tau_{0,5}$, тобто часу, протягом якого концентрація вихідної речовини зменшується вдвічі:

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

Для реакцій першого порядку характерно те, що час перетворення на певну долю τ_α не залежить від початкової концентрації речовини, котра зазнає перетворення.

Реакції другого порядку. Прикладом такої реакції є омилення складного ефіру лугом.

Реакцію другого порядку представляють схемою:



При рівних початкових концентраціях вихідних речовин ($a=b$) швидкість реакції обчислюється за рівнянням:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{II}[A]^2 \quad \text{або} \quad \frac{dx}{d\tau} = k_{II}(a-x)^2,$$

звідки після розділення змінних та інтегрування, одержують:

$$k_{II} = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0[A]} \right),$$

$$k_{II} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)}.$$

Час досягнення перетворення на долю α для цього випадку визначається співвідношенням:

$$\tau_\alpha = \frac{\alpha}{k_{II} \cdot a \cdot (1-\alpha)}.$$

Час напівперетворення $\tau_{0,5}$ визначається за рівнянням:

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{k_{II} \cdot a}.$$

Таким чином, для реакцій другого порядку час перетворення на долю α обернено пропорційний початковій концентрації.

При $C_{A0} \neq C_{B0}$ ($a \neq b$) рівняння швидкості реакції другого порядку у диференціальній формі матиме вигляд:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_{II}(a-x)(b-x),$$

$$\text{або } -\frac{d[A]}{d\tau} = k_{II}[A][B].$$

і після розділення змінних та інтегрування:

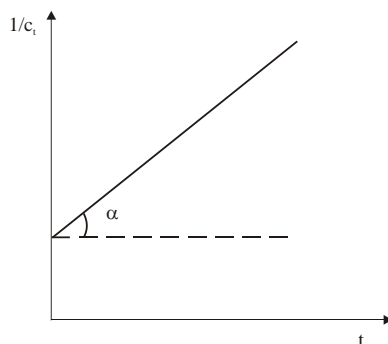
$$k_{II} = \frac{1}{\tau(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad \text{або} \quad k_{II} = \frac{1}{\tau([A]-[B])} \ln \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]}.$$

Періоди напівперетворення речовин А і В різні:

$$\tau_{0,5A} = \frac{\ln \frac{b}{2b-a}}{k(a-b)}, \quad \tau_{0,5B} = \frac{\ln \frac{2a-b}{a}}{k(a-b)}.$$

Розмірність константи швидкості другого порядку k виражається величиною, оберненою концентрації та часу, тобто $[\tau^{-1} \cdot C^{-1}]$.

k_{II} також можна визначити графічно, як $\operatorname{tg} \alpha$ (відношення протилежного катета до прилеглого).



Реакції n -го порядку. У випадку протікання реакції $nA \rightarrow B$ або коли є однаковими початкові концентрації декількох реагуючих речовин рівняння швидкості має такий вигляд:

$$v = -\frac{d(a-x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_n(a-x)^n.$$

Після розділення змінних та інтегрування одержуємо вираз для константи швидкості реакції n -го порядку:

$$k_n = \frac{1}{\tau \cdot (n-1)} \cdot \left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right).$$

Період напіврозпаду речовини А обернено пропорційний $n-1$ степеню початкової концентрації:

$$\tau_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n \cdot (n-1) \cdot a^{n-1}}.$$

Розмірність константи швидкості n -го порядку k_n обернено пропорційна часу та концентрації, піднесений до $n-1$ степеня.

Методи визначення порядку реакції

Визначення порядку реакції сприяє виявленню її механізму. Щоб визначити порядок за даною речовиною (окремий порядок), необхідно створити такі умови, щоб у процесі реакції змінювалась концентрація тільки однієї цієї речовини. Для цього концентрації всіх інших учасників реакції беруться у великому надлишку. Сума окремих порядків дає загальний порядок реакції.

Для визначення порядку реакції використовують дві групи методів: інтегральні та диференціальні.

Інтегральні методи:

1. Метод підстановки. Полягає в експериментальному визначенні концентрації речовини в різні моменти часу від початку реакції. За одержаними даними проводять розрахунок констант швидкостей, використовуючи рівняння першого порядку, другого та третього. Вияснюють, за яким рівнянням розрахунок дає кращі результати – практично постійну величину константи з невеликими відхиленнями, такого порядку і буде реакція.

2. Графічний метод. Експериментально вимірявши концентрації речовин у різні інтервали часу від початку реакції, будують графіки, які виражають залежність $\ln C$, $1/C$, $1/C^2$ від часу. Та із залежностей, яка відповідає порядку даної реакції, буде прямолінійною.

3. Визначення порядку реакції за періодом напівперетворення (метод Оствальда-Нойеса). Для реакції першого порядку час напіврозпаду не залежить від початкової концентрації реагуючої речовини, для реакції другого порядку – обернено пропорційний початковій концентрації, для реакції третього порядку – обернено пропорційний квадрату початкової концентрації. Для визначення порядку реакції необхідно експериментально визначити час піврозпаду для декількох початкових концентрацій та встановити, яка залежність існує між ними.

$$n = \frac{\ln\left(\frac{t'_{0,5}}{t''_{0,5}}\right)}{\ln\left(\frac{C''_0}{C'_0}\right)} + 1,$$

де $t'_{0,5}$ - час піврозпаду при початковій концентрації C'_0 ; $t''_{0,5}$ - час піврозпаду при початковій концентрації C''_0 .

Диференціальний метод визначення порядку реакції має назву методу Вант-Гоффа. Він базується на дослідженні логарифмічної форми рівняння $v = kC^n$: $\ln v = \ln k + n \ln C$

Порядок реакції можна визначити при аналізі початкових швидкостей реакції, які відповідають початковим концентраціям реагенту C_0 (наявні початкові ділянки серії кінетичних кривих, рис.1, а). В цьому випадку залежність у координатах $\ln v - \ln C_0$ повинна мати вигляд прямої лінії з тангенсом кута нахилу, який чисельно відповідає порядку реакції (рис.2, б).

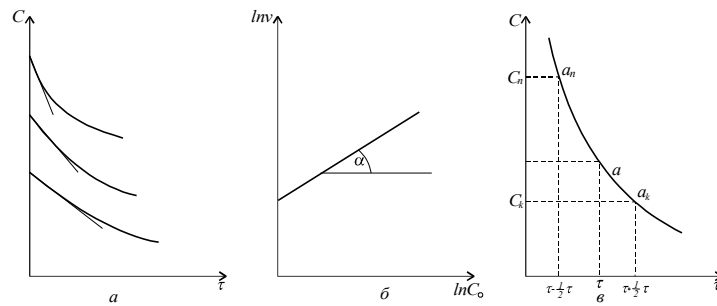


Рис. 2. Кінетичні криві для визначення порядку реакції методом Вант-Гоффа: а) визначення початкових швидкостей реакції; б) визначення порядку реакції; в) метод кінцевих різниць

Порядок реакції можна оцінити за значенням початкових швидкостей, які відповідають двом різним початковим концентраціям:

$$n = \frac{\ln \frac{v_1}{v_2}}{\ln \frac{C_{0(1)}}{C_{0(2)}}}$$

Порядок реакції цим способом може бути визначений при наявності однієї кінетичної кривої типу, зображеної на рис.1, в. При цьому слід пам'ятати, що швидкість реакції безперервно змінюється і в кожен момент часу τ_1 швидкість реакції дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної в точці, котра відповідає вибраному відрізку часу (наприклад, для часу τ знаходимо тангенс кута нахилу дотичної, що проходить через точку а). Точна побудова дотичної до певної точки кривої - досить важкий та складний процес. Щоб уникнути його, користуються так званим методом кінцевих різниць, згідно з яким $v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$. При визначенні цієї величини для будь-якого моменту часу τ потрібно вибрати на осі часу точки $\tau - 1/2\tau$ і $\tau + 1/2\tau$ та провести прямі паралельно осі ординат, які перетнуть криву в точках a_n і a_k , що відповідають значенням концентрацій C_n і C_k . Далі знаходять наближене значення швидкості реакції v_1 в момент часу τ :

$$v = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau} = -\frac{C_k - C_n}{(\tau + 1/2\tau) - (\tau - 1/2\tau)} = \frac{(C_n - C_k)}{\tau},$$

де концентрація, котра відповідає τ , дорівнює C_1 . Тим же способом знаходять значення v_2, v_3 , котрі відповідають концентраціям C_2, C_3 і т.д. Для визначення n необхідно розв'язати одержаний ряд рівнянь:

$$\ln v_1 = \ln k + n \ln C_1;$$

$$\ln v_2 = \ln k + n \ln C_2;$$

$$\ln v_3 = \ln k + n \ln C_3.$$

Вплив температури на швидкість реакції. Правило Вант-Гоффа. Швидкість хімічних реакцій з підвищенням температури різко зростає. Ця залежність для гомогенної реакції приблизно описується емпіричним **правилом Вант-Гоффа**: при збільшенні температури на кожні 10°C швидкість хімічних реакцій зростає у два-чотири рази, тобто:

$$\frac{\vartheta_{T_2}}{\vartheta_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

де γ температурний коефіцієнт швидкості ($\gamma=2-4$ рази). Правило Вант-Гоффа є наближеним і застосовується лише в обмеженому інтервалі температур. Більш точно залежність швидкості реакції від температури описується рівнянням Арреніуса:

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

де k – константа швидкості реакції; T – термодинамічна температура, К; R – універсальна газова стала; E_a – енергія активації, А – передекспоненційний множник, що не залежить від температури, а визначається тільки природою реакції.

Енергія активації. Рівняння Арреніуса. Зв'язок між теплотою реакції і енергією активації

Для з'ясування фізичного змісту енергії активації розглянемо діаграму енергетичного профілю екзотермічної реакції.

На рис. 3 вісь абсцис називають координатою реакції. Положення на цій координаті реакції означає ступінь розвитку процесу взаємодії від початкового стану до продуктів реакції. По осі ординат відкладено енергію системи. Рівень енергії I відповідає середній енергії вихідних речовин А+В, рівень енергії II – середній енергії продуктів реакції АВ. Звичайно середня енергія молекул вихідних речовин і продуктів реакції значно нижча за енергію активації прямої і зворотної реакції:

$$E_{\text{ср.вих}} \ll E_a^{\text{пр}} \quad \text{і} \quad E_{\text{ср.прод}} \ll E_a^{\text{звор}}$$

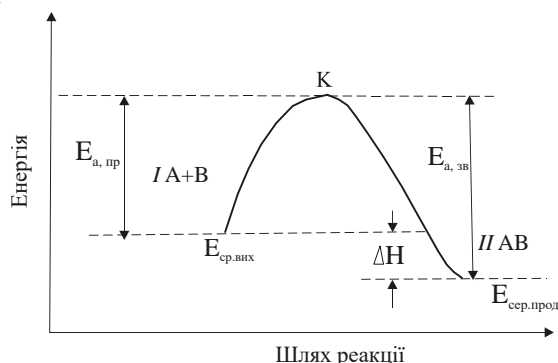


Рис. 3. Енергетична діаграма реакції $A+B=AB$

Оскільки з усіх молекул тільки невелика частка їх має енергію більшу за енергію активації, то лише ця частка молекул і спроможна вступати в реакцію. Завдяки наявності невеликої кінетичної енергії ці молекули стикаються, долають енергетичний бар'єр, взаємодіють і утворюють продукти реакції. Енергія молекул підвищується до енергії активації як за рахунок тієї енергії, що виділяється під час реакції, так і завдяки одержанню енергії із зовнішнього середовища. Наприклад, за рахунок нагрівання або поглинання енергії випромінювання.

Таким чином, у процесі реакції при взаємодії реагентів А і В енергія системи спочатку підвищується до рівня енергетичного бар'єру, що відповідає точці К і має значення E_a , а потім зменшується до рівня II (рис.1).

Енергією активації реакції, згідно з теорією активних зіткнень, називається мінімальна надлишкова енергія порівняно із середньою енергією вихідних речовин (у розрахунку на 1 моль), яку повинні мати реагуючі частинки, щоб

зіткнення між ними привели до взаємодії.

Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин.

Різниця енергії активації зворотної $E_a^{\text{звор}}$ та прямої $E_a^{\text{пр}}$ реакцій дорівнює тепловому ефекту реакції: $\Delta H = E_a^{\text{звор}} - E_a^{\text{пр}}$

Якщо $\Delta H < 0$ така реакція називається **екзотермічною** і в результаті цієї реакції виділяється теплота.

При $\Delta H > 0$ тепло поглинається, а реакція називається **ендотермічною**.

Оскільки енергія активації – це енергетичний бар'єр між реагентами та продуктами реакції, то, очевидно, тепловий ефект реакції дорівнюватиме різниці енергій активації продуктів реакції і реагентів.

3. Енергію активації не можна виміряти безпосередньо, наприклад, калориметричним методом, оскільки в активному стані молекула існує доли секунди. Для визначення енергії активації використовують рівняння Арреніуса, про логарифмувавши його одержимо:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

На рис. 4 ця залежність наведена у графічному вигляді. Тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис рівний $\operatorname{tg}\varphi = \frac{E}{R}$, а $E = R \operatorname{tg}\varphi$.

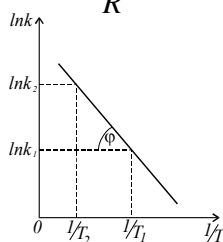


Рис. 4. Графічне визначення енергії активації

При аналітичному методі розрахунку E_a використовують рівняння:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

тобто проводять розрахунок за константами швидкості при двох температурах.

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_1}{k_2},$$

температурний інтервал не повинний перевищувати 50 °С.

Каталіз. Залежність швидкості реакції від каталізатора

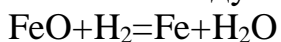
Зміна швидкості хімічної реакції під впливом каталізатора називається каталізом. Каталізаторами називають речовини, які беруть участь у процесі, змінюють швидкість реакції, але залишаються незмінними кількісно та хімічним складом.

Каталізаторами можуть бути речовини в стані атомів, молекул, іонів або поверхні розділу фаз, які взаємодіють з вихідними хімічними сполуками, різко змінюють швидкість реакції і виділяються на наступних стадіях в хімічно-незміненому вигляді.

У присутності каталізатора зменшується енергія активації, тому що змінюється механізм реакції, і вона протікає іншим шляхом, енергетично більш вигідним. Цим і пояснюється збільшення швидкості реакції під впливом каталізатора.

Розрізняють позитивний каталіз (забезпечує прискорення хімічної реакції), та негативний каталіз (забезпечує гальмування хімічної реакції, інгібування).

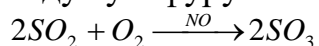
Якщо каталізатором є один з реагентів хімічної реакції, то такі реакції називають автокаталітичними. Типовий приклад автокаталітичних реакцій – відновлення оксиду заліза воднем:



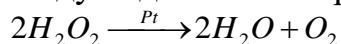
Процес відновлення каталізується залізом, яке є продуктом реакції.

Усі види каталізу можна поділити на гомогенний, гетерогенний та ферментативний.

Гомогенний каталіз – це такий вид каталітичних реакцій, у яких каталізатор та всі учасники реакції складають одну фазу. Приклад – окиснення діоксиду сульфуру киснем за наявності оксиду нітрогену (каталізатору):



Гетерогенний каталіз характеризується тим, що реагуючі речовини та каталізатор перебувають у різних фазах, а безпосередньо каталітична реакція проходить на межі розділу фаз. Приклад – реакція розкладання рідинного перексиду водню на поверхні твердого каталізатора (платини):



Ферментативний каталіз. Цей вид каталітичних реакцій ще називають мікрогетерогенним каталізом. У ролі каталізатора виступають речовини білкової природи, які мають молекули великих розмірів та складної будови. Більшість біологічних процесів, які відбуваються в організмах тварин та рослин, є каталітичними. Швидкості таких реакцій регулюються речовинами каталізаторами – ферментами.

Узагальнення наукового та виробничого досвіду в галузі каталітичних реакцій дозволяє відзначити характерні особливості каталітичних реакцій.

1) Каталізатор не впливає на стан термодинамічної рівноваги, а лише змінює швидкість досягнення рівноважного стану. Він не може викликати реакцію, яка буде проходити у напрямку зростання енергії Гіббса або енергії Гельмгольца.

2) Дія каталізатора вибіркова. Для конкретних взаємодіючих речовин він лише посилює певні реакції.

3) Для суттєвого каталітичного ефекту необхідні, як правило, знехтувано невеликі дози каталізатора.

4) Швидкість гомогенної каталітичної реакції у більшості випадків прямо пропорційна концентрації каталізатора.

5) Дія каталізатора залежить від його фізичного стану (густини, поверхні) та від наявності сторонніх речовин.

Речовини, які посилюють дію каталізатора, називаються **проторами**. Наприклад, реакція синтезу аміаку на металевому каталізаторі може прискорюватися діоксином калію.

Речовини, які знижують ефективність дії каталізатора, називають **каталітичною отрутою**. Як правило, це сполуки сірки, фосфору, свинцю та миш'яку, а також ртуть, оксид вуглецю та вільні галогени.

Закономірності каталізу

Всі каталітичні реакції – самовільні процеси, тобто протікають в напрямку зменшення енергії Гіббса системи. Каталізатор не зміщує положення рівноваги хімічної реакції, якщо не враховувати його впливу на коефіцієнти активності

реагуючих речовин в розчинах (або коефіцієнти леткості у випадку реакцій в газовій фазі при високих тисках). Поблизу рівноваги один і той же каталізатор прискорює пряму і зворотню реакції в одноковій мірі, далі від рівноваги цього може і не бути. Із декількох можливих реакцій каталізатор прискорює необов'язково термодинамічно більш вигідну, тобто ту, для якої зменшення енергії Гібса максимальне. Наприклад, в присутності $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ пропілен окиснюється частково до акролеїну, в присутності Co_3O_4 відбувається повне окиснення (до CO_2 і H_2O). Мірою селективності (вибірковості дії) каталізатора є відношення швидкості V_i реакції, яка веде до накопичення і-го продукту до сумарної швидкості перетворення речовин в усіх можливих реакціях, тобто $V_i / \sum V_i$. Розрахунок швидкості каталітичної реакції можливий на основі ряду модеей і наближень відносно її механізму і режиму протікання. Це ми розглянемо пізніше.

Енергія активації каталітичної реакції значно менша, ніж для тої чи іншої реакції без каталізатора.

Розрізняють два механізми каталізу: двостадійний і одностадійний.

Двостадійний механізм може здійснюватися за схемою:

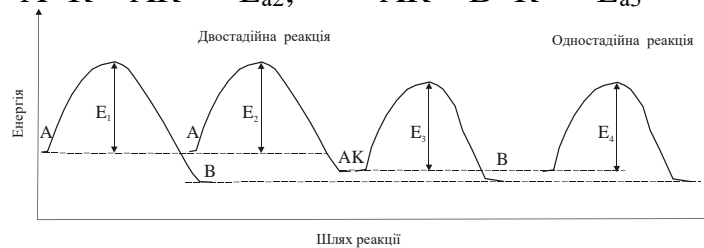
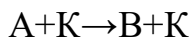


Рис. 5. Енергетична діаграма двостадійного та одностадійного каталізу.

Одностадійні процеси каталізу (їх називають також асоціативними) протікають за схемою:



В цьому випадку (крива 2) каталізатор не утворює стійких проміжних сполук з реагентами, але входить до активованого комплексу $\text{AK}^{\#}$. Реакція протікає з доланням одного потенціального бар'єру, який розділяє початковий і кінцевий стан системи, як і некаталітична реакція, але із зниженим значенням енергії активації (E_4).

Велика швидкість каталітичної реакції може бути зумовлена не тільки зниженням енергії активації через протікання реакції за новим механізмом, але і здійсненням під дією каталізатора ланцюгового механізму реакції. Наприклад, каталітична дія пари води на газофазне окиснення CO пояснюється утворенням реакційних ланцюгів з участю активних частинок $\text{H}\cdot$ і $\text{OH}\cdot$. В гетерогенно-гомогенному каталізі на поверхні утворюються активні частинки (наприклад, вільні радикали HO_2 і RO_2 при окисненні вуглеводнів RH), які потім в газовій фазі продовжують ланцюг.

Каталітичні і ланцюгові реакції зближують також явище кінетичного спряження. Якщо перетворення каталізатора при взаємодії з реагентами спряжені із самою каталітичною реакцією (тобто мають спільну проміжну речовину або активований комплекс), стає можливим утворення

понадрівноважних концентрацій активних центрів на поверхні каталізатора і інші ефекти, типові для ланцюгових процесів.

Лекція 5. Хімічна рівновага.

1. Хімічна рівновага в гомогенних системах.
2. Виведення виразу для константи рівноваги. Константа рівноваги.
3. Рівняння Вант-Гоффа.
4. Залежність константи рівноваги від температури.

Хімічна рівновага в гомогенних системах. Нехай реакція $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ відбувається при постійному тиску і постійній температурі і в момент приготування реакційної суміші є всі реагуючі речовини (вихідні і продукти). Початкові кількості речовини для реагентів рівні $n_{0,1}, n_{0,2}, n_{0,3}, n_{0,4}$, в момент часу t стають рівними n_1, n_2, n_3, n_4 . При протіканні реакції зліва направо кількості вихідних речовин будуть зменшуватися, а кількості продуктів реакції – збільшуватися. Зміна кількостей реагуючих речовин в процесі реакції $\Delta n_1 = n_1 - n_{0,1}, \Delta n_2 = n_2 - n_{0,2}, \Delta n_3 = n_3 - n_{0,3}, \Delta n_4 = n_4 - n_{0,4}$ зв'язані між собою співвідношенням

$$-\frac{\Delta n_1}{\nu_1} = -\frac{\Delta n_2}{\nu_2} = \frac{\Delta n_3}{\nu_3} = \frac{\Delta n_4}{\nu_4} = \chi.$$

$$\text{Звідси } n_1 = n_{0,1} - \nu_1 \chi; n_2 = n_{0,2} - \nu_2 \chi; n_3 = n_{0,3} + \nu_3 \chi; n_4 = n_{0,4} + \nu_4 \chi. \quad (\text{А})$$

Співвідношення $\pm \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \chi$ називається хімічною змінною (числом пробігів

реакції, ступінь просування). Хімічна зміна дорівнює нулю, коли реакція ще не протікала, тобто в момент змішування реагентів, і дорівнює одиниці, коли ν_1 і ν_2 моль вихідних речовин перетворилося в ν_3 і ν_4 моль продуктів реакції. Отже, в межах одного пробігу реакції хімічна змінна може приймати значення від 0 до 1. Наприклад, якщо при синтезі аміаку $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ за деякий проміжок часу прореагує 3 моль водню і 1 моль азоту, то $\chi = 1$ (один пробіг реакції), якщо ж прореагує 1,5 моль водню ($1,5\nu_{H_2}$) і 0,5 моль азоту ($0,5\nu_{N_2}$), то $\chi = 0,5$. Диференціювання співвідношень (А) дає:

$$dn_1 = -\nu_1 d\chi; dn_2 = -\nu_2 d\chi; dn_3 = \nu_3 d\chi; dn_4 = \nu_4 d\chi$$

$$\text{або в загальному виді } dn_i = \pm \nu_i d\chi. \quad (\text{Б})$$

$$(dG)_{P,T} = \sum_1^k (\mu_i^0 + RT \ln \tilde{P}_i) dn_i = \sum_1^k \mu_i dn_i$$

$$(dG)_{P,T} = \sum \mu_i dn_i = \left(\sum \mu_i \nu_i \right) d\chi = 0. \text{ При рівновазі.}$$

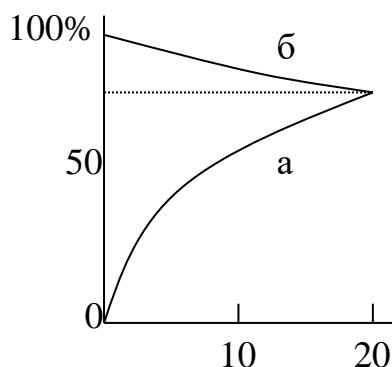
Оскільки хімічна реакція протікала, то $d\chi \neq 0$. Тоді

$$\sum \mu_i \nu_i = 0.$$

В виразах сум $\left(\sum \mu_i \nu_i \right) d\chi$ і $\sum \mu_i \nu_i$ доданки для вихідних речовин повинні бути взяті зі знаком “-”, а для продуктів реакції – зі знаком “+”.

Нехай реакція відбувається між газоподібними речовинами A_1, A_2, A_3, A_4 оборотно $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$.

Хімічна реакція протікає самовільно до тих пір, поки не настане хімічна рівновага. Хімічна рівновага є динамічною, швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної.



Зміна концентрації реагентів при синтезі (а) і термічній дисоціації (б) HCl в часі при 716 К і $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Стан хімічної рівноваги визначається двома ознаками:

- 1) якщо система знаходиться в стані рівноваги, то склад її з бігом часу при постійних зовнішніх умовах не змінюється;
- 2) якщо система, що знаходиться в рівновазі, буде виведена з цього стану внаслідок зовнішніх впливів, то з припиненням їх дії вона повертається до попереднього стану.

Постійність складу системи, в якому реакція протікає дуже повільно, може бути тільки уявною, і тому не можна робити висновок про те, що система знаходиться в стані хімічної рівноваги. Прикладом може служити повільна реакція між воднем і киснем при низьких температурах. Будь-яка суміш водню, кисню і водяної пари при низьких температурах залишається незмінною протягом дуже великого проміжку часу, але достатньо певного впливу ззовні (наприклад, введення в систему каталізатора платинової черні), щоб газів прореагували між собою. При припиненні зовнішнього впливу розглядувана система вже не повернеться в початковий стан, бо вона не знаходилася до цього в стані стійкої рівноваги.

Виведення виразу для константи рівноваги. Константа рівноваги

При встановленні хімічної рівноваги згідно з рівняннями

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{P}_i \quad (dG)_{p,T} = \sum \mu_i dn_i = \left(\sum \mu_i \nu_i \right) d\chi \quad \text{і}$$

$$\sum \mu_i \nu_i = 0 \quad (dG)_{p,T} = \sum \mu_i \nu_i = \sum \left(\mu_i^0 + RT \ln \tilde{P}_i \right) \nu_i = 0.$$

\tilde{P}_i – відносний парціальний тиск (приведений рівноважний парціальний тиск) і-тої індивідуальної речовини в системі в момент встановлення рівноваги. Звідси

$$-\frac{\sum \mu_i^0 \nu_i}{RT} = \sum \ln \tilde{P}_i^{\nu_i}.$$

У виразі суми доданки для вихідних речовин повинні бути взяті зі знаком “-”, а для продуктів реакції – зі знаком “+”. В результаті потенціювання цього рівняння:

$$e^{-\frac{\sum \mu_i^0 \nu_i}{RT}} = \frac{\tilde{P}_3^{\nu_3} \tilde{P}_4^{\nu_4}}{\tilde{P}_2^{\nu_2} \tilde{P}_1^{\nu_1}}.$$

μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал (залежить тільки від природи і-тої індивідуальної речовини і температури). Отже, ліва частина при $T=const$ є сталою величиною і називається стандартною константою рівноваги реакції K^0 :

$$e^{-\sum \mu_i^0 \nu_i / RT} = K^0 \text{ – безрозмірна величина.}$$

Якщо всі складники підкоряються законам ідеальних газів, то

$$K^0 = \frac{\tilde{P}_3^{\nu_3} \tilde{P}_4^{\nu_4}}{\tilde{P}_1^{\nu_1} \tilde{P}_2^{\nu_2}} \quad (\text{I}). \text{ Це рівняння – закон діючих мас.}$$

Для реальних систем, коли силами взаємодії не можна знехтувати, добуток рівноважних парціальних тисків $\tilde{P}_3^{\nu_3} \tilde{P}_4^{\nu_4} / \tilde{P}_1^{\nu_1} \tilde{P}_2^{\nu_2}$, що позначається $D(\tilde{P}_i)^{\nu_i}$, буде змінюватися із збільшенням загального тиску, тобто вже не буде рівним стандартній константі рівноваги реакції.

Останнє рівняння можна використовувати тільки для розрахунку хімічної рівноваги в реальних газоподібних системах при невисоких тисках.

Якщо будемо виходити з рівняння

$$\sum \mu_i \nu_i = \sum (\mu_i^0 + RT \ln x_i) \nu_i = 0,$$

то можна одержати

$$K_x = \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}}, \quad x \text{ – молярна доля (частка), } \mu_i^0 \text{ – залежить від температури і}$$

тиску.

$$\text{Тому } K_x = f(T, P).$$

Закон діючих мас був виведений вперше з кінетичних уявлень Гульдбергом і Вааге (1876), а термодинамічний вивід його був даний Вант-Гоффом (1885).

Інші види констант рівноваги для газоподібних реакцій

$$K_p = \frac{P_3^{\nu_3} P_4^{\nu_4}}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2}} \quad \text{і} \quad K_C = \frac{C_3^{\nu_3} C_4^{\nu_4}}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2}}. \quad P_i \text{ – рівноважний парціальний тиск; } C_i \text{ –}$$

концентрація і-того реагента в момент рівноваги, моль/л.

$$K_p = [\text{тиск}]^{\Delta \nu}; \quad K_C = [\text{молярність}]^{\Delta \nu},$$

де $\Delta \nu = (\nu_3 + \nu_4) - (\nu_1 + \nu_2)$ – алгебраїчна сума стехіометричних коефіцієнтів.

Всі чотири записи закону діючих мас можуть бути використані при розрахунку складу рівноважної суміші, але тільки одна з них K^0 обчислюється за відповідними значеннями ΔG^0 або ΔH^0 і ΔS^0 .

$$K_x = K^0 (\tilde{P})^{-\Delta \nu}; \quad K_p = K^0 (P^0)^{\Delta \nu}; \quad K_C = K^0 \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{-\Delta \nu}$$

$$\tilde{P}_i = x_i \tilde{P}; \quad \tilde{P}_i = P_i / P^0 \quad \text{і} \quad \tilde{P}_i = \frac{C_i RT}{P^0}.$$

Рівняння Вант-Гоффа

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4.$$

В момент приготування реакційної суміші є всі реагенти (вихідні і продукти).

Позначимо рівноважні відносні парціальні тиски реагентів в момент змішування через \tilde{P}'_1 , \tilde{P}'_2 , \tilde{P}'_3 і \tilde{P}'_4 . Якщо реакція здійснила один пробіг ($\chi = 1$) при P і T постійних, то

$$(\Delta G)_{p,T} = \sum \mu_i \nu_i = \sum (\mu_i^0 + RT \ln \tilde{P}_i) \nu_i$$

$$(\Delta G)_{p,T} = \sum \mu_i^0 \nu_i + RT \sum \ln \tilde{P}_i^{\nu_i}$$

Оскільки $\sum \mu_i^0 \nu_i = -RT \ln K^0$, то $(\Delta G)_{p,T} = -\ln K^0 + RT \ln \frac{\tilde{P}_3^{\nu_3} \tilde{P}_4^{\nu_4}}{\tilde{P}_1^{\nu_1} \tilde{P}_2^{\nu_2}}$.

Рівняння ізотерми реакції дає можливість розрахувати $(\Delta G)_{p,T}$, якщо будуть відомі відносні парціальні тиски реагуючих речовин в момент їх змішування (рівноважні) і константа рівноваги.

Для того, щоб реакція протікала самовільно зліва направо ΔG повинна бути менше нуля, а це можливо, коли $K^0 > \frac{\tilde{P}_3^{\nu_3} \tilde{P}_4^{\nu_4}}{\tilde{P}_1^{\nu_1} \tilde{P}_2^{\nu_2}}$.

Питання про можливість самовільного протікання процесу вирішується на основі знання складу реакційної суміші в момент змішування і K^0 .

$(\Delta G_r)_{p,T}$ – міра хімічної спорідненості взаємодіючих речовин.

Якщо всі речовини вступають в реакцію з відносними парціальними тисками, що дорівнюють одиниці (всі речовини вступають в реакцію в своїх стандартних станах), то рівняння ізотерми переписеться у вигляді

$(\Delta G_r^0)_{(T)} = -RT \ln K^0$ – це рівняння нормальної спорідненості (або стандартної спорідненості)

$\Delta G = -RT \ln K^0 + RT \ln \tilde{p}_i^{\nu_i}$ – рівняння ізотерми хімічної реакції.

$\tilde{p}_i^{\nu_i}$ – рівноважні приведені парціальні тиски компонентів.

$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln p_i^{\nu_i}$ – рівняння ізотерми хімічної реакції.

$p_i^{\nu_i}$ – рівноважні парціальні тиски компонентів.

$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln c_i^{\nu_i}$ – рівняння ізотерми хімічної реакції.

$c_i^{\nu_i}$ – рівноважні концентрації компонентів.

Воно пов'язує зміну ΔG при хімічній реакції із властивостями або складом вихідної реакційної суміші.

Продиференціюємо рівняння ізотерми хімічної реакції.

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln p_i^{\nu_i}$$

за температурою, враховуючи, що всі величини $P_1, P_2, \dots, P_1', P_2' \dots$ – парціальні нерівноважні тиски компонентів, що не залежать від температури.

Тоді: $\left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p = -R \ln K_p + R \ln p_i^{\nu_i} - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$

Підставимо значення ΔG і $\left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p$ з рівняння ізотерми і про диференційованого рівняння в рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$dG = -SdT + Vdp,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p,$$

$$-RT \ln K_p + RT \ln \tilde{p}_i^{\nu_i} = \Delta H - RT \ln K_p + R \ln \tilde{p}_i^{\nu_i} - RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

Після скорочень подібних членів одержимо співвідношення: $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$,

що встановлює зв'язок між зміною константи рівноваги, температурою і тепловим ефектом реакції, що проходить при постійному тиску.

Таке співвідношення називають **рівнянням ізобари хімічної реакції**. Для процесів, що проходять при постійному об'ємі, можна одержати **рівняння ізохори хімічної реакції**:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

Останні рівняння в диференційній формі виражають зміну константи рівноваги з зміною температури і називаються рівняннями **Вант-Гоффа**. Згідно цим рівнянням вплив температури на константу рівноваги визначається знаком ΔH (чи ΔU): якщо $\Delta H < 0$ (реакція екзотермічна), підвищення температури зменшує величину K_p , якщо $\Delta H > 0$ (реакція ендотермічна), підвищення температури приводить до збільшення K_p , тобто зміщує рівновагу вправо.

Залежність константи рівноваги від температури. Для розрахунку рівноважних виходів при різних температурах потрібно встановити залежність K_p (K_c) від температури. З цією метою в рівнянні ізотерми чи ізохори хімічної реакції потрібно розділити змінні:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT.$$

і про інтегрувавши дві частини одержаного рівняння, знайдемо, що

$$\ln K_p = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT + \text{const}.$$

а) В першому приближенні для невеликого інтервалу температур, коли можна прийняти $\Delta H_T = \text{const} = \Delta H_{298}$, одержимо вираз:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{298}}{RT} + \text{const}.$$

Графічно така залежність зображається прямою, тангенс кута нахилу якої до осі абсцис рівний $-\Delta H/R$ (рис. 6), а відрізок, який відсікається цією прямою на осі ординат рівний постійній інтегрування.

В таких графічних розрахунках тангенс кута розраховують із співвідношення катетів, взятих в певних одиницях вимірювання (протилежного до прилеглого), а не за кутом нахилу на графіку.

б) В рамках невеликого інтервалу температур T_1-T можна одержати після інтегрування цього рівняння в певних межах вираз:

$$\ln K_{p,T} = \ln K_{p,T_1} + \frac{\Delta H}{R} \frac{\Delta T}{T_1 T},$$

де $\Delta T = T - T_1$. Помноживши ліву і праву частини рівняння на $-RT$, знайдемо залежність стандартної вільної реакції від температури:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta G^\circ_{T_1} + \Delta T_{T_1}.$$

Тут ΔT_{T_1} – деяка поправка до $\Delta G^\circ_{T_1}$, що залежить від температури, рівна в даному випадку:

$$\Delta_{T_1}^T = -\frac{\Delta H \Delta T}{T_1}$$

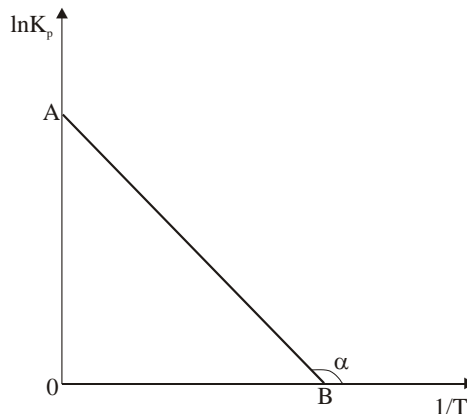


Рис. 6. Залежність $\ln K_p$ від $1/T$.

Лекція 6. Фізична хімія розчинів.

1. Загальна характеристика розчинів. Способи вираження концентрацій.
2. Парціальні мольні величини і їх значення для розчинів.
3. Ідеальні, гранично – розбавлені та реальні розчини.
4. Властивості розчинів.

Загальна характеристика розчинів. Способи вираження концентрацій. *Розчином* називають гомогенну систему, яка складається не менше ніж з двох компонентів: розчинника і розчиненої речовини. За агрегатним станом розчини поділяють на газоподібні (суміш газів), рідкі і тверді.

Одними з основних параметрів, які визначають стан розчину, є концентрації, тобто відносний вміст компонентів в розчині. Оскільки вміст компонента в розчині можна виразити в різних одиницях, то і склад розчину можна представити різними способами. У фізичній хімії найбільш вживані є такі способи вираження складу розчинів:

Мольна частка N – визначає частку моль одного з компонентів розчину від загального числа моль всіх компонентів розчину.

$$N_1 = \frac{v_1}{v_1 + v_2 + v_3 + \dots}$$

Молярність (молярна концентрація) C_M – визначає кількість розчиненої речовини (моль) в 1л (1000 см³) розчину.

$$C_M = \frac{v_{p.p.}}{V_{p-ну}} = \frac{m_{p.p.}}{M_{p.p.} \cdot V_{p-ну}}$$

Моляльність (моляльна концентрація), C_m – визначає кількість розчиненої речовини на 1 кг розчинника.

$$C_m = \frac{v_{p.p.}}{m_{p-ка}} \cdot 1000 = \frac{m_{p.p.}}{M_{p.p.} \cdot m_{p-ка}} \cdot 1000.$$

Здатність речовин розчиняється одна в одній характеризується **розчинністю**. Кількісно розчинність визначають вмістом речовини (концентрацією) у насиченому розчині. Найчастіше розчинність визначають кількістю грамів речовини на 100г розчинника.

Будь-яка екстенсивна властивість розчину (об'єм, внутрішня енергія, теплоємність) залежать від його складу. Зміна якої-небудь властивості залежить від кількості речовини, що додається у розчин. За зміною загальної властивості розчину можна визначити вплив доданої речовини на цю властивість у розчині заданого складу. Кількість речовини, що додається, повинна бути такою, щоб склад розчину не змінювався. Це можна здійснити, додаючи 1 моль речовини до нескінченно великої кількості розчину або додаючи нескінченно малу кількість речовини до визначеної кількості розчину, а потім перерахувати отриману зміну властивості на 1 моль речовини.

Парціальні мольні величини і їх значення для розчинів. Зміна екстенсивної властивості розчину постійного складу при введенні в нього 1 моль компонента при сталих температурі і тиску називається парціальною мольною величиною цього компонента \bar{Z}_i :

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

Загальне значення властивості Z виражається сумою внесків усіх компонентів:

$$Z = \sum_i n_i \bar{Z}_i$$

Парціальна мольна енергія Гіббса називається хімічним потенціалом

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

Парціальні мольні величини компонентів при постійних тиску та температурі зв'язані рівнянням **Гіббса-Дюгема**:

$$\sum_i n_i d\bar{Z}_i = 0$$

Ідеальні, гранично – розбавлені та реальні розчини. *Ідеальними* є розчини, які отримують при змішуванні компонентів, що знаходяться в однакових агрегатних станах, та при такому утворенні розчину не виділяється тепло, не змінюється об'єм, а ентропія змішування є такою ж як і при змішуванні газів.

$$\Delta H_{зм.} = 0, \Delta V_{зм.} = 0, \Delta S_{зм.} = \Delta S_{зм. \text{ ід. газу}} = -nRT \sum \chi_i \ln \chi_i,$$

Ідеальні розчини підпорядковуються **закону Рауля**.

$$p_i = p_i^0 \chi_i,$$

p_i – тиск пари компонента над розчином

p_i^0 - тиск насиченої пари над чистим рідким компонентом

χ_i – мольна частка компонента в розчині.

Гранично-розбавленими називають розчини, в яких концентрація розчиненої речовини є дуже малою ($c \rightarrow 0$ або $\chi \rightarrow 0$); розчинник підкоряється закону Рауля, а розчинена речовина **закону Генрі**:

$$p_i = k \chi_i, k \neq p_i^0,$$

k – константа Генрі.

Реальні розчини – це такі, в яких ні розчинник, ні розчинена речовина не підкоряються закону Рауля.

Серед реальних розчинів виділяють **атермальні і регулярні** розчини. **Атермальні** – реальні розчини, теплота утворення яких дорівнює нулю. Це характерно для ідеальних розчинів, в зв'язку з чим їх можна розглядати як ідеальні за своїми енергетичними властивостями, але вони складаються з компонентів, які володіють значною відмінністю в величинах молекул і відповідно значною відмінністю в молекулярних об'ємах. Близькі до атермальних є розчини високомолекулярних речовин в звичайних низькомолекулярних розчинниках. В цих розчинах молекули розчинених речовин в сотні і тисячі разів більші молекул розчинника. $\Delta H_{зм}=0$. **Регулярні** – реальні розчини, у яких при змішуванні компонентів, взятих в однаковому агрегатному стані, зміна ентальпії і об'єму не дорівнюють нулю, але зміна ентропії така ж, як при змішуванні ідеальних газів. Приклади: неполярні, неасоційовані речовини (C_6H_6 і C_6H_{12} ; C_6H_{12} і CCl_4 ; C_6H_6 і CCl_4 і т.п.). Невеликі відмінності в енергіях взаємодії однорідних і неоднорідних молекул не викликають помітного збільшення числа однорідних (або різнорідних) молекулярних пар в порівнянні з середнім статистичним:

$$\Delta S_{зм.} = \Delta S_{зм.ід.газу}, \Delta H_{зм.} \neq 0, \Delta V_{зм.} \neq 0.$$

Ідеальні розчини отримують, коли енергія взаємодії молекул окремих компонентів між собою і енергія взаємодії різнорідних молекул є однаковою. Близькими до ідеальних є розчини ізомерів органічних сполук і розчини представників одного гомологічного ряду.

Властивості розчинів. Властивості розчинів неелектролітів у багатьох випадках не залежать від природи розчиненої речовини, а лише від кількості частинок розчиненої речовини. Такі властивості називають колігативними. До них відносять: зміну тиску пари розчиненої речовини і розчинника над розчином порівняно з чистим рідким розчинником, зменшення температури кристалізації розчину порівняно з чистим розчинником, підвищення температури кипіння розчину, розчинність твердих речовин або газів в рідких розчинниках, осмотичний тиск, розподіл розчиненої речовини між двома розчинниками.

Залежність зниження тиску пари розчинів від їхньої концентрації виражається **першим законом Рауля (1887): відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини:**

$$\frac{p^{\circ} A - p_A}{p^{\circ} A} = x_B$$

де P°_A , P°_B - тиск пари чистого розчинника (компонента А в бінарному розчині) і тиск пари цього розчинника над розчином; $x_B = n_B / (n_A + n_B)$ - молярна частка розчиненої речовини (компонента В); n_A і n_B - кількості компонентів А і В у розчині.

Оскільки тиск пари над розчином менший, ніж над чистим розчинником (водою), крива кипіння для розчину розташована нижче, ніж для води (рис. 7).

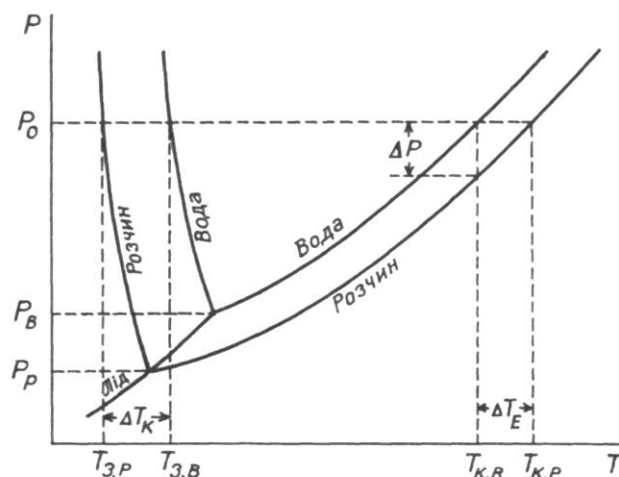


Рис. 7. Діаграма стану розчину.

Здійснюємо перетворення: $P_A^0 - P_A = P_A^0 \cdot x_B$, $P_A = P_A^0 - P_A^0 \cdot x_B = P_A^0 (1 - x_B)$, а $(1 - x_B) = x_A$, тоді $P_A = P_A^0 \cdot x_A$, де $x_A = n_A / (n_A + n_B)$ – молярна частка компонента А і $x_A + x_B = 1$.

Аналогічно для леткого компонента В одержуємо співвідношення $P_B = P_B^0 \cdot x_B$. Таким чином, за даної температури тиск пари леткого компонента над розчином пропорційний його молярній частці в розчині.

Розглянемо залежність парціальних тисків p_A і p_B компонентів А і В від складу (рис. 8). Абсциса АВ, довжина якої дорівнює одиниці, зображує склад бінарного розчину в молярних частках. На ординатах відкладені тиски пари чистих розчинників P_A^0 і P_B^0 . Верхня пряма зображує тиск пари розчину залежно від його складу:

$$P = P_A + P_B = P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0) \cdot x_B.$$

Закон Рауля виведено для розчинів нелетких речовин у летких розчинниках. Якщо парціальним тиском розчиненої речовини не можна знехтувати, то закон Рауля залишається справедливим для розчинника. А для розчиненої речовини справедливий **закон Генрі**, згідно з яким **розчинність леткої речовини пропорційна її парціальному тиску**

$$P_A = k \cdot x_A$$

Таким чином, у дуже розведеному розчині парціальний тиск розчинника визначається законом Рауля, а парціальний тиск розчиненої речовини - законом Генрі.

Властивості реальних розчинів відхиляються від ідеальних. Криві залежності тисків пари від складу розчину відображають поведінку реальних розчинів з позитивним та негативним відхиленням від ідеальності (рис. 9). Пунктиром показані залежності тисків компонентів від складу для ідеальних розчинів.

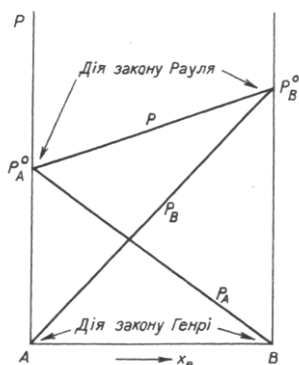


Рис. 8. Залежність тисків пари компонентів від складу

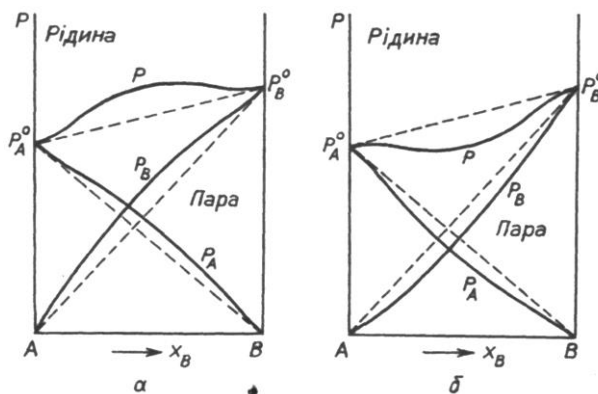


Рис. 9. Залежність тисків пари розчину від складу: а) з позитивним відхиленням; б) з негативним відхиленням від ідеальності

Зниження тиску пари над розчином впливає на температуру замерзання (кристалізації) та кипіння розчинів. Зменшення тиску пари розчину спричинює підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника. Згідно з **другим законом Рауля** (висновок з першого закону): **підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчину відносно чистого розчинника пропорційні молярній концентрації розчиненої речовини:**

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

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

де C_m – молярна концентрація розчину;

E – ебуліоскопічна стала;

K – кріоскопічна стала.

Отже, ебуліоскопічна і кріоскопічна сталі показують підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання одномолярного розчину порівняно з температурами кипіння і замерзання чистого розчинника.

Значення E і K сталих не залежить від концентрації і природи розчиненої речовини, а залежить лише від природи розчинника.

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

Властивість розчинів замерзати при більш низькій температурі, ніж температура замерзання чистого розчинника, широко використовують для приготування різних охолоджувальних сумішей і розчинів з низькою температурою замерзання (антифризів), які застосовують у лабораторній техніці і промисловості. Для приготування охолоджувальних сумішей використовують хлориди натрію, амонію, магнію і калію, нітрати натрію й амонію та інші. Так, суміш 100г снігу і 33г NaCl замерзає при -21°C , а суміш 100г снігу і 125г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – при $-40,3^\circ\text{C}$. Антифризи $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, етиленгліколю і гліцерину залежно від масового співвідношення компонентів не замерзають від -15 до -75°C і нижче. Так, 66,7% -й водний розчин етиленгліколю замерзає при -75°C .

Осмотичний тиск розчину – це такий тиск, який створила б розчинена речовина, коли б вона при тій же температурі перебувала у газоподібному стані та займала об'єм розчину.

Осмотичний тиск розчину пропорційний його молярній концентрації і температурі (закон Вант - Гоффа):

$$P_{осм} = C_M \cdot R \cdot T,$$

де C_M – молярна концентрація;

R – універсальна газова стала; T – температура, К.

Лекція 7. Рівноважні електрохімічні процеси.

1. Міжфазні стрибки потенціалу. Поняття електродного потенціалу.
2. Гальванічний елемент Даніеля-Якобі.
3. Класифікація електродів. Електроди першого та другого виду.

Електрохімія, як складова частина фізичної хімії, вивчає процеси, які відбуваються на межі розподілу фаз, які здатні обмінюватися зарядженими частинками. Перехід заряджених частинок з однієї фази в іншу обумовлює виникнення так званого стрибка потенціалу у подвійному шарі, який розташований поблизу поверхні розподілу фаз. Така будова електричної ситуації на межі розподілу фаз дозволяє говорити про існування певного електричного поля у цій зоні, яке впливає на хімічні процеси, які тут відбуваються. Ці процеси, у свою чергу, можуть змінити величину стрибка потенціалу. Обидва вони пов'язані між собою та обумовлюють встановлення певного стану системи, яке певною мірою можна вважати рівноважним.

Розглянемо деякі характерні властивості цього стану та основні характеристики, притаманні цьому стану електрохімічної системи.

Міжфазні стрибки потенціалу. Поняття електродного потенціалу. Якщо розмістити деякий метал у воді або розчині, який містить іони даного металу, то на поверхні розподілу фаз виникає подвійний електричний шар (ПЕШ), що обумовлює виникнення міжфазного стрибка потенціалу. Розглянемо основні принципи його формування. Це, по-перше, поверхнева дисоціація, яка забезпечує перехід іонів із металу в розчин, і навпаки, по-друге, адсорбція частинок на поверхні розподілу фаз.

У стані динамічної рівноваги між металом та розчином встановлюється певна різниця потенціалів, характер зміни якої у металах ПЕШ наведений на рис. 10.

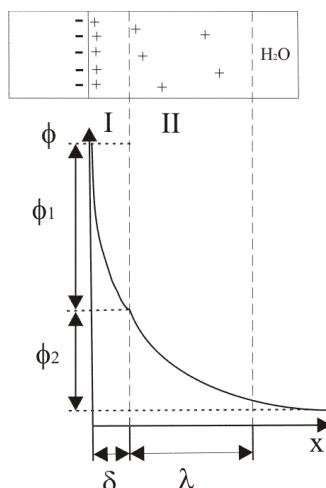


Рис. 10. Схема подвійного електричного шару (ПЕШ) та розподіл потенціалу в ньому

Можна виділити дві частини у цьому шарі: 1 – стисла частина ПЕШ (товщина шару δ), її ще називають шаром Гельмгольца. Цей шар подібний плоскому конденсатору, потенціал ϕ у цьому шарі змінюється лінійно;

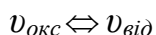
2 – дифузійна частина ПЕШ (товщина шару λ), так званий шар Гуї; у межах цього шару потенціал змінюється за експонентою, а сам шар подібний до конденсатора, одна з обкладинок якого нібито «розмита».

Міжфазний стрибок потенціалів визначається сумою величин ϕ_1 та ϕ_2 :

$$\phi = \phi_1 + \phi_2$$

Величина та знак потенціалу визначаються тільки природою металу, концентрацією його іонів та температурою.

Електричне поле, яке виникає у ПЕШ, запобігає розчиненню металу. Коли у розчині досягається певна концентрація іонів, встановлюється динамічна рівновага, яку можна охарактеризувати швидкістю реакції обміну між металом та розчинником:



При цьому $v_{окс}$ характеризує швидкість процесу $Me = Me^{n+} + ne$ окиснення, а $v_{від}$ – швидкість реакції $Me^{n+} + ne = Me$ відновлення. Для стану рівноваги характерна рівноважна різниця потенціалів між металом та розчином.

Слід відзначити, що подвійний електричний шар, який існує в розчині поблизу поверхні металу, не завжди дозволяє розкрити характер електрохімічних процесів, що відбуваються. Поняття подвійного електричного шару досить приблизне, воно є усередненням дійсного розподілу потенціалів, оскільки поверхня будь-якого металу – це не ідеальна геометрична поверхня. Вона складається з окремих іонів з конкретним просторово розподіленим електричним зарядом. Це, у свою чергу, обумовлює певну електрохімічну гетерогенність поверхні системи та спричиняє суттєві зміни у реальному характері перебігу електрохімічних процесів.

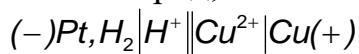
З іншого боку, аналогічні висновки можна зробити відносно розчину електроліту: він (розчин) також не є однорідним у електрохімічному розумінні, а складається з окремих частинок з дискретним електричним зарядом. Наслідком цього є неоднакові умови перебігу електрохімічних реакцій поблизу різних ділянок поверхні металу. Мікрополя тут різні, і це не дає можливості

проаналізувати електрохімічну ситуацію з використанням ідеалізованих моделей.

Зупинимось на понятті електродного потенціалу. Подібних понять у теоретичній електрохімії декілька, кожне з них використовується при розв'язанні конкретних задач або при аналітичному опрацюванні результатів експерименту. Фізичний зміст поняття електродного потенціалу не змінюється, але залежно від базових положень кожне поняття має власні специфічні особливості. Розглянемо найбільш характерні поняття електродного потенціалу, які часто використовуються у теоретичних і практичних дослідженнях.

Стрибок потенціалів між поверхнею металу та розчином називають абсолютним електродним потенціалом. Виміряти його експериментально неможливо, оскільки не існує електрода порівняння з потенціалом, що дорівнює нулю. Для визначення величини абсолютного електродного потенціалу використовують умовні величини – стандартні електродні потенціали, визначені як потенціали електродів по відношенню до стандартного водневого електрода, коли активність іонів водню дорівнює одиниці. Потенціал стандартного водневого електрода позначається як $E_{H^+/H_2, Pt}^0$, його потенціал вважається рівним нулю при будь-яких температурах.

Для знаходження стандартного потенціалу металу, наприклад міді, складають гальванічний елемент, який містить даний метал та стандартний водневий електрод; схематично цей гальванічний елемент записують у вигляді:



Експериментально визначають ЕРС цього елемента. У ролі стандартного водневого електрода виступає чорнена пластинка з платини, занурена у розчин кислоти з активністю іонів водню, що дорівнює 1 ($a_{H^+} = 1$ моль/л), та омивається воднем при тиску $P_{H_2} = 1$ атмосфера.

Негативний потенціал надається електроду, який у контакті з водневим електродом окислюється, а позитивний потенціал – електроду, іони якого відновлюються в конкретних умовах.

Гальванічний елемент Даніеля-Якобі. Будь-який *гальванічний елемент (електрохімічний елемент)* – це система провідників різного виду, в яких за рахунок хімічних реакцій відбуваються перетворення хімічної енергії в електричну. Схематичне зображення елемента Даніеля-Якобі наведено на рисунку 2.

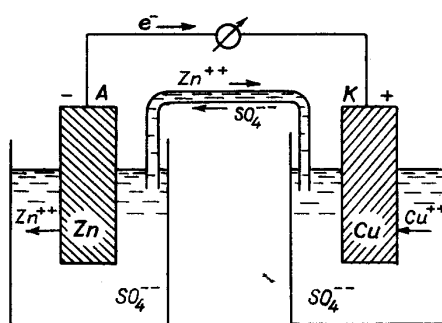


Рисунок 2. Гальванічний елемент Даніеля-Якобі

Цей елемент складається з мідної та цинкової пластинок, які занурені у сірчаноокислі розчини солей цих металів. Розчини з'єднані між собою сольовим містком КСІ, який забезпечує іонну провідність та запобігає процесам дифузії між двома розчинами.

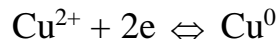
Якщо замкнути зовнішній ланцюг, то починається перехід електронів у зовнішній ділянці та іонів – у внутрішній, тобто гальванічний елемент починає працювати. Він стає джерелом електричного струму.

Узагальнення експериментальних даних та аналіз роботи різноманітних електрохімічних елементів дозволяє зробити такий висновок. В основі роботи будь-якого гальванічного елемента лежать окисно-відновні реакції, які проходять окремо: на негативному електроді – окиснення, на позитивному – відновлення.

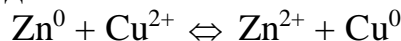
Щодо гальванічного елемента Даніеля-Якобі маємо наступне. На цинковому електроді, більш негативному (аноді), йде процес окиснення за схемою:



На мідному електроді, більш позитивному (катоді) йде процес відновлення за схемою:

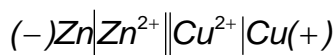


Сумарна реакція, яка проходить у такому гальванічному елементі, має вигляд:



Характерною особливістю перебігу процесів у гальванічному елементі є просторове розділення процесів окиснення та відновлення.

Схематично гальванічний елемент Даніеля-Якобі можна зобразити так:



На схемі використані такі позначення та схематична символіка:

$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ – стрибки потенціалів на границі розподілу фаз;

$\varphi_{\text{диф}}$ - дифузійний потенціал на межі розділу двох розчинів, який виникає за рахунок різної рухливості іонів.

З метою максимального зниження дифузійного потенціалу використовують сольові містки, заповнені електролітом (як правило КСІ або KNO_3).

Потенціал φ електрода розраховується за **рівнянням Нернста**:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

або

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

де φ^0 - стандартний електродний потенціал, В.

n – кількість відданих або приєднаних електронів,

a_{Ox} та a_{Red} - активності окисненої та відновленої форм речовини, що беруть участь у напівреакції.

Величину ЕРС гальванічного елемента Даніеля-Якобі можна розрахувати за формулою:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \varphi_{\text{диф}}; \varphi_{\text{диф}} \approx 0$$

Гальванічний елемент Даніеля-Якобі відносять до так званих гальванічних елементів з рідинним з'єднанням (елемент з переносом), який діє за рахунок неоднакової природи електродів. Існують також елементи без рідинного з'єднання (елементи без переносу); активності у таких елементах або самі електроди різні.

У будь-якому випадку ЕРС гальванічного елемента визначають як різницю потенціалів катода та анода:

$$E = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}}$$

Електрорушійна сила пов'язана з вільною енергією Гіббса, цієї реакції, що відбувається в гальванічному елементі.

$$\Delta G_{\text{x.p.}} = -nFE,$$

$$E = -\frac{\Delta G_{\text{x.p.}}}{nF}$$

E – електрорушійна сила, В;

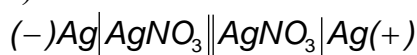
$\Delta G_{\text{x.p.}}$ – зміна вільної енергії Гіббса;

$F = 96500$ К/моль·екв – стала Фарадея.

Якщо $\Delta G_{\text{x.p.}} < 0$, то окисно-відновна реакція відбувається самовільно.

Розглянемо два можливих варіанти визначення ЕРС гальванічного елемента:

а) ЕРС гальванічного елемента з переносом типу:



$$a_1 < a_2$$

Очевидно, що для такого елемента:

$$E^0 = \varphi_{\text{K}}^0 - \varphi_{\text{A}}^0 = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 - \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 = 0$$

і остаточно одержимо:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

б) ЕРС гальванічного елемента без переносу типу:



$$a_1 < a_2$$

Для такого елемента ЕРС визначається за формулою:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Класифікація електродів. Розглянемо основні типи електродів, що зустрічаються в гальванічних елементах. Незалежно від типу електрода, його схематичне зображення однакове – $(\text{Me}^+|\text{Me}^-)$. Вертикальна риска показує межу розподілу фаз, зліва записують іон металу, справа – метал електрода.

Електроди першого виду. До цього типу електродів відносяться такі, які складаються з металу (неметалу), зануреного у розчин, що містить тільки

іони даного металу. Електродні потенціали електродів першого виду визначаються тільки іонами одного типу.

Розглянемо найбільш типові приклади електродів першого виду.

1. Мідний електрод $Cu^{2+}|Cu$.

Потенціал цього електрода визначається за формулою:

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = \varphi_{Cu^{2+}|Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}.$$

Відзначимо, що потенціал такого електрода не залежить від активності аніонів, або, іншими словами, електрод є оборотний по відношенню до катіона.

2. Амальгамний кадмієвий електрод $Cd^{2+}|Cd(Hg)$.

Електродна реакція має вигляд: $Cd^{2+} + 2e = Cd^0$.

Потенціал такого електрода знаходять за формулою:

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd(Hg)} = \varphi_{Cd^{2+}|Cd(Hg)}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd(Hg)}}.$$

Характерною особливістю електрода є те, що його потенціал визначається не тільки активністю іонів Cd^{2+} у розчині, а й активністю у амальгамі ($a_{Cd(Hg)}$).

3. Газові електроди.

Іноді до електродів першого виду відносять газові електроди, оборотні відносно катіона або аніона. Вони складаються з інертного металу, який перебуває одночасно у контакті з газом або з розчином, що містить іони даного газу. Типовими прикладами є водневий електрод та хлорний електрод.

На водневому електроді $H^+|H,Pt$ проходить реакція $H^+ + 1e = 1/2H_2$, а його потенціал визначається як:

$$\varphi_{H^+|H,Pt}^0 = 0; \ln a = 2,3 \lg a; pH = -\lg[a_{H^+}]; p_{H_2} = 1 \text{ атм}.$$

$$\varphi_{H^+|H,Pt}^0 = 2,3 \lg a_{H^+} = -2,3 \lg pH.$$

На хлорному електроді $Cl^-|Cl_2,Pt$ проходить реакція $1/2Cl_2 + 1e = Cl^-$, а його потенціал визначається як:

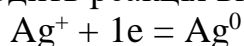
$$\varphi_{Cl^-|Cl_2,Pt}^0 = \varphi_{Cl^-|Cl_2,Pt}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Потенціал хлорного електрода визначається активністю аніонів. На відміну від електродів, обернених відносно катіонів, потенціал хлорного електрода зменшується з підвищенням концентрації потенціал утворюючих іонів.

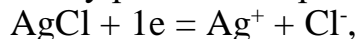
Електроди другого виду. До цього типу електродів відносять системи, які складаються з металу, покритого шаром важкорозчинної сполуки (як правило – шаром солі цього металу), зануреним у розчин, який містить іони важкорозчинної солі. Ці електроди одночасно оборотні відносно катіона та аніона. Характерними представниками цього типу електродів є хлор срібний електрод та каломельний електрод. Розглянемо їх основні властивості.

1. Хлорсрібний електрод $Cl|AgCl|Ag$.

Цей електрод конструктивно складається зі срібної пластинки, яка покрита хлоридом срібла та розміщена у розчині хлориду калію. У цій системі проходить реакція відновлення іонів срібла:

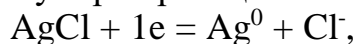


У свою чергу, ця реакція визначається концентрацією іонів срібла у насиченому розчині хлориду срібла та пов'язана з реакцією:



яка у свою чергу залежить від концентрації іонів хлору. Тому остаточно потенціал хлор срібного електрода визначається концентрацією іонів хлориду калію.

Сумарна реакція має вигляд:



що підкреслює участь у роботі хлор срібного електрода, катіонів та аніонів. Можна визначити потенціал хлор срібного електрода:

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

Цей потенціал можна визначити в дещо іншому вигляді:

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Два останні вирази в узагальненому вигляді дають формулу:

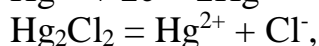
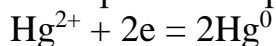
$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln DP_{\text{AgCl}},$$

де DP_{AgCl} – добуток розчинності AgCl .

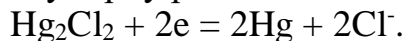
Слід відзначити, що величини для φ^0 у рівняннях для $\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}$ не збігаються, оскільки у першому випадку відповідають умові $a_{\text{Ag}^+} = 1$, а у другому – умові $a_{\text{Cl}^-} = 1$.

2. Каломельний електрод $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$

Робочий розчин цього електрода – хлорид калію, електрод – ртуть, покрита каломелю Hg_2Cl_2 . За аналогією з хлор срібним електродом можна записати окремі електродні реакції:



і сумарну реакцію



Відповідно, електродні потенціали можна подати у вигляді:

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Hg}^{2+}},$$

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

В узагальненому вигляді маємо:

$$\varphi_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg} = \varphi_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln DP_{Hg_2Cl_2}.$$

де $DP_{Hg_2Cl_2}$ – добуток розчинності каломелі Hg_2Cl_2 .

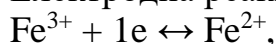
Окиснювально-відновні (Ох-red) електроди. Електроди цього типу за встановленою класифікацією належать до електродів третього виду, відмінною властивістю яких є те, що всі компоненти, які беруть участь у електрохімічній реакції, знаходяться в розчині. Інертний метал, який використовується у цих системах (як правило, платина), є лише резервуаром для електронів; безпосередньо в реакції він участі не бере.

Типовими представниками електродів третього виду є феро-фери електрод та хінгідронні електроди. Розглянемо їх особливості.

1. Феро-фери електроди $Fe^{3+}|Fe^{2+}|Pt$.

Конструктивно цей електрод виконаний у вигляді платинової пластинки, зануреної у розчин, що містить іони заліза різної валентності (наприклад, $FeCl_3$ та $FeCl_2$). Платинова пластинка здобуває певний потенціал внаслідок того, що іони заліза різної валентності перетворюються один в одного; при цьому вони або віддають електрони платиновій пластинці, або беруть їх від неї.

Електродна реакція записується у вигляді:



а електродний потенціал розраховується за формулою:

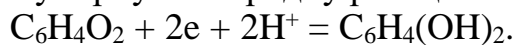
$$\varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}|Pt} = \varphi_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}.$$

Стандартний потенціал $\varphi_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}^0$ відповідає умові $a_{Fe^{3+}} = a_{Fe^{2+}} = 1$.

2. Хінгідронні електроди $C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2, H^+|Pt$

Це найбільш складні електроди третього виду, вони використовуються на практиці для визначення кислотності розчинів. Щоб приготувати такий електрод, необхідно пластинку інертного металу занурити у розчин хінгідрону, який є еквімолекулярною сполукою хінгідрону $C_6H_4O_2$ та гідрохінону $C_6H_4(OH)_2$.

Сумарну електродну реакцію можна записати у вигляді:



Маючи на увазі, що всі тверді речовини, які беруть участь у хімічній реакції – тверді речовини, електродний потенціал можна визначити за допомогою рівняння

$$\varphi_{x.g.} = \varphi_{x.g.}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{C_6H_4O_2} a_{H^+}}{a_{C_6H_4(OH)_2}} = \varphi_{x.g.}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+},$$

або у скороченому вигляді, враховуючи, що гідрохінон у розчині є слабкою кислотою:

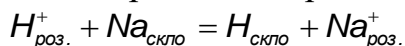
$$\varphi_{x.g.} = \varphi_{x.g.}^0 + 2,3 \frac{RT}{F} pH.$$

З останнього виразу випливає, що потенціал хінгідронного електрода визначається тільки активністю іонів водню.

Іон-селективні електроди. Типовим представником цього типу електродів є скляний електрод, конструктивно використаний у вигляді скляної кульки, заповненої стандартним розчином, у який занурений хлор срібний електрод. Схематично цей електрод має вигляд:



На поверхні скла проходить обернена реакція:



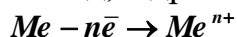
Потенціал скляного електрода визначається так:

$$\varphi_{скло} = \varphi^0_{скло} + \frac{RT}{F} \ln a_{роз.} = \varphi^0_{скло} - 2,3 \frac{RT}{F} pH.$$

Лекція 8. Корозія металів і захист від корозії

1. Хімічна корозія
2. Електрохімічна корозія.
3. Методи захисту від корозії

Металеві матеріали – метали і сплави на основі металів зазнають руйнування, хімічно взаємодіючи з навколишнім середовищем. Метали окиснюються киснем, оксидами карбону, сірки, іншими агресивними газами, а у вологому середовищі руйнуються за рахунок електрохімічних процесів. Процес самовільного руйнування (окиснення) металів під впливом навколишнього середовища називається *корозією*. При цьому метал перетворюється у хімічну сполуку: оксид, гідроксид чи сіль:



Корозія завдає великої шкоди народному господарству. Вона знищує близько 10 % всього виплавленого металу. Ще більших збитків зазнає народне господарство від корозії готових виробів, які значно дорожчі, ніж самі метали. Істотними бувають непрямі втрати, пов'язані з корозією. Наприклад, витікання нафти з трубопроводів, що зазнали корозії. Щоб активно боротися з корозією, необхідно знати механізм окисно-відновних перетворень, які відбуваються при корозії металів чи сплавів.

Види корозійних руйнувань:

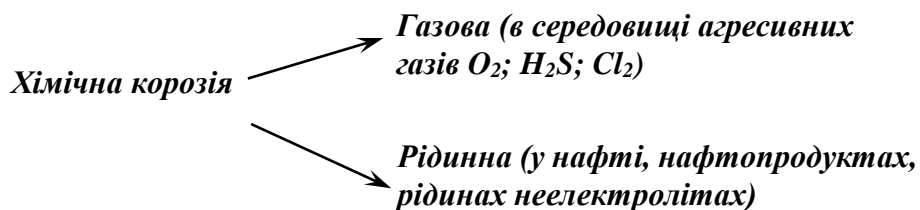
- рівномірна корозія;
- плямиста корозія;
- крапкова корозія;
- пітинг (виразкова) корозія;
- міжкристалітна корозія;
- селективна корозія;
- розтріскуюча корозія.

Особливо небезпечні ті види корозійних руйнувань, які проникають в об'єм металу, приводячи до зменшення механічної міцності виробу.

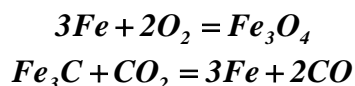
За механізмом окиснення металів чи сплавів корозія поділяється на хімічну і електрохімічну.

Хімічна корозія

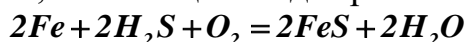
Хімічна корозія відбувається в середовищі агресивного газу або розчину неелектроліту, як правило, при високих температурах.



Газової корозії зазнає метал при термообробці, у високотемпературних зонах двигунів, тощо. Наприклад, при прокатці або куванні сталевих виробів відбуваються такі реакції:



Оксид Fe_3O_4 – крихка плівка, яка не захищає залізо від кисню повітря. Цементит Fe_3C – структурна складова інструментальної сталі на поверхні виробу перетворюється у м'яке залізо, не захищене від агресивних газів середовища:



У результаті газової корозії на поверхні металу утворюються відповідні сполуки: оксиди, сульфід.

Швидкість хімічної газової корозії залежить:

- від температури;
- від природи навколишнього середовища;
- від природи металу.

З підвищенням температури, як правило, інтенсивність корозії зростає. Це зумовлено збільшенням швидкості дифузії, зокрема кисню і металу крізь оксидну плівку на поверхні металу, і утворенням тріщин, які прискорюють руйнування. Проте на поверхні деяких металів при окисленні формуються тонкі, але міцні плівки оксидів, які захищають метал від дальшої корозії. Захисну дію мають плівки на поверхні Al, Cr, Ti, V, Ni , плівки на поверхні цинку і свинцю захищають частково, а, наприклад, оксид ренію Re_2O_7 , поверхню металу не захищає, бо досить легко випаровується ($t_{\text{кип}} = +362 \text{ } ^\circ C$).

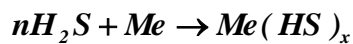
Стійкі проти корозії оксидні захисні плівки можна створити штучно, наприклад дією на деякі метали концентрованої нітратної кислоти.

Інтенсивність газової корозії зростає, коли в атмосфері знаходяться хімічно активні гази: $H_2S, SO_2, HNaI$. Тоді на поверхні металу утворюються солі, які значно прискорюють корозію.

Матеріали, стійкі до газової корозії при високих температурах, називаються *жаростійкими (окалиностійкими)*. У сталях жаростійкість підвищують введенням легуючих компонентів: хрому, алюмінію, кремнію. Крім того, від газової корозії захищають насиченням поверхні виробу у гарячому стані деякими металами, які утворюють захисні покриття (Al, Cr). Процес насичення поверхні виробу алюмінієм називають алітуванням, хромом – термохромуванням, сумісне насичення – хромоалітуванням.

Хімічна рідинна корозія – окиснення металу в агресивному середовищі неелектроліту, наприклад, у нафті і нафтопродуктах.

Нафта містить сірку та її сполуки, які викликають корозію металів, особливо кольорових, наприклад:



Тому з нафтових палив для запобігання корозії двигунів активна сірка (S ; H_2S ; меркаптани) усувається, а вміст неактивної (сульфіди, дисульфідиди, полісульфіди) – обмежується.

Електрохімічна корозія

Електрохімічна корозія – окиснення металу у струмопровідному середовищі в результаті утворення і роботи корозійного короткозамкнутого гальванічного елемента.

Умови необхідні для розвитку електрохімічної корозії:

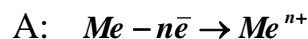
- наявність електроліту (струмопровідного середовища);
- різниця потенціалів.

Метали високої чистоти практично не кородують. Але всі метали містять домішки інших металів та сполук, а металеві конструкції і вироби мають багато точок контакту між різними металами. При наявності електроліту в місцях контакту за рахунок різних потенціалів виникає велика кількість мікрогальванічних пар.

Така електрохімічна взаємодія включає анодне окиснення і катодне відновлення.

Анодний процес. Більш активний метал, який в даній гальванопарі є анодом буде руйнуватись (окиснюватись).

Анодне окиснення металу:

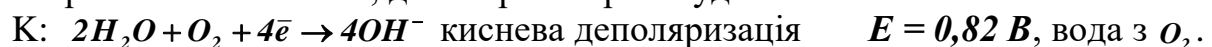


Катодом буде метал або дільниця поверхні з більшим потенціалом.

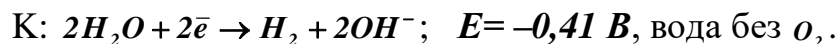
Катодний процес. На катодних дільницях відбувається відновлення атомів, іонів чи молекул, які відіграють роль окисника. В залежності від середовища цей процес може носити характер водневої або кисневої деполіаризації. *Деполіаризаторами* називаються іони чи молекули, які відновлюються на катоді. При корозії в кислому середовищі деполіаризаторами будуть іони H^+ :



При атмосферній корозії (у вологому повітрі), корозії в ґрунті, у воді, що містить розчинений кисень, деполіаризатором буде кисень.



Якщо вода не містить розчиненого кисню, то катодний процес виразиться рівнянням:



Найагресивнішим середовищем є H_2O , що містить O_2 , бо потенціал цього процесу є найвищим.

Швидкість електрохімічної корозії залежить:

- від хімічної активності металів, що утворюють корозійну гальванічну пару: чим більша різниця їх електродних потенціалів, тим більша швидкість корозії;

- від рН середовища і від концентрації окисників;

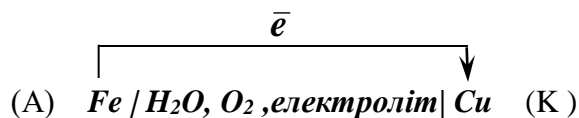
- від температури: при підвищенні температури корозія прискорюється.

Приклади електрохімічної корозії

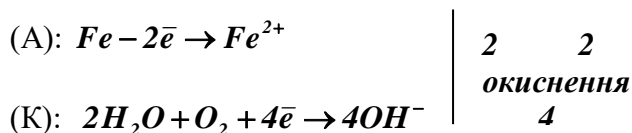
Корозія на контакті двох різних металів

I. Корозія на контактi Fe/Cu у вологому середовищі в присутності кисню (H_2O, O_2). Анод – ферум як більш активний метал.

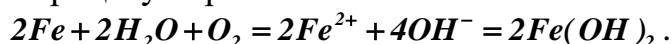
Схема корозійного гальванічного елемента:



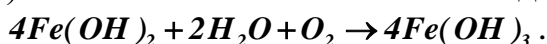
Процеси на анодній і на катодній ділянках:



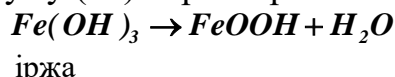
Сумарне рівняння процесу корозії:



Гідроксид феруму (II) легко окиснюється киснем і водою:



Утворений гідроксид феруму (III) перетворюється у іржу:



За цією схемою відбуваються такі процеси:

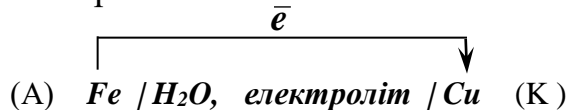
- атмосферна корозія – у вологому повітрі. Швидкість корозії залежить від вологості повітря, вмісту інших корозійно-активних газів та стану поверхні металу;

- корозія у природних водах або у водних розчинах. Залежить від рН середовища, концентрації електролітів, температури;

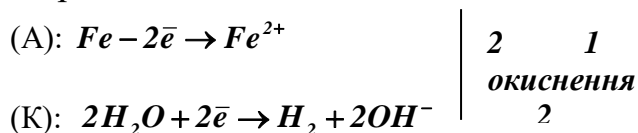
- ґрунтова корозія – це корозія газо-, водо- і нафтогонів, металевих конструкцій, що знаходяться у вологому ґрунті. Швидкість корозії залежить від вологості ґрунту. Найшвидше проходить корозія, коли вміст вологи становить 20-25%.

II. Корозія у воді, що не містить кисню.

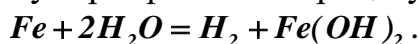
Схема корозійного гальванічного елемента:



Процеси на анодній і на катодній ділянках:



Сумарні рівняння процесу корозії:

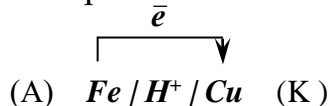


Процес корозії іде значно повільніше, бо H_2O без O_2 -слабкий окисник.

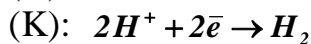
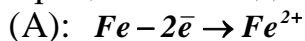
III. Корозія у кислому середовищі.

Окисник – іони H^+ .

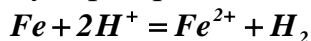
Схема корозійного гальванічного елемента:



Процеси на анодній і на катодній ділянках:



Сумарне рівняння процесу корозії:



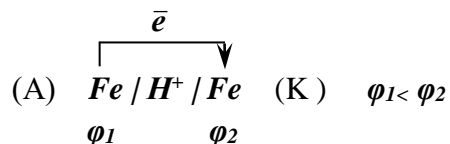
У цьому випадку залізо руйнується, утворюючи не іржу, а сіль тої кислоти, яка створила кисле середовище.

Отже, при контактній електрохімічній корозії руйнується той метал, потенціал якого менший.

Корозія на поверхні металу

Розглянемо процеси корозії на поверхні виробу з заліза. Різниця потенціалів створюється за рахунок неоднорідностей у металів, різної чистоти обробки поверхні, забруднень.

Схема гальванічного корозійного елемента в цьому випадку записується так:



Процеси на анодній і на катодній ділянках поверхні будуть такими ж, як у попередньому прикладі, відповідно до типу середовища.

Корозія при нерівномірній аерації

Вона спостерігається у випадках, коли деталь або конструкція містяться в агресивному середовищі, але доступ O_2 до різних частин виробу неоднаковий. Менш насичена киснем частина поляризується анодно і тому кородує значно інтенсивніше, ніж та, до якої доступ кисню більший. Наприклад, залізний трос, залишений на дворі, проіржавіє з середини, а зовнішні волокна збережуться.

Корозія під дією електричного струму

Руйнування викликане блукаючими струмами (електрокорозія) і пов'язане з тим, що ділянки входу струму є катодними, а місце виходу – анодними.

Методи захисту від корозії

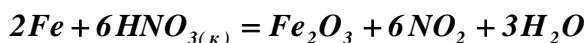
Створення сплавів з антикорозійними властивостями

- нержавіючі сталі, леговані хромом (до 13 %), стійкі проти корозії в атмосфері, у воді, ґрунті;
- кислотостійкі сталі, містять 18 % хрому і 8–10% нікелю;
- жаростійкі, містять Ni , Cr , Cu , Mn – стійкі у корозійноактивних середовищах при високих температурах.

Захист поверхні металу покриттям

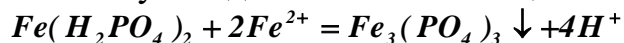
Неметалеві покриття:

- а) органічні – мастила, лаки, фарби, полімерні та бітумні покриття;
- б) неорганічні – оксидні та сольові плівки. Їх одержують методом пасивації (оксидування алюмінію, фосфатування сталей виробів). Наприклад, поверхню заліза можна запасивувати з допомогою холодної концентрованої HNO_3 :



На поверхні заліза утворюється щільна плівка продуктів окиснення.

Фосфатування сталей і чавунів здійснюється в спеціальних розчинах:



Захист забезпечує тонка щільна плівка ортофосфату заліза, нерозчинного у воді.

Металеві покриття – покриття металу шаром іншого металу, що не кородує в цих умовах:

а) анодне покриття – покриття більш активним металом, наприклад, оцинковане залізо;

б) катодне покриття – покриття менш активним металом, наприклад, луджене залізо (покрите оловом).

Дуже важливо, щоб суцільність покриття не була порушена, інакше в місцях тріщин і зломів починається інтенсивна корозія більш активного металу.

Використовуються такі методи нанесення металевих покриттів:

- електрохімічний (гальванотехніка),
- металізація (нанесення покриття пульверизатором),
- занурювання,
- дифузійний спосіб (високотемпературний).

Електрохімічні методи захисту. Вони полягають у тому, що конструкцію, яку захищають, використовують як катод.

Протекторний захист полягає у під'єднанні до виробу, який захищають, листа чи стержня з більш активного металу – протектора. При захисті сталевих виробів як протектор використовують цинк, магній, алюміній. У процесі корозії протектор являється анодом і руйнується, захищаючи конструкцію. Протектор застосовують для захисту від корозії підземних трубопроводів, днища суден.

Катодний захист (електрозахист): конструкцію, яку захищають, під'єднують до катода зовнішнього джерела постійного струму, а шматок металу під'єднують до анода. У процесі корозії руйнується анод.

Катодний захист має переваги – діє на відстань до 2000 м, а протекторний – лише до 50 м.

Зміна корозійного середовища

Спосіб обробки середовища придатний для випадків, коли вироби експлуатуються в обмеженому об'ємі рідини. Цей спосіб полягає у видаленні розчиненого кисню (деаерація) або в додаванні речовин, що уповільнюють корозію – *інгібіторів*.

Деаерують воду, що використовується в котельних установках, пароводних котлах, замкнених тепломережах. Деаерація досягається кип'ятінням, дистиляцією, витісненням інертним газом.

Сповільнювачі корозії – інгібітори поділяються на леткі (парофазні) і контактні (рідкофазні).

Одним з перших летких інгібіторів для захисту від атмосферної корозії став карбонат моноетиламіну. Просякнутий ним папір використовується для обгортання сталевих виробів (вимірювального чи медичного інструменту) при транспортуванні і зберіганні.

У нейтральному водному середовищі в ролі інгібіторів використовуються нітроти, хромати, фосфати, солі бензойної кислоти. Їх гальмівна дія зумовлена:

- окисненням поверхні металу (нітроти, хромати);
- утворенням плівки важкорозчинних сполук (фосфати);

- адсорбційними явищами на поверхні металу (солі бензойної кислоти), в результаті чого підвищується потенціал металу і сповільнюється його анодне розчинення.

Лекція 9. Поверхневі явища.

1. Поверхневий натяг
2. Методи визначення поверхневого натягу
3. Поверхневий натяг на межі трьох фаз.
4. Капілярний тиск.

Властивості молекул на поверхні поділу фаз відрізняються від властивостей молекул в об'ємі. Якщо молекула міститься всередині гомогенної фази рідини, вона рівномірно притягається з усіх боків такими ж молекулами. Силowe поле міжмолекулярної взаємодії повністю зрівноважується (рис. 1, а). На молекули, які перебувають поблизу поверхні, діють слабкі сили притягання з боку поверхні поділу фаз (рис. 11, б). Положення таких молекул енергетично некомпенсоване. При потраплянні молекули рідини на поверхню поділу фаз (рис. 1, в) некомпенсованість молекулярної взаємодії зростає. Це зумовлено тим, що інтенсивність взаємодії між молекулами рідини значно вища, ніж взаємодія між молекулами рідин та газу. На рис. 1 особливості взаємодії показані стрілками різної довжини.

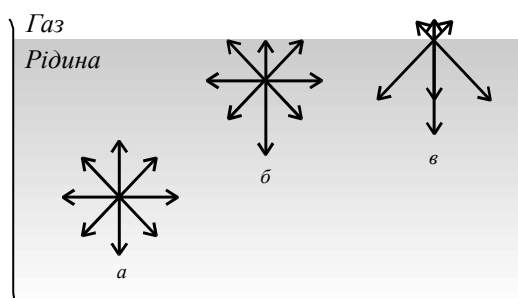


Рис. 11. Міжмолекулярна взаємодія в об'ємі рідини і на поверхні поділу рідина – газ: а – силowe поле повністю скомпенсоване;

б – некомпенсоване силowe поле в поверхневому шарі поблизу межі поділу; в – некомпенсоване силowe поле на межі поділу

Енергетична некомпенсованість молекул на межі поділу фаз призводить до втягування молекул, розташованих на поверхні, у глибину рідини. Внаслідок цього виникає сила, під дією якої поверхня рідини на межі поділу рідина – газ зменшується до мінімальних розмірів, а молекули поверхні наближаються до молекул нижчих поверхневих шарів. При цьому відстань між молекулами поверхневого шару менша, ніж між молекулами внутрішніх шарів.

Молекули, розташовані на поверхні, не повністю реалізують свою здатність до взаємодії і тому мають некомпенсований надлишок енергії, який називають вільною поверхневою енергією E . Відношення надлишку вільної поверхневої

енергії до одиниці площі поділу фаз називають поверхневим натягом σ . Поверхневий натяг – це запас вільної поверхневої енергії даної системи. Поверхневий натяг можна визначити як роботу при оборотному ізотермічному процесі, яку треба виконати для збільшення поверхні поділу фаз на 1 м^2 . Поверхневий натяг вимірюється або в одиницях сили на одиницю довжини (Н/м, дин/см), або величиною енергії на одиницю площі (Дж/м^2 , ерг/см^2).

Поверхневий натяг на межі двох рідин, які не змішуються, називається міжфазовим поверхневим натягом σ_{ab} . За правилом Антонова, міжфазовий поверхневий натяг двох рідин, які перебувають у рівновазі, пов'язаний з поверхневим натягом кожної з них співвідношенням:

$$\sigma_{ab} = \sigma_a - \sigma_b,$$

де σ_{ab} – поверхневий натяг на межі поділу двох рідин; σ_a і σ_b – відповідно поверхневі натяги рідин a і b на поверхні поділу рідина-повітря.

Методи визначення поверхневого натягу можуть бути розділені на дві групи: статичні і динамічні.

Статичні методи ґрунтуються на наступному:

1. Підняття чи опускання рідини в капілярній трубці або між двома пластинками – метод капілярного підняття.
2. Зважування краплі, що падає з циліндричної трубки – метод зважування крапель.
3. Визначення максимального тиску бульбашки газу в рідині – метод тиску бульбашки.
4. Прямий відрив від поверхні рідини кільця чи розрив пов'язаної з ним плівки – метод кільця.
5. Вимірювання розмірів кривизни рідких поверхонь чи бульбашок – метод висячої або нерухомої краплі.
6. Диференційний метод Ленгмюра для тонких нерозчинних плівок на рідких поверхнях.

Динамічні методи включають:

1. Метод капілярних хвиль.
2. Метод струменя рідини, що коливається.
3. Визначення швидкості витікання рідини в капілярних трубках.

Поверхневий натяг на межі трьох фаз. Якщо на тверду поверхню 3 (рис. 12) нанесена крапля води 1 і дві поверхні граничать з газом 2, то крапля утворює з твердою поверхнею крайовий кут змочування θ . За рівнянням Лапласа

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{3,2} - \sigma_{3,1}}{\sigma_{1,2}},$$

де індекси σ вказують межі поділу фаз.

Залежно від значень рівноважного крайового кута розрізняють три види змочування:

- 1) незмочування – крайовий кут тупий: $180^\circ > \theta > 0^\circ$. Приклад: вода на парафіні;
- 2) обмежене змочування – крайовий кут гострий: $90^\circ > \theta > 0^\circ$. Приклад: вода на металі, покритому оксидною плівкою;

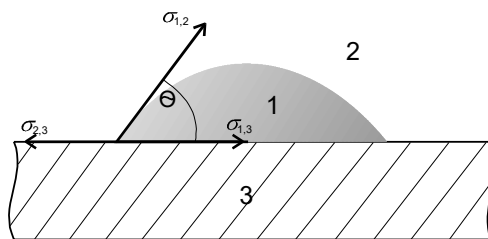


Рис. 12. Змочування на межі трьох фаз: 1 – вода; 2 – середовище; 3 – тверда поверхня

- 3) повне змочування. Рівноважний крайовий кут не встановлюється, крапля розтікається в тонку плівку. Приклад: ртуть на поверхні свинцю, очищеній від оксидної плівки.

Капілярний тиск. Капілярний тиск виникає через викривлення поверхні рідини. Якщо поверхня поділу рідини опукла, то молекули втягуються всередину рідини слабше, ніж з плоскої поверхні, а з увігнутої – сильніше, ніж з плоскої поверхні. Тому між викривленою і плоскою поверхнею поділу існує різниця молекулярних тисків, яка називається капілярним тиском p . Викривлення поверхні характеризують радіусом кривизни r , направленим всередину рідини при опуклій поверхні (в цьому випадку r вважається позитивним) і назовні при увігнутій поверхні (r негативний).

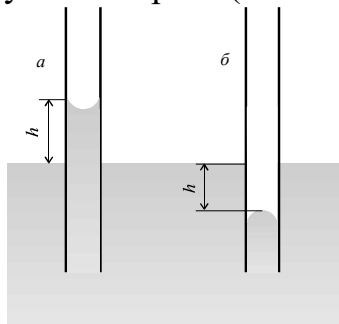


Рис.13. Капілярне підняття (а) і опускання (б) рідини

Для плоскої поверхні $r = \infty$. За рівнянням Лапласа

$$p = 2\sigma/r,$$

звідки видно, що для плоскої поверхні $p=0$, для опуклої $p>0$ і для увігнутої $p<0$; ці тиски p сумуються з зовнішнім тиском.

При опусканні тонкого скляного капіляра в воду (рис. 13 а) крайовий кут змочування близький до нуля, і тому меніск увігнутий. Тиск p при цьому менший, ніж тиск біля плоскої поверхні. В результаті меніск піднімається на висоту h , при якій вага піднятого стовпа рідини зрівноважує різницю тисків між

двома поверхнями. При опусканні капіляра в незмочувану рідину (рис. 13 б) відбувається опускання рівня рідини в капілярі.

На опуклій поверхні молекули можуть легше перейти в пару, ніж на плоскій чи ввігнутій. Тиск пари рідини на опуклій поверхні більший, а на ввігнутій – менший, ніж нормальний тиск пари на плоскій поверхні. Ця залежність виражається рівнянням Томсона:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{2M}{RTpr},$$

де $\Delta p/p$ – відносна зміна тиску насиченої пари порівняно з нормальним; M – молекулярна маса; ρ – густина рідини; r – радіус капіляра чи краплі рідини.

Лекція 10. Основні закономірності адсорбції.

1. Процеси сорбції.
2. Механізм та види адсорбції.
3. Теорії адсорбції.

Вільна поверхнева енергія E дорівнює добутку поверхневого натягу σ на величину поверхні поділу фаз S і визначається рівнянням:

$$E = \sigma S.$$

Збільшення поверхні поділу фаз завжди підвищує вільну поверхневу енергію системи.

Згідно з другим законом термодинаміки, будь-яка вільна енергія прагне до мінімуму. Цим прагненням до зменшення вільної поверхневої енергії пояснюється кулеподібна форма краплі рідини, самовільне зливання крапель при їх контакті, підняття рідини в капілярах і т.д.

Прагнення до зменшення поверхні, зумовлене надлишком поверхневої енергії, має місце і в твердих тілах. Але поверхня твердих тіл самодовільно не зменшується, вона постійна. Тому самовільне зменшення поверхневої енергії може бути лише результатом зниження поверхневого натягу σ при поглинанні молекул газу чи розчиненої речовини поверхнею твердого тіла.

Поглинання будь-якою речовиною інших речовин називається сорбцією. Якщо процес сорбції йде лише на поверхні, то його називають адсорбцією, яка представляє собою збільшення концентрації речовини на поверхні поділу фаз. Якщо поглинута речовина дифундує вглибину і розподіляється по об'єму, то це явище називається абсорбцією.

Речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція, називається адсорбентом, а речовина, яка поглинається – адсорбатом. Адсорбцію Γ як правило виражають відношенням адсорбату x , що припадає на одиницю площі адсорбента S (в $\text{кмоль}/\text{м}^2$):

$$\Gamma = x/S, \quad (2)$$

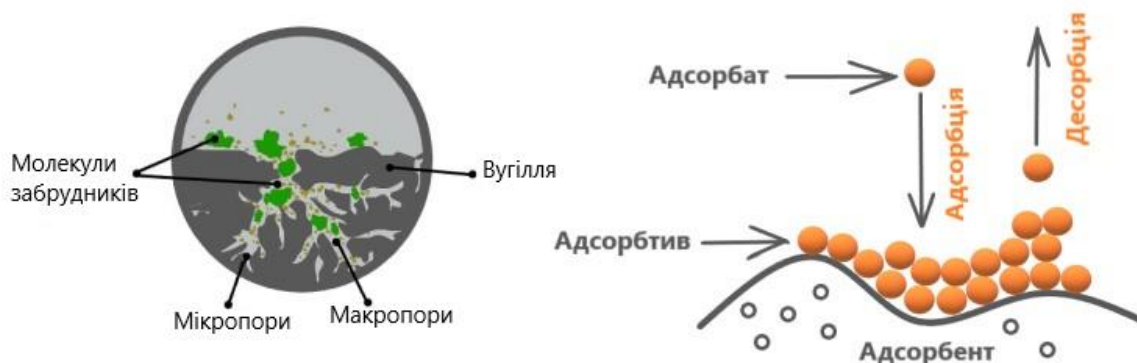
Якщо адсорбентом є тверде пористе тіло, загальну поверхню якого визначити неможливо, то адсорбція Γ належить до одиниці маси адсорбента (в $\text{кмоль}/\text{кг}$):

$$\Gamma = x/m. \quad (3)$$

Адсорбція може відбуватися на поверхні поділу наступних фаз: газ – тверде тіло, розчин – тверде тіло, газ – розчин.

Теплота адсорбції $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$ завжди негативна, так як ΔG і ΔS від'ємні при самовільній адсорбції. Всі адсорбційні процеси екзотермічні.

Механізм адсорбції. Розглянемо цей процес на прикладі активованого вугілля. Якщо розглядати його частинку під мікроскопом, можна побачити багато виступів, заглиблень і піків, які значно збільшують його поверхню та утворюють пористість. Існує кілька видів пор, які класифікуються за розміром: макро, мезо і мікро.



Адсорбція поділяється на фізичну і хімічну.

Фізична адсорбція виникає за рахунок вандерваальсівських взаємодій, характеризується оборотністю, відсутністю стехіометричних співвідношень, зменшенням адсорбції при підвищенні температури, близькістю ефектів адсорбції до теплот зріджування чи випаровування (10-80 кДж/моль). Приклад: адсорбція благородних газів на вугіллі.

Хімічна адсорбція (хемосорбція) здійснюється шляхом хімічної взаємодії, майже необоротна, тепловий ефект близький до енергії утворення хімічних сполук. Оскільки хемосорбція є хімічним процесом, що потребує енергії активації порядку 40-120 кДж/моль, то підвищення температури сприяє хемосорбції на відміну від фізичної адсорбції. Прикладом такої адсорбції є адсорбція кисню на вольфрамі чи сріблі при підвищених температурах.

При хімічній адсорбції молекули адсорбату, пов'язані з адсорбентом міцними хімічними зв'язками, не можуть переміщуватись по поверхні останнього (локалізована адсорбція). При фізичній адсорбції можлива і нелокалізована адсорбція, коли молекули адсорбату можуть переміщатися по поверхні адсорбента, і локалізована адсорбція. З підвищенням температури локалізована фізична адсорбція може переходити в нелокалізовану.

Фізична адсорбція проходить самовільно, і цей процес є динамічним: разом з адсорбцією відбувається зворотний процес – десорбція, яка характеризується видаленням адсорбованих молекул з поверхні адсорбента. Швидкість адсорбції з часом зменшується, а десорбції – зростає. Ці зміни відбуваються доти, доки не настане адсорбційна рівновага:

Адсорбція \Leftrightarrow Десорбція.

Адсорбційна рівновага є гетерогенною хімічною рівновагою. Тому кожному стану газу чи пари з певним тиском і температурою відповідає деяка кількість адсорбованої речовини, яка змінюється зі зміною параметрів, що визначають стан газу.

На рис. 14 детально показана різниця між двома механізмами.

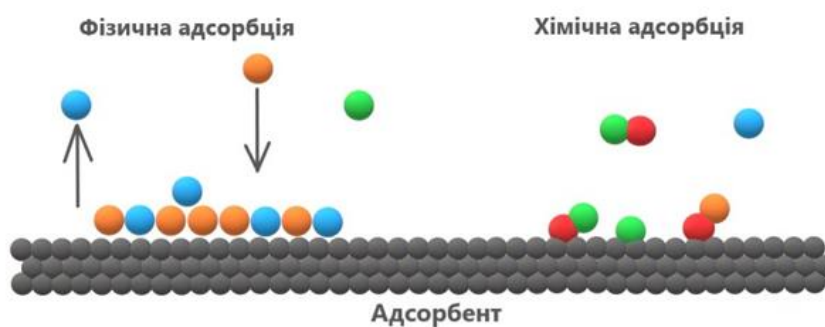


Рисунок 14. Різниця між фізичною та хімічною адсорбцією.

Сорбенти. Найпопулярнішим сорбентом для очищення води є активоване вугілля. Воно отримується з природної рослинної сировини (деревини, шкаралупи кокосового горіха, абрикосових кісточок та ін.) або корисних копалин (бітумінозного і кам'яного вугілля). Технологія отримання базується на спалюванні в спеціальних печах і подальшій активації.

Активація являє собою процес відкриття закритих пор в структурі вугілля (рис. 15).



Рис. 15. Процес відкриття закритих пор в структурі вугілля.

Існують три методи активації:

- обробка розчинами певних речовин і подальша високотемпературна обробка без доступу повітря (щоб виключити згоряння);
- обробка гарячою парою і/або вуглекислим газом при 800 - 850 °С;
- обробка гарячою парою з обмеженою кількістю повітря для згоряння певної кількості вугілля.

Значення питомої поверхні пор у кращих марок активованого вугілля може досягати 1800-2200 м² на 1 г матеріалу.

До сорбентів відносяться іонообмінні смоли. **Іонообмінна смола** - це високомолекулярна синтетичне з'єднання з тривимірною гелевою і макропористою структурою, здатне вступати в реакції обміну з іонами розчину. Залежно від полярності іонообмінні смоли підрозділяються на катіоніти, аніоніти і біполярні іонообмінні смоли. Катіоніти бувають сильно - і слабокислотні, а аніоніти - сильно - і слабозагальні. Іонообмінна смола являє собою дрібні кульки полімеру, зовні схожі на лососеву ікру.

Застосування іонообмінної смоли:

- для пом'якшення і знесолення води;
- для поділу та виділення кольорових і рідкісних металів;
- при очищенні зворотних і стічних вод;
- для регенерації відходів гальванотехніки і металообробки;
- для розділення і очищення різних речовин у хімічній промисловості;
- в якості каталізатора для органічного синтезу.

Використовувані в системах водоочищення, іонообмінні смоли містять в собі іони натрію. При проходженні жорсткої води крізь іонообмінну смолу, вона віддає свої двовалентні іони - кальцію і магнію і забирають іони натрію. Тим самим, без зміни концентрації солей у воді змінюється їх склад. Солі жорсткості (карбонати кальцію і магнію) заміщуються карбонатами натрію, які ніде не відкладаються і тому практично абсолютно нешкідливі. Так відбувається пом'якшення води.

Поверхнева активність. Якщо в розчині міститься речовина, перенесення якої в поверхневий шар вимагає менше енергії, ніж перенесення в поверхневий шар молекул розчинника, то буде відбуватися нагромадження цих молекул в поверхневому шарі, тобто відбуватиметься адсорбція і розчиненої речовини в поверхневому шарі стане більше, ніж у шарі такої ж товщини всередині розчину. Якщо в розчині міститься речовина, перенесення якої в поверхневий шар вимагає більше енергії, ніж перенесення молекул розчинника, то буде відбуватися зменшення цієї речовини в поверхневому шарі і розчиненої речовини в поверхневому шарі стане менше, ніж у шарі такої ж товщини всередині розчину.

Кількісне відношення між адсорбцією Γ розчиненої речовини ($\text{кмоль}/\text{м}^2$) і зміною поверхневого натягу з концентрацією розчину визначається рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$$

З рівняння випливає, що напрям процесу – концентрування речовини в поверхневому шарі чи перехід її в об'єм рідкої фази – визначається знаком похідної $d\sigma/dC$. При $d\sigma/dC < 0$ речовина зосереджується в поверхневому шарі ($\Gamma > 0$), а при $d\sigma/dC > 0$ зменшується її кількість в поверхневому шарі ($\Gamma < 0$). Величину $d\sigma/dC$ називають поверхневою активністю.

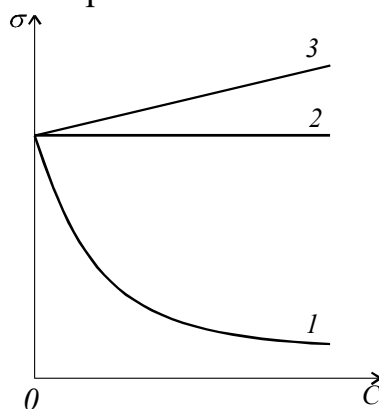


Рис. 15. Залежність поверхневого натягу різних речовин від концентрації водних розчинів: 1 – ПАР; 2 – ПНР; 3 – ПІР

На рис. 15 представлені три можливі випадки зміни поверхневого натягу з ростом концентрації. Речовини типу 1 знижують поверхневий натяг розчинника, типу 2 – не впливають на поверхневий натяг, а типу 3 – трохи підвищують його. Речовини, додавання яких до розчинника знижує поверхневий натяг, називаються поверхнево активними (ПАР – до них належать органічні сполуки, що містять полярні групи – спирти, жирні кислоти, аміни, мила). Речовини типу 3 називаються поверхнево інактивними (ПІР – до них належать неорганічні електроліти: кислоти, луги, солі). Речовини типу 2 зустрічаються дуже рідко і їх називають поверхнево неактивними (ПНР).

Досліджуючи поверхневий натяг водних розчинів органічних речовин, Траубе встановив правило: в будь-якому гомологічному ряду при малих концентраціях подовження вуглецевого ланцюга на CH_2 -групу збільшує поверхневу активність в 3-3,5 раза.

Дослідження водних розчинів жирних кислот показало, що для них залежність поверхневого натягу від концентрації виражається емпіричним рівнянням Шишковського:

$$\Delta\sigma = b \ln\left(\frac{C}{K} + 1\right),$$

де b і K – емпіричні сталі. При цьому значення b однакове для всього гомологічного ряду, а K збільшується в 3-3,5 раза для кожного наступного члена ряду згідно з правилом Траубе (інколи його називають правилом Дюкло-Траубе).

Теорії адсорбції. На сьогодні не існує загальної теорії, яка описувала б усі види адсорбції на різних адсорбентах і різних поверхнях поділу фаз. Розглянемо найбільш поширені теорії, які дозволяють на якісному рівні отримати уявлення про адсорбцію.

Теорія молекулярної адсорбції Ленгмюра. В основі цієї теорії лежать такі положення.

1. Адсорбція є локалізованою і викликається силами, близькими до хімічних.

2. Адсорбція молекул адсорбату відбувається на активних центрах. Адсорбційні центри – це дефекти кристалічної ґратки, біля яких утворюються особливо інтенсивні силові поля.

3. Кожен активний центр адсорбує лише одну молекулу адсорбтиву, тому на поверхні адсорбенту утворюється тільки мономолекулярний шар адсорбату.

4. Адсорбовані молекули утримуються даним активним центром лише протягом певного проміжку часу. Потім молекули відриваються від активного центра і переходять у газову фазу. Замість цих молекул активні центри можуть адсорбувати нові молекули, які в свою чергу десорбуються, і т.д. Час перебування молекул на активних центрах значно залежить від температури.

5. Сили взаємодії між адсорбованими молекулами не враховуються. Тому час перебування молекули на активному центрі не залежить від того, зайняті молекулами газу сусідні активні центри чи ні.

На основі цих положень було виведене рівняння ізотерми локалізованої адсорбції, придатне для опису адсорбції газів і розчинених речовин:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \frac{C}{C + a},$$

де Γ – адсорбція; $\Gamma_{\text{макс}}$ – максимальна адсорбція при повному заповненні поверхні; C – рівноважна концентрація газу; a – відношення швидкостей адсорбції і десорбції.

При малих концентраціях ($C \ll a$) адсорбція пропорційна концентрації:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\text{макс}}}{a} C = KC$$

а при великих концентраціях ($C \gg a$) адсорбція прагне до граничного значення $\Gamma_{\text{макс}}$ (рис. 1). При адсорбції газів C може бути замінене пропорційною величиною тиску газу, а при адсорбції з розчинів C позначає концентрацію розчиненої речовини.

Рівняння Фрейндліха. За Г.Фрейндліхом, поверхня більшості адсорбентів неоднорідна, між адсорбованими частинками існує взаємодія, і адсорбція часто не обмежується утворенням мономолекулярного шару. І в цьому випадку рівняння ізотерми ускладнюється. Фрейндліх припустив, що маса адсорбованого газу чи розчиненої речовини, що припадає на одиницю маси адсорбента, повинна бути пропорційна рівноважному тиску (для газу) чи рівноважній концентрації (для розчину) в певному дробовому степені. Це припущення виражається емпіричним рівнянням:

$$x = Kp^{1/n} \text{ або } x = KC^{1/n},$$

де x – маса адсорбованої речовини, що припадає на 1 г адсорбента, г; p – рівноважний тиск; C – рівноважна концентрація; K і n – константи.

В логарифмічній формі:

$$\lg x = \frac{1}{n} \lg C + \lg K$$

Залежність $\lg x$ від $\lg C$ виражається прямою лінією, тангенс нахилу якої дорівнює $1/n$, і яка відтинає на осі ординат відрізок довжиною $\lg K$ (рис. 16).

Ізотерма адсорбції Фрейндліха відрізняється від ізотерми Ленгмюра відсутністю зони насичення.

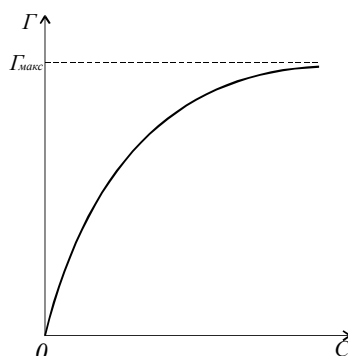


Рис. 16. Ізотерма адсорбції Ленгмюра

Рівняння Фрейндліха співпадає з дослідними даними лише для малих і середніх концентрацій, для великих концентрацій воно не справджується.

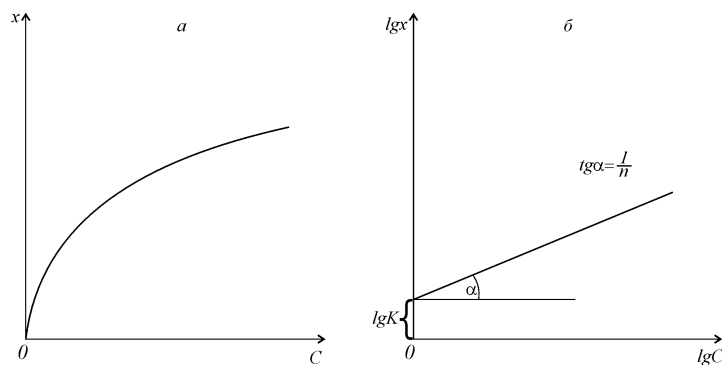


Рис. 17. Ізотерми адсорбції Фрейндліха, побудовані в координатах $x - C$ (а) та $\lg x - \lg C$ (б)

Теорія полімолекулярної адсорбції. Експерименти виявили, що на практиці зустрічаються ізотерми, права частина яких різко піднімається вгору (рис. 18), що свідчить про взаємодію адсорбованих шарів молекул з адсорбатом, коли адсорбовані молекули утворюють шари.

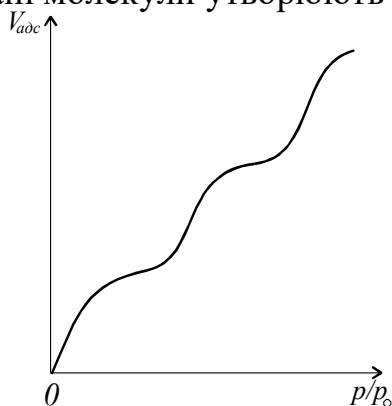


Рис. 18. Ізотерма полімолекулярної адсорбції

Для пояснення цього явища й опису так званих S -подібних ізотерм адсорбції М. Полянй запропонував теорію полімолекулярної адсорбції. В основі цієї теорії лежать такі положення.

1. Адсорбція створюється винятково фізичними силами.
2. На поверхні адсорбента немає активних центрів, а адсорбційні сили діють поблизу поверхні адсорбента, утворюючи неперервне силове поле.
3. Силове поле, що зумовлює адсорбцію, діє на відстані, які більші, ніж розміри окремих молекул адсорбату, тобто біля поверхні адсорбента існує так званий адсорбційний об'єм, який заповнюється при адсорбції молекулами адсорбата.
4. Притягання молекули адсорбата поверхнею адсорбента не залежить від наявності в адсорбційному об'ємі інших молекул, внаслідок чого можлива полімолекулярна адсорбція.
5. Адсорбційні сили не залежать від температури, отже зі зміною температури адсорбційний об'єм не змінюється.

Узагальнена теорія Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ). Ця теорія узагальнила уявлення Ленгмюра і Полянй й описала ізотерми різної форми за допомогою одного рівняння. Основні положення цієї теорії такі.

1. На поверхні адсорбента є певне число рівноцінних в енергетичному відношенні активних центрів.
2. Взаємодія сусідніх адсорбованих молекул у першому й останньому шарах відсутня.

3. Кожна молекула попереднього шару може бути активним центром для адсорбції наступного адсорбційного шару.
4. Припускається, що всі молекули в другому і більш далеких шарах поведуться як молекули рідини.

Рівняння BET:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{C - 1}{V_M C} \frac{p}{p_0},$$

де p_0 – тиск насиченої пари; V – об’єм адсорбованого газу при даному тиску газу p ; V_M – об’єм адсорбованого газу в моношарі; C – константа, яка характеризує енергію взаємодії сконденсованого адсорбату з поверхнею адсорбента ($C = e^{\Delta\varepsilon/RT}$, де $\Delta\varepsilon$ – чиста теплота адсорбції, котра визначається як різниця між теплотою адсорбції газу в першому шарі і теплотою зрідження газу). Константа C є відношенням константи рівноваги адсорбції (з мономолекулярним шаром) і константи конденсації пари.

Знаходячи залежність лівої частини попереднього рівняння від p/p_0 , отримують на графіку пряму лінію, нахил якої становить $\frac{C - 1}{V_M C}$, а відрізок на осі ординат $-\frac{1}{V_M C}$. Звідси можна визначити значення V_M і C .

Капілярна конденсація. При сорбції пари на пористих твердих адсорбентах можлива капілярна конденсація. Спочатку пара адсорбується на стінках пор (капілярів) адсорбента, а потім конденсується в рідину. Шари цієї рідини з’єднуються, заповнюючи частково найтонші капіляри рідиною і утворюючи увігнутий меніск. Тиск насиченої пари над увігнутим меніском завжди менший за тиск пари над плоскою поверхнею рідини, тому пара починає конденсуватися над увігнутим меніском і капіляри повністю заповнюються рідиною. Ізотерма сорбції при капілярній конденсації має S-подібну форму (рис. 19). При малих тисках крива є звичайною ізотермою адсорбції, при наближенні до межі адсорбції вона різко піднімається вгору. Ця ділянка відповідає масі сорбованої речовини в результаті капілярної конденсації.

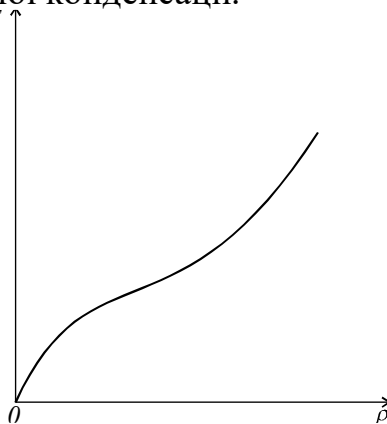


Рис. 19. Ізотерма сорбції при капілярній конденсації

Лекція 11. Особливості та молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем.

1. Особливості руху частинок дисперсних систем.
2. Броунівський рух частинок дисперсних систем.
3. Особливості дифузії. Дифузія в колоїдних розчинах.
4. Седиментація. Седиментаційна стійкість. Седиментаційний аналіз.

Особливості руху частинок дисперсних систем. В результаті теоретичних та експериментальних досліджень було встановлено, що молекулярно-кінетичні уявлення про істинні розчини можна застосовувати і до колоїдних розчинів. Молекулярно-кінетичну теорію застосовують для систем, які мають частинки розміром від 10^{-5} м і менше (частинки достатньо малі, щоб брати участь у тепловому русі). Тобто, для колоїдних та мікрогетерогенних систем.

Вивчення молекулярно-кінетичних властивостей дисперсної системи (ДС) пов'язано з аналізом поведінки колоїдних та мікрогетерогенних утворень в дисперсійному середовищі. Колоїдні частинки в ДС з рухомим дисперсійним середовищем (рідким чи газоподібним) є елементарними кінетичними частинками, які подібно до молекул, перебувають у постійному хаотичному тепловому русі. Але цей рух сповільнений за рахунок відносно великих розмірів колоїдних частинок.

Для *газів* характерний хаотичний рух молекул; для *твердих тіл* – хаотичний рух атомів навколо свого положення рівноваги; для *рідин* – хаотичний рух молекул (з проміжним значенням між газами і твердим тілом).

Хаотичний тепловий рух молекул зумовлює існування таких явищ:

- 1) **броунівський рух**¹ (рух частинок дисперсної фази);
- 2) **дифузія**² (переміщення частинок із шару з більшою концентрацією до шару з меншою концентрацією по всій системі до її повного вирівнювання);
- 3) **осмотичний тиск**³ (тиск, що виникає на напівпроникній мембрані з боку розчину з більшою концентрацією).

Броунівський рух частинок дисперсних систем. Броунівський рух (ботанік Р. Броун вперше спостерігав безладний рух частинок) є наслідком співударів частинок дисперсної фази з молекулами дисперсійного середовища. Характер руху частинок залежить від їх розмірів. Крупні частинки (10^{-4} м), які помітні в мікроскоп ніби тремтять, виробляючи коливання біля певного центру. Дрібніші частинки (від 10^{-5} м і менше) коливаються сильніше. Колоїдні частинки, які помітні в ультрамікроскоп переміщуються хаотично.

Внаслідок переміщень частинки постійно змінюють напрям руху за рахунок ударів з молекулами середовища. *Наприклад*, частота зіткнень молекул води одна з одною становить 10^{14} с⁻¹, а з колоїдними частинками $\approx 10^{20}$ с⁻¹. При кожному зіткненні з молекулою середовища колоїдна частинка змінює напрям руху. Однак вона переміщується на незначну відстань, оскільки маса частинки в тисячі разів більша, ніж маса молекули речовини дисперсійного середовища (рис. 20).

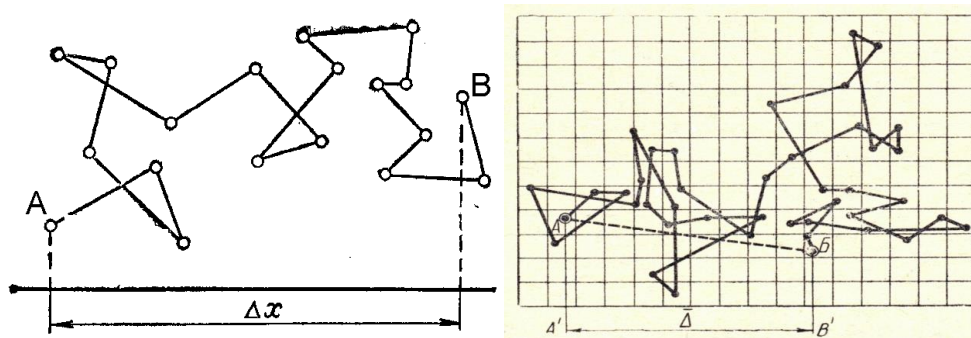


Рис. 20. Схема броунівського руху однієї частинки

Переміщення частинки після кожного зіткнення досить незначне, тому для характеристики броунівського руху визначають зміщення частинки (Δ) в площині спостереження за час (τ).

- Дійсне переміщення частинки в просторі можна уявити у вигляді ламаної лінії, яка сполучає точки знаходження частинки в початковий і кінцевий моменти спостереження.

- Середнє значення квадрата зміщення пропорційне числу елементарних переміщень, а оскільки ці переміщення відбуваються за невеликі однакові проміжки часу, то

$$\Delta^2 = Q \cdot \tau$$

Коефіцієнт Q у даному рівнянні залежить від:

- 1) інтенсивності теплового руху (середньої кінетичної енергії теплового руху молекул рідини, зіткнення яких з часточками приводить до броунівського руху);
- 2) в'язкості середовища, у якому відбувається цей рух.

Особливості дифузії. Явища дифузії зустрічаються в багатьох виробництвах: консервуванні харчових продуктів, фарбуванні тканин, дубленні шкіри. Дифузія відбувається внаслідок теплового руху молекул середовища і розподілених у ньому колоїдних частинок до вирівнювання концентрації. **Дифузія** – це довільний (самовільний) процес переміщення частинок під дією теплового руху (для колоїдних частинок – броунівського) у напрямку вирівнювання їх концентрацій по об'єму дисперсійного середовища.

Отже,

- дифузія спостерігається лише в системах з нерівними значеннями концентрацій (зміна концентрації на одиницю відстані називається **градієнтом концентрації**);
- дифузія закінчується настанням рівноваги, для якої характерний рівномірний розподіл частинок по всьому об'єму (процес дифузії завжди необоротний);
- дифузія – універсальний процес спостерігається і в істинних розчинах, і в газових сумішах, і в дисперсних системах (але якщо частинки дисперсної фази достатньо малі, щоб брати участь у броунівському русі);
- швидкість дифузії для різних систем різна, оскільки залежить від розміру частинок: чим більші розміри дифундуючих частинок, тим менша швидкість дифузії (колоїдні частинки дифундують значно повільніше, ніж молекули та йони).

Швидкість дифузії характеризується **першим законом Фіка**: у процесі дифузії здійснюється перенесення речовини у напрямку координати (X) пропорційне градієнту концентрації ($\frac{dc}{dx}$):

$$m_x = -D \frac{dc}{dx} S \tau$$

де m_x – маса (кількість) перенесеної речовини, в молях; D – коефіцієнт дифузії, m^2/c або $m^2/\text{добу}$; $\frac{dc}{dx}$ – градієнт концентрації цієї речовини, S – площа поперечного перерізу, через яку дифундує речовина; τ – час, в секундах. Знак «мінус» означає що із збільшенням відстані (X) концентрація зменшується.

Маса речовини перенесеної за одиницю часу крізь одиницю площі перетинки у напрямку координати X називається **дифузійним потоком або швидкістю дифузії** (j_D):

$$\frac{m_x}{S \cdot \tau} = j_D$$

Оскільки дифузія є процесом вирівнювання концентрацій, то швидкість дифузії пропорційна градієнту концентрацій:

$$j_D = -D \frac{dc}{dx}$$

Дифузійний потік пропорційний градієнту концентрації ($\frac{dc}{dx}$); інтенсивності теплового руху ($k \cdot T$); рухливості дифундуючих частинок (μ):

$$j_D = -\mu \cdot k \cdot T \frac{dc}{dx};$$

де k – стала Больцмана ($k = \frac{R}{N_A}$)

Рухливість відображає пропорційну залежність між швидкістю переміщення частинок і силою, що зумовлює їх рух (для дифузії такою силою є градієнт концентрації). Зіставивши рівняння отримаємо, що

$$D = \mu \cdot k \cdot T$$

Коефіцієнт дифузії пропорційний рухливості, а відповідно, і швидкості частинок. Коефіцієнт дифузії характеризує здатність речовини до дифузії. Оскільки $\mu = \frac{1}{B}$ (рухливість обернено пропорційна опору середовища), то

$$D = \frac{k \cdot T}{B} \quad \text{– рівняння Енштейна}$$

Для частинок, що мають майже сферичну форму $B = 6\pi \cdot r \cdot \eta$

$$\text{Звідси } D = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot r \cdot \eta}$$

B - коефіцієнт тертя; r - радіус частинок, що здійснюють броунівський рух

Вираз, що встановлює зв'язок між коефіцієнтом дифузії, в'язкістю дисперсійного середовища, температурою і розміром частинок – це **математичний вираз закону дифузії Енштейна** (1905р.): коефіцієнт дифузії прямо пропорційний температурі та обернено пропорційний розміру частинок, що дифундують і в'язкості середовища.

На основі попереднього рівняння можна знайти молярну масу речовини дисперсної фази, якщо відома її густина (ρ)

$$[M = m_0 \cdot N_A = V \cdot \rho \cdot N_A = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \rho \cdot N_A]$$

$$r = \frac{kT}{6\pi D \eta}$$

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \rho \cdot N_A$$

M – маса 1 моля ($M = m_0 \cdot N_A$); m_0 – маса 1 частинки ($m_0 = V \cdot \rho$); V – об'єм частинки ($V = \frac{4}{3} \pi r^3$)

$$M = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{kT}{6\pi D\eta} \right)^3 \rho \cdot N_A = \frac{4\pi\rho N_A k^3 T^3}{3 \cdot 216 \cdot \pi^3 D^3 \eta^3} = \frac{\rho \cdot N_A k^3 T^3}{162 \cdot \pi^2 D^3 \eta^3} = \frac{k\rho}{D^3}$$

$$M = \frac{k\rho}{D^3}$$

Дифузія в колоїдних розчинах. Розглянуті рівняння належать до дифузійних процесів в істинних розчинах. Для встановлення закономірностей дифузійних процесів в колоїдних розчинах **Енштейн** і **Смолуковський** розробили незалежно один від одного рівняння залежності зміщення частинок (Δ) від коефіцієнта дифузії (D): $\Delta = f(D)$. У їх роботах параметр (Δ) отримав назву *середньоквадратичне зміщення (зсув) частинки*. Для частинок, які мають майже сферичну форму

$$\Delta^2 = 2 \cdot D \cdot \tau \quad \text{або} \quad \Delta = \sqrt{2 \cdot D \cdot \tau}$$

де τ – час, за який зсування частинок становить величину Δ .

Це рівняння є математичним виразом *закону броунівського руху Енштейна-Смолуковського* (1905 р.): при випадковому переміщенні середнє зміщення частинки в одному напрямку прямо пропорційне кореню квадратному від часу переміщення.

З врахуванням попередньої формули рівняння набуває вигляду:

$$\Delta = \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot T \cdot \tau}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta}} = \sqrt{\frac{k \cdot T \cdot \tau}{3 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta}}$$

Однак, частинка зміщується не тільки в одному напрямку (наприклад напрямку координати x), а в усіх напрямках (i в напрямку координат y та z). Тому дійсне значення Δ втричі більше (ніж визначення лише в напрямку x):

$$\Delta^2 = 6 \cdot D \cdot \tau, \quad \text{або} \quad \Delta = \sqrt{6 \cdot D \cdot \tau}$$

Осмотичний тиск у колоїдних системах. Хаотичний рух молекул приводить до рівномірного розподілу компонентів у системі. Якщо між розчинником (дисперсійним середовищем) і розчином або між двома розчинами різної концентрації помістити напівпроникну перегородку (мембрану), то надлишкова кількість проникнень молекул з боку розчинника або менш концентрованого розчину утворює на мембрані осмотичний тиск, що описується *рівнянням Вант-Гоффа*:

$$P_{\text{осм}} = C_n \cdot R \cdot T = \frac{m}{MV} \cdot R \cdot T$$

Рівняння справедливе і *для колоїдних розчинів*, якщо прийняти, що

$$M = m_0 N_A$$

(M -молекулярна маса, m_0 -маса однієї частини; $N_A = 6,02 \cdot 10^{26}$ частинок).

$$P_{\text{осм}} = \frac{m \cdot R \cdot T}{m_0 \cdot N_A \cdot V} = \nu \cdot K \cdot T$$

$\frac{m}{m_0 \cdot V} = \nu$ – кількість частинок в одиниці об'єму (чисельна концентрація частинок); $\frac{R}{N_A} = K$ – стала Больцмана

Для лізолів характерний низький і непостійний осмотичний тиск, який майже неможливо виміряти (додаток А). Це пов'язано з великою масою частинок і їх малою концентрацією. На величину осмотичного тиску колоїдних розчинів впливає наявність у них незначних кількостей низькомолекулярних домішок. **Наприклад:**

$$P_{\text{осм к. ч.}} = \frac{m_{\text{к.ч.}}}{M_{\text{к.ч.}}} RT \quad \text{і} \quad P_{\text{осм Д}} = \frac{m_{\text{Д}}}{M_{\text{Д}}} \cdot RT$$

(для колоїдних частинок) (для частинок домішок)

Припустимо, що маса домішок менша від загальної маси колоїдних частинок у 100 разів ($m_{\text{к.ч.}} = 100m_{\text{Д}}$), а молекулярна маса домішок менша від молекулярної маси колоїдних частинок у 10000 разів ($M_{\text{к.ч.}} = 10000M_{\text{Д}}$). Тоді

$$\frac{P_{\text{осм к.ч.}}}{P_{\text{осм Д}}} = \frac{10^2}{10^4} = \frac{1}{10^2}; \quad P_{\text{осм Д}} = 100 P_{\text{осм к.ч.}}$$

Тобто, осмотичний тиск зумовлений наявністю домішок у 100 разів більший, ніж осмотичний тиск зумовлений наявністю колоїдних частинок.

Отже: 1) у процесі очищення колоїдних розчинів їх осмотичний тиск зменшується і стає дуже малим; 2) осмотичний тиск визначається концентрацією частинок і не залежить від їх природи та розміру (навіть при однаковій масовій концентрації розчинів кількість частинок в одиниці об'єму колоїдного розчину набагато менша, ніж в істинному розчині).

Непостійність (нестійкість) осмотичного тиску в колоїдних розчинах пов'язана з їх агрегацією. **Наприклад:** є дві колоїдні системи, які мають однакову за природою дисперсну фазу та однакову масову концентрацію, але різні за розміром частинки. Тоді,

$$\frac{P_{\text{осм}_1}}{P_{\text{осм}_2}} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}; \quad (M = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \rho \cdot N_A)$$

Осмотичний тиск обернено пропорційний кубу радіуса колоїдних частинок. Це означає, що навіть невеликі зміни розмірів частинок ведуть до значних змін осмотичного тиску. Відповідно, коагуляція (злипання) частинок приводить до різкого падіння осмотичного тиску, а розпад агрегатів – до різкого зростання. Тому осмотичний тиск і пов'язані з ним зниження точки замерзання і підвищення точки кипіння дуже малі в колоїдних розчинах.

Осмотичний тиск має велике значення у процесах життєдіяльності організмів. **Наприклад:** з осмотичним тиском пов'язаний перерозподіл води в клітинах: 1) різниця між осмотичним тиском крові і лімфи, 2) різниця між осмотичним тиском міжклітинної рідини і клітинного соку, що приводить до набухання клітин (тургор) чи стискання (плазмоліз). Якщо розчин має однаковий осмотичний тиск (ізотонічний) з міжклітинною рідиною, то вміщені у нього клітини зберігають свій об'єм незмінним.

Седиментація. Седиментаційна стійкість. Хаотично переміщуючись під впливом теплового руху частинки дисперсної фази зазнають дії сил гравітації, а тому повинні або:

- 1) **осідати** (якщо $\rho > \rho_0$), ρ – густина частинок, ρ_0 – густина середовища;
- 2) **спливати** (якщо $\rho < \rho_0$).

Процес осадження частинок (з великою масою) – **седиментація**⁴ викликає дифузію, що намагається вирівняти концентрацію по всьому об'єму. Якщо седиментаційні та дифузійні процеси однакові, то встановлюється рівноважний

але нерівноцінний розподіл частинок по висоті розчину – **седиментаційно-дифузійна рівновага**.

Здатність будь-якої системи зберігати рівномірний розподіл частинок по об'єму називається **седиментаційною (кінетичною) стійкістю**⁵. Вона характеризує **вільнодисперсні системи**, у яких кожна частинка хаотично рухається внаслідок броунівського руху.

Кількісну оцінку цих процесів можна отримати при порівнянні **дифузійних** (j_D) та **седиментаційних** (j_c) **потоків**:

$$j_D = -D \frac{dc}{dx}; \quad j_c = U \cdot c = \frac{m \cdot g}{B} \cdot C$$

U – швидкість седиментації; C – концентрація; m – ефективна маса частинки; g – прискорення вільного падіння; B – коефіцієнт тертя між частинкою і дисперсійним середовищем.

Якщо:

1. $\frac{j_c}{j_D} \gg 1$, то для аналізу поведінки системи можна розглядати лише **седиментацію**;
2. $\frac{j_c}{j_D} \ll 1$, то для аналізу поведінки системи можна розглядати лише **дифузійну**;
3. $\frac{j_c}{j_D} \approx 1$, то для аналізу поведінки системи можна розглядати і **седиментацію і дифузійну**.

$$\frac{j_c}{j_D} = \frac{m \cdot g \cdot C}{B} / D \frac{dc}{dx} = \frac{m \cdot g \cdot C \cdot B}{B \cdot K \cdot T \cdot dc/dx} = \frac{m \cdot g \cdot C}{K \cdot T \cdot dc/dx} = \frac{V \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}{K \cdot T} \cdot \frac{C}{dc/dx}; \quad (D = \frac{K \cdot T}{B})$$

V – об'єм частинки; ρ, ρ_0 – густина дисперсної фази і дисперсійного середовища.

$$\text{У стані рівноваги } (\frac{j_c}{j_D} \approx 1): \quad \frac{m \cdot g \cdot C}{K \cdot T \cdot dc/dx} = 1,$$

$dx = dc$ (вісь x спрямована вертикально вгору), тому

$$\frac{m \cdot g \cdot C}{K \cdot T \cdot dc/dh} = 1, \quad \ln \frac{c_0}{c_h} = \frac{mgh}{KT} = \left(\frac{m \cdot N_A \cdot g \cdot h}{R \cdot T} \right) \quad h = \frac{KT \ln \frac{c_0}{c_h}}{mg};$$

(h – висота, на якій концентрація частинок зменшується в $\frac{c_0}{c_h}$ разів).

Седиментаційний аналіз. Метод визначення розмірів частинок який застосовується при вимірювання швидкості їх осідання називається **седиментаційним аналізом**⁶. Одним із найпоширеніших способів даного методу є визначення швидкості накопичення осаду. Деформація пружини, яка фіксується за допомогою мікроскопа, пропорційна масі осаду. Оскільки частинки різних розмірів осідають неоднаково, то введено поняття:

P – кількість осаду, який випав до моменту часу τ .

A – кількість речовини в стовпчику висотою H .

U – швидкість седиментації.

$$P = \frac{A \cdot U \cdot \tau}{H}; \quad U = \frac{2 \cdot \pi \cdot r^2}{9\gamma} (\rho - \rho_0)g$$

На практиці від методу визначення P переходять до визначення $\frac{dP}{dx}$, тобто до визначення **швидкості нагромадження осаду**. Графічні залежності $P=f(\tau)$ називають **кривими седиментації**. Вони дають всю інформацію для характеристики дисперсності системи. **Наприклад**, рис. 21-24. Точка B (рис. 21) відповідає повному осадженню суспензії за час τ , частинки проходять відстань від поверхні суспензії до дна посудини.

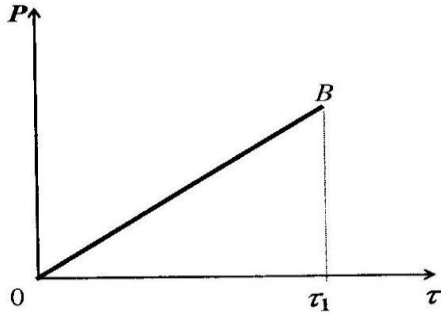


Рис. 21. Графік седиментації для монодисперсної системи.

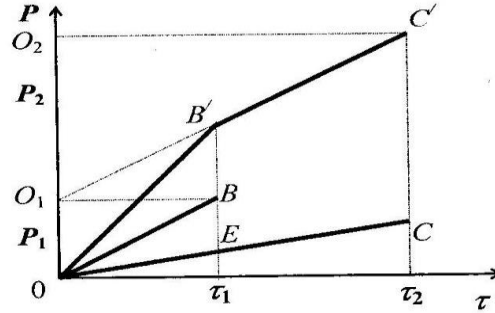


Рис. 22. Крива седиментації для дводисперсної системи.

Процес осідання суспензії, яка складається з 2 фракцій вагою P_1 і P_2 , з частинками радіусів r_1 і r_2 відповідно подано на рис. 23. Лінія OB – відповідає осіданню крупних частинок, а лінія OC – дрібних частинок. Крива OBC' описує сумарний процес осідання дисперсної суспензії, яку отримують геометричним додаванням ліній OB і OC . Абсциси точок B' і C' відповідають моменту повного осідання крупної (τ_1) та дрібної (τ_2) фракцій. Аналогічно, тридисперсна система має три злами, чотири дисперсна – чотири і т.д. На рис. 24 наведена крива седиментації у граничному випадку – полідисперсної системи (на такій кривій завжди є лінійна ділянка OB , яка відповідає малим значенням часу).

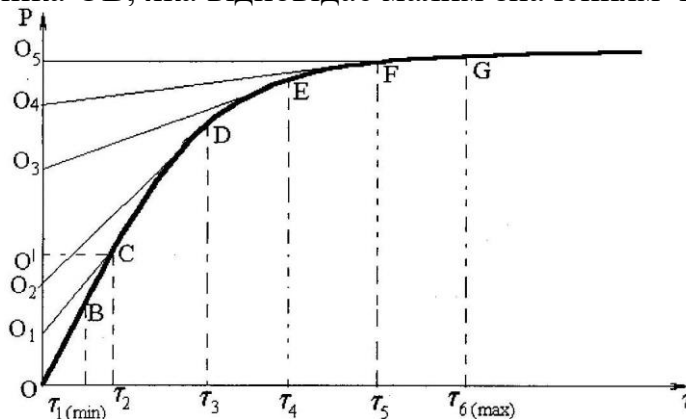


Рис. 23. Графік для седиментації полідисперсної системи.

Абсциса точки B ($\tau_1 = \tau_{1(\min)}$) відповідає часу повного осідання найбільших частинок. Потім швидкість нагромадження осаду зменшується, і пряма OB переходить у криву. Радіус найбільших частинок визначають за часом $\tau_{6(\max)}$ (абсциса точки G). У цей момент нагромадження осаду припиняється. Знаючи радіуси частинок кожної фракції можна побудувати й іншу залежність вмісту у суспензії різних фракцій (рис. 12.6).

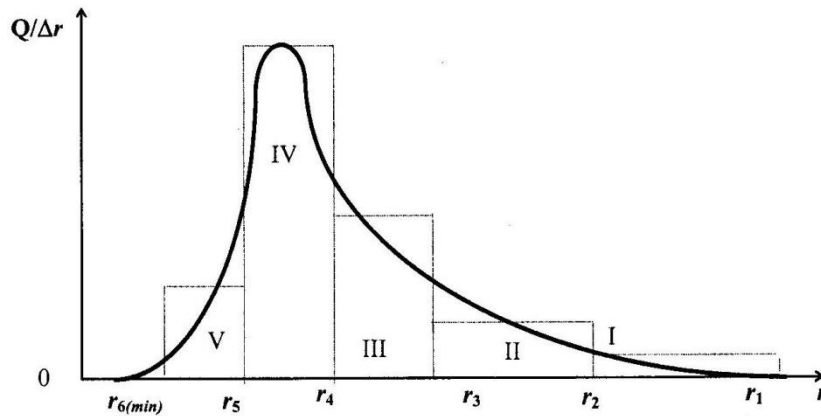


Рис. 24. Побудова кривої розподілу частинок щодо їх радіуса.

Площа прямокутників, позначених пунктиром, визначає ваговий вміст кожної фракції. Дійсно, сторона прямокутника по горизонталі дорівнює Δr_j , по вертикалі - $Q_j / \Delta r_j$. Тоді площа прямокутника дорівнюватиме $Q_j \cdot \Delta r_j \cdot \Delta r_j = Q_j$; ($i = j+1$)

Фракція, яка відповідає максимуму на кривій розподілу, називається **переважною фракцією** даної полідисперсної системи. Криві розподілу є важливою характеристикою ДС. Чим менший інтервал радіусів і вищий максимум кривої розподілу, тим ближча дана суспензія до монодисперсної і навпаки, чим більше розтягнута крива розподілу, тим система більш полідисперсна. Порівняння різних кривих наведено на рис. 25.

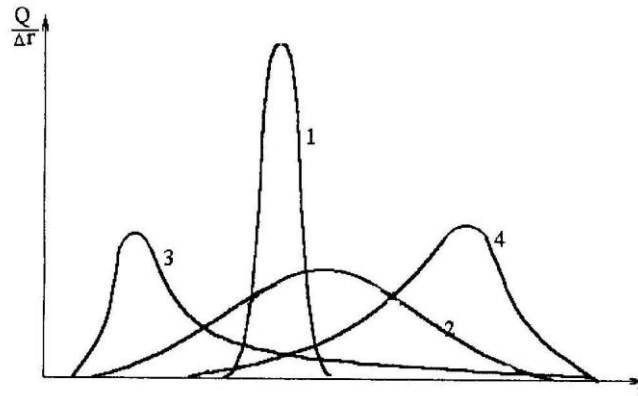


Рис. 25. Типові криві розподілу:

1- система, близька до монодисперсної; 2- найбільш полідисперсна система; 3 - переважний вміст дрібних фракцій; 4 = переважний вміст крупних фракцій.

Здатність до седиментації різних частинок прийнято характеризувати **константою седиментації** (S_c). Вона залежить від: розмірів частинок дисперсної фази; властивостей дисперсійного середовища і дисперсної фази. За одиницю константи седиментації прийнятий **1 Сведберг**: $1\text{Сб}=10^{-13}\text{с}$.

Щоб прискорити швидкість седиментації **А.Думанський** запропонував використовувати штучні відцентрові поля, а **Сведберг** для реалізації цієї ідеї сконструював **ультрацентрифугу**. Вона дає можливість проводити седиментацію не лише золів, але й розчинених ВМС. У сучасних центрифугах фіксують розподілення концентрації за висотою за певні інтервали часу.

Принцип седиментаційного аналізу з використанням відцентрових полів. Відцентрова сила $F_{ц}$, як і нормальне прискорення a_n , пропорційна кривизні траєкторії частинки при постійній лінійній швидкості u .

$$F = m_{\text{омн}} \cdot a_m = m_{\text{омн}} \cdot \frac{u^2}{R} = m_{\text{омн}} \cdot \omega^2 \cdot R$$

Де R – радіус кривизни траєкторії руху частинки; $\omega = u/R$ – кутова швидкість.

Рівновага, що настає під час седиментації, визначається умовою:

$$F_y = F_{mp} \quad \text{або} \quad B \frac{dx}{d\tau} = m_{\text{відн}} \cdot \omega^2 \cdot x$$

x – змінний радіус кривизни траєкторії (відстань ввід центра обертання),
 $\frac{dx}{d\tau}$ – швидкість седиментації.

Умова виконується тоді, коли можна знехтувати силою тяжіння, тобто якщо $F_y \gg mg$.

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{m_{\text{омн}} \cdot \omega^2 \cdot \tau}{B} = S_{\text{сед}} \cdot \omega^2 \cdot \tau; \quad x = x_0 \cdot \exp(S_{\text{сед}} \cdot \omega^2 \cdot \tau)$$

Зсув x (збільшення радіуса траєкторії) змінюється з часом за експотенціальним законом при постійній частоті обертання ротора центрифуги. Якщо допустити, що частинки мають сферичну форму, а їхній рух підкоряється **закону Стокса** ($F_{mp} = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot u$), то;

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2r^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot \tau}{9\eta}; \quad \text{звідси} \quad r = \sqrt{\frac{9\eta \cdot \ln \frac{x}{x_0}}{2(\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot \tau}}$$

Параметри седиментації в сильних відцентрових полях (десятки тисяч обертів за секунду) дозволяють розраховувати молекулярну масу полімерів. Визначивши масу однієї молекули, розраховують молярну масу:

$$M = m \cdot N_A = V \cdot \rho \cdot N_A = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot N_A$$

Єдиним обмеженням застосування цього методу є виконання умови сферичної форми частинок (підпорядкування **закону Стокса**). У протилежному випадку спостерігається істотна розбіжність між теорією і експериментом, а також великі похибки при проведенні дослідів.

Лекція 12. Отримання та очищення колоїдних систем

1. Методи добування колоїдних розчинів.
2. Класифікація диспергаційних методів.
3. Класифікація конденсаційних методів.
4. Методи очищення колоїдних розчинів.

Методи добування колоїдних розчинів. Багато продуктів харчування є складними колоїдними системами. *Наприклад*, молоко, сметана, вершки, морозиво, масло, майонез, маргарин та ін. Колоїдно-хімічні процеси лежать в основі більшості харчових виробництв: виготовлення хлібобулочних та кондитерських виробів, молочних та м'ясних продуктів, пивоваріння та виноробство. Саме тому є важливим питання про методи одержання колоїдних систем.

Методи добування колоїдних розчинів ґрунтуються на тому, що вони ($a = 10^{-9} \dots 10^{-5}$ м) займають проміжне положення між істинними розчинами ($a < 10^{-9}$

м) та грубодисперсними системами ($a > 10^{-5}$ м). Відповідно, колоїдні розчини можна отримати двома оберненими методами (рис. 26):

- 1) **диспергаційні методи** (подрібнення великих частинок на менші – диспергування¹);
- 2) **конденсаційні методи** (укрупнення молекул або іонів до частинок більших розмірів – агрегація²).

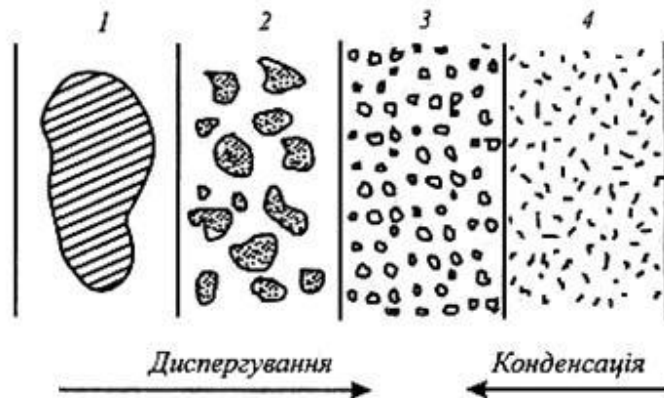


Рис. 26. Одержання колоїдних розчинів:

1 – речовина; 2 – частинки грубої зависі (суспензії); 3 – колоїдний розчин (міцели); 4 – істинний розчин (молекули та йони).

Однак, незалежно від методу отримання, колоїдні системи повинні відповідати двом умовам:

- 1) нерозчинність або слабка розчинність дисперсної фази у дисперсійному середовищі;
- 2) наявність у системі спеціальних речовин, які здатні стабілізувати колоїдні частини, що утворились в дисперсійному середовищі – **стабілізаторів**.

Диспергаційні методи. Суть даних методів полягає у подрібненні великих твердих чи рідких частинок до колоїдного стану для створення максимально можливої питомої міжфазної поверхні. При диспергуванні на утворення нової поверхні витрачається робота і це супроводжується збільшенням вільної поверхневої енергії системи. Робота витрачається на подолання міжмолекулярних сил при подрібненні речовини. Характеристикою диспергування є **питома робота диспергування**, яка кількісно характеризує здатність даного тіла диспергуватися у даному середовищі. Вона також може служити мірою сил міжмолекулярного зчеплення в тілі.

$$A_0 = A / \Delta S$$

де A_0 – питома робота диспергування; A – вся витрачена робота; ΔS – новоутворена поверхня.

За розмірністю A_0 збігається з питомою вільною поверхневою енергією на межі розподілу фаз чи з поверхневою енергією тіла, що диспергується. Тому величина A_0 практично пропорційна поверхневій енергії тіла, яке диспергується.

$$A = \sigma * \Delta S$$

($\sigma * \Delta S$ – робота яка перетворюється у вільну поверхневу енергію).

$$A_0 = \frac{A}{\Delta S} = \frac{\sigma * \Delta S}{\Delta S} = \sigma * K,$$

де K – параметр, який характеризує необоротність диспергування.

Класифікація диспергаційних методів

(залежно від виду витраченої енергії)

Механічні методи диспергування. Механічне подрібнення проводять у спеціальних промислових та лабораторних пристроях – млинах: в *кулькових* і *планетарних млинах* матеріал піддають грубому диспергуванню до частинок розміром $10^{-4} \dots 10^{-5}$ м; у *вібротлинах* та *колоїдних млинах* проводять тонке подрібнення при інтенсивному перетиранні під дією величезних зсувних навантажень (грубодисперсні частинки втягуються відцентровими силами у вузьку щілину). Ці прилади використовують для диспергування твердих матеріалів і рідин у рідкому середовищі при одержанні суспензій та емульсій. Диспергування проводять з додаванням стабілізаторів (ПАР, електроліти, ВМС), які також зменшують витрати роботи на утворення нової поверхні на межі «тверде тіло – рідина». Емульсії добувають при інтенсивному перемішуванні суміші компонентів, збовтуванні або пропусканні однієї рідини в іншу через різні форсунки, з використанням ПАР.

Механічне диспергування широко використовують у різних галузях промисловості: при збагаченні руд, у виробництві цементу, пігментів для фарб; в техніці для отримання тонкодисперсних порошоків; у с/г для боротьби зі шкідниками і хворобами рослин; у фармацевтичній промисловості для приготування ліків; у харчовій промисловості для приготування емульсій тощо. Механічне диспергування поширене і в природі. *Наприклад*, під впливом хвиль розтирається велика кількість мінералів берегової смуги; при вивітрюванні, дії вологи, різних змінах температури, життєдіяльності організмів механічно роздрібнюються гірські породи.

Електричні методи диспергування

Ці методи базуються на тому, що матеріал з електродів, занурених у рідину, випаровують при іскровому розряді або при дії вольтової дуги. При конденсації пари речовини електродів утворюється колоїдна система. Для стабілізації гідрозолів у воду вводять ПАР або полімери (які діють як стабілізатори). Ці методи мають обмежене застосування – так добувають гідрозолі тільки з благородних металів.

Акустичні методи диспергування

Ці методи базуються на використанні напрямленого ультразвукового поля і при цьому диспергування відбувається внаслідок кавітаційного руйнування. **Явище кавітації**³ полягає в тому, що при чергуванні стиснень і розріджень у рідині безперервно утворюються і знову спадаються пустоти. Таке явище викликає великі механічні руйнівні сили, які спроможні диспергувати не тільки рідини, але й тверді частинки. Крім того, під дією ультразвуку відбувається стерилізація колоїдних розчинів, тому кавітація викликає руйнування мікроорганізмів та їх спор.

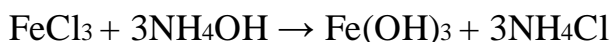
Цим методом диспергують системи, частинки яких є вторинними утвореннями – агрегатами дрібніших частинок. Тому у такий спосіб вдається диспергувати азбест до первинних, дуже тонких волоконць ($d = 2 \cdot 10^{-9}$ м). Акустичний метод широко використовується для добування високо дисперсних емульсій і суспензій придатних для внутрішньовенного введення.

Пептизація

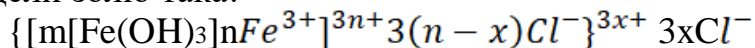
До диспергаційних методів добування золів відносять і фізико-хімічне диспергування або **пептизацію**⁴. Суть методу полягає в тому, що осад, який утворюється при коагуляції переходить в колоїдний розчин. Такий перехід здійснюється: шляхом промивання осаду або з використанням спеціальних речовин – пептизаторів. Тобто, свіжоосаджений сироподібний осад, що утворюється (*наприклад*, дією електроліту на золь), знову переводять у стан золю при видаленні надлишку електроліту промиванням чистим дисперсійним середовищем або при додаванні невеликої кількості речовини-стабілізатора. Ззовні це нагадує процес розчинення денатурованих білків під дією пепсину (звідси й термін «пептизація»). У цьому методі відсутній процес подрібнення частинок великих розмірів до частинок колоїдних розмірів, тому він лише формально є диспергаційним методом.

Способи пептизації

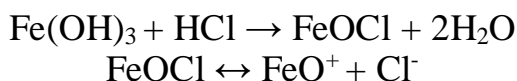
1. Адсорбційна пептизація спостерігається при додаванні до осаду такого електроліту, до складу якого входить іон-пептизатор, здатний до вибіркової адсорбції на осаді, згідно з правилом Паннета-Фаянса. *Наприклад*, золь гідроксиду Fe (III) одержують обробкою осаду розчином електроліту, в складі якого є іон-пептизатор. У розчині FeCl₃ іоном-пептизатором для осаду Fe(OH)₃ буде іон Fe³⁺



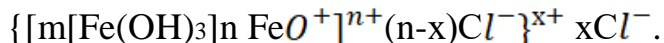
Будова міцели золю така:



2. Хімічна пептизація спостерігається при додаванні до осадів, які не мають ПЕШ на своїх частинках, речовин, що вступають в реакцію з поверхнею осаду. При цьому важливо, щоб кількість реагенту, що розчиняє осад, була дуже малою, інакше може розчинитися весь осад. Внаслідок розчинення поверхні осаду утворюється електроліт-пептизатор. Він пептизує ту частину осаду, що залишилася. *Наприклад*, до осаду Fe(OH)₃ додають розчин HCl і при цьому утворюється електроліт FeOCl, який дисоціює з утворенням іона-пептизатора FeO⁺



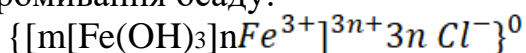
Будова міцели золю така:



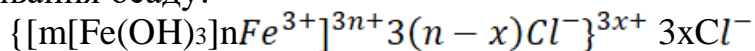
Пептизація може спостерігатися і при додаванні до осаду неелектролітів. *Наприклад*, багатоатомних спиртів, органічних кислот. Молекули неелектролітів адсорбуються на частинках осаду і захищають їх від злипання.

3. Пептизація розчинником спостерігається при промиванні осаду розчинником, що зменшує концентрацію електроліту в осаді і приводить до розштовхування колоїдних частинок – осад переходить в золь. Пептизації промивання розчинником підлягають осади, які були одержані при значному надлишку одного з реагентів. У цьому випадку на частинах осаду є ПЕШ, але він сильно стиснутий за рахунок високої концентрації електроліту. При такому стані ПЕШ електростатичні сили відштовхування між частинками осаду не проявляються. Щоб відновити останні та створити нормальну структуру ПЕШ, необхідно зменшити концентрацію електроліту в осаді. Для цього осад

промивають чистим розчинником або дисперсійним середовищем. Надлишок електроліту вимивається і утворюється стійкий золь. *Наприклад*, формула міцели золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до промивання осаду:



Після промивання осаду:



Особливості пептизації

Механізм процесу пептизації може бути двояким. При промиванні пептизація реалізується за рахунок усунення з осаду коагулюючих іонів. Якщо ж процес пептизації проводять за допомогою пептизаторів, то механізм дещо інший. Колоїдні частинки осаду адсорбують на своїй поверхні пептизатори. На частинках формуються або подвійний електричний шар, або сольватні оболонки. Обидва фактори приводять або до різкого зниження сил зчеплення між колоїдними частинками, або до повного їх усунення. Звільнені колоїдні частинки за законами теплового руху, рівномірно розподіляються в дисперсійному середовищі. З цих позицій процес пептизації є оберненим процесу коагуляції.

Процес пептизації має кілька специфічних особливостей і якісно-кількісних закономірностей. Зокрема, не завжди є можливість пептизувати осад. Цьому перешкоджають такі явища, як рекристалізація і старіння. Обидва процеси призводять до зрощування частинок. Якщо осад був отриманий в результаті коагуляції золю полівалентними іонами, які при адсорбції на поверхні частинок міцно утримуються на ній, то процес пептизації здійснити досить складно. При застосуванні пептизаторів відсутні стехіометричні співвідношення між кількістю пептизатора і пептизованого осаду. Від кількості пептизатора залежить дисперсність частинок в одержуваному золі: мало пептизатора – більші частинки, багато пептизатора – кількість первинних частинок зростає.

Процес пептизації характеризується також певною швидкістю. Якщо кількість його досить велика, то спочатку процес проходить досить інтенсивно, далі швидкість пептизації сповільнюється. Швидкість її залежить від інтенсивності перемішування та температури: зі збільшенням цих параметрів процес інтенсифікується. При звичайному розчиненні після досягнення стану насичення кількість розчиненої речовини не залежить від кількості речовини, взятої для розчинення, а для процесу пептизації характерна екстремальна залежність. Це пояснюється тим, що для колоїдного розчинення потрібний пептизатор, а для звичайного розчинення – третій компонент не потрібний.

Конденсаційні методи

Конденсаційні методи ґрунтуються на добуванні перенасичених розчинів речовини дисперсної фази у дисперсійному середовищі, з подальшим її виділенням у вигляді частинок колоїдних розмірів (щось схоже до процесу кристалізації, а колоїдні частинки, що утворюються є дрібними кристаликами). Процес відбувається у дві стадії:

I. ***Виникнення зародків*** (центрів кристалізації) у перенасиченому розчині. Перенасичення може бути викликане: 1) хімічною реакцією, при якій утворюється малорозчинна сполука; 2) зниженням якості розчинника (перехід

від кращого розчинника до гіршого); 3) охолодженням розчину та іншими причинами.

П. **Ріст зародків** до кристалів колоїдного розміру. Кількісною характеристикою цього процесу є швидкість утворення зародків, що пропорційна відношенню перенасиченню:

$$V_3 = k * \frac{C_n - C_H}{C_H},$$

де V_3 – швидкість утворення зародків; k – коефіцієнт пропорційності; C_H – коефіцієнт насиченого розчину (відповідає розчинності речовини); C_n – концентрація перенасиченого розчину; $C_n - C_H$ – надлишок речовини, яка може утворювати кристали, і отже, є кількісною мірою швидкості виділення речовини з розчину. Збільшення $C_n - C_H$ і зменшення C_H сприяють утворенню великої кількості зародків, що зумовлює утворенню високо дисперсійної колоїдної системи.

Сучасні теорії росту зародків кристалізації (кристалографічні, дифузійні, адсорбційні та інші), в результаті відкладання на них речовини з пересиченого розчину вказують, що визначальним фактором є дифузія. А кількісну швидкість росту кристалів за дифузійним механізмом можна оцінити:

$$V_3 = \frac{D * S}{\delta} (C_n - C_H),$$

де δ – товщина шару розчину, через який відбувається дифузія (концентрація в шарі товщиною δ росте від C_H на поверхні до C_n в об'ємі перенасиченого розчину).

При отриманні колоїдних систем велику роль відіграє концентрація реагуючих розчинів. При **малих концентраціях** утворюються золі; при **середніх** – опади; при **великих** – гелі, здатні пептизуватися. Це пояснюється тим, що у сильно розведених розчинах швидкість кристалізації невелика, оскільки вона обмежена дифузійними процесами розчиненої речовини до поверхні зародків. У сильно концентрованих розчинах швидкість утворення зародків велика, тому що кристалізація не може привести до швидкого використання речовини і припинення процесу утворення нових зародків. У діапазоні середніх концентрацій швидкості утворення зародків і кристалізації приблизно однакові, що й приводить до формування досить великих частинок.

Для тривалого і стійкого існування колоїдної системи, їй необхідно надати агрегативну стійкість, що пов'язана з адсорбцією стабілізатора на поверхні частинок, що формуються у системі. Присутність стабілізатора в колоїдній системі забезпечується або штучно, або за рахунок певних фізико-хімічних перетворень усередині самої системи. В результаті забезпечується умова для взаємодії між нерозчинною дисперсною фазою та інертним до цієї фази дисперсійним середовищем.

Загальна умова для утворення нової фази – стан перенасичення розчину або пари. При виникненні перенасичень у будь-яких ділянках розчину утворюються агрегати з кількох молекул, які стають зародками нової фази. Чим більша кількість зародків і менша швидкість зростання кристалів, тим вища дисперсність золю.

Класифікація конденсаційних методів
(залежно від типу досягнення системою пересичення)
Фізична конденсація

Фізична конденсація відбувається при фазовому переході розчиненої речовини в нерозчинний стан при зміні зовнішніх умов.

1. Конденсація пари. При конденсації пари в газоподібному середовищі утворюється туман. При сильній конденсації пари двох речовин або при пропусканні пари крізь іншу рідину добувають лізолі. При пропусканні пари простої речовини у рідину завдяки конденсації парів утворюється золь. До цього методу можна віднести електричні способи одержання дисперсій металів, що розпилюють під водою або в органічній рідині у вольтовій дузі (*метод Бредіга*) та в іскровому високочастотному розряді (*метод Сведберга*). Стабілізаторами таких дисперсій є оксиди цих металів, що утворюються як побічні продукти процесу розпилення. Оксиди адсорбуються на частинках металу і утворюють захисний шар.

2. Заміна розчинника. За методом заміни розчинника істинний розчин речовини, з якої треба утворити дисперсну фазу, змішують з великою кількістю нерозчинника цієї речовини цієї речовини. Суміш рідин, у якій нерозчинника набагато більше, ніж розчинника (ці речовини повинні безмежно змішуватися) стає дисперсійним середовищем для нерозчинної в ньому речовини, яка утворює дисперсну фазу. За таких умов добувають пересичений розчин, а далі за загальним механізмом агрегати молекул – колоїдні частини. *Наприклад*, утворення гідрозолів сірки і каніфолі, які розчиняються в етиловому спирті, утворюючи істинний розчин і практично не розчиняються у воді. Тому при додаванні до їх спиртового розчину води, молекули конденсуються у більш тверді агрегати з утворенням стійкого золю.

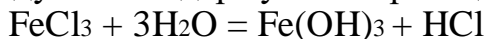
Хімічна конденсація

Хімічна конденсація ґрунтується на проведенні хімічних реакцій у середовищі розчинника, внаслідок яких утворюються нерозчинні речовини (дисперсна фаза). Колоїдні розчини утворюються, якщо швидкість утворення зародків набагато перевищує швидкість їх зростання. Для утворення колоїдної системи необхідна наявність стабілізаторів (продуктів реакції, ПАР, ВМС, електролітів). Для добування колоїдних систем можна використовувати майже усі типи хімічних реакцій. Проте, найчастіше застосовують реакції подвійного обміну, відновлення, окиснення, гідролізу. *Наприклад*:

1. Реакція гідролізу (добування гідрозолу $\text{Fe}(\text{OH})_3$):

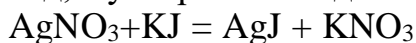
Гідроліз застосовують для одержання золів гідроксидів важких металів.

Наприклад, золі гідроксиду заліза одержують за реакцією:



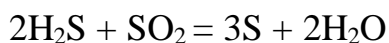
2. Реакція подвійного обміну (добування гідрозолу AgJ):

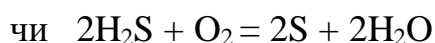
Реакції подвійного обміну дають змогу одержати золі важкорозчинних сполук (сульфідів, галогенідів та інших солей). *Наприклад*, при змішуванні розведених розчинів AgNO_3 та KJ за умови, що один з реагентів є у надлишку, йодид срібла не випадає в осад, а утворює колоїдний розчин.



3. Реакція окиснення (добування гідрозолу сірки):

Наприклад, водень сульфід окиснюють киснем повітря або сульфур (IV) оксидом:





Атоми сірки, що виділились, об'єднуються в частинки колоїдних розмірів.

Диспергаційні методи найчастіше застосовуються для одержання грубодисперсних систем – суспензій, емульсій, порошоків. А для одержання систем з максимальним ступенем дисперсності (10^{-9} - 10^{-7} м) придатні тільки методи конденсації, які майже не потребують енергетичних затрат. Однак, більш важливе практичне значення мають диспергаційні методи.

Методи очищення колоїдних розчинів. Для надання колоїдним розчинам стійкості та вивчення властивостей, їх очищають від домішок електролітів та інших низькомолекулярних сполук. Вони потрапляють у системи під час одержання золів або утворюються одночасно з речовинами, які мають колоїдний ступінь дисперсності. Наявність домішок значно зменшує стійкість золів та перешкоджає дослідженням їх властивостей. Тому для підвищення якості, стійкості і забезпечення функціональних характеристик колоїдні системи піддають очищенню. Основні методи очищення: діаліз і ультрадіаліз.

Діаліз (дифузійний аналіз)

Діаліз – це перший метод очищення запропонований Т.Гремом (1861), який ґрунтується на властивості напівпроникної мембрани (з целофану, пергаменту) пропускати домішки (іони чи молекули малих розмірів) і затримувати колоїдні частинки (макромолекули), які залишаються у вигляді очищеного розчину. Прилади, у якому здійснюється діаліз називаються **діалізаторами** (рис. 27). На сьогодні діаліз проводять через мембрану з колодію (це розчин нітроклітковини в спиртово-ефірній суміші). Для цього, золь, який очищують наливають у мішечок з колодію, який поміщають у посудину, наповнену дистильованою водою. Частинки НМС дифундують крізь мембрану у воду, яку час від часу міняють (або використовують проточну воду).

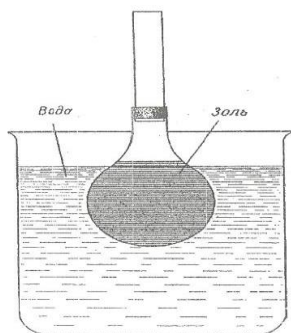


Рис. 27 Діалізатор

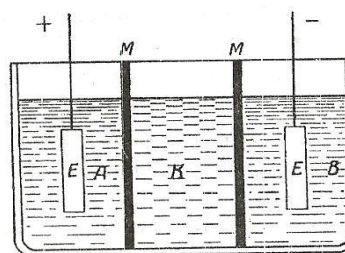


Рис. 28 Електродіалізатор

Для прискорення очищення сьогодні використовують **електродіаліз** – це процес діалізу з електролізом (електричне поле прискорює рух іонів). Електродіалізатор (рис. 28) являє собою три скляні камери, розділені напівпроникними мембранами. У центральній частині розміщується колоїдна система з домішками, а в крайніх – електроди і система циркуляції води. Застосування електролізу дозволяє більш досконало очистити золь.

Електродіаліз є ефективним як завершальний етап звичайного діалізу, коли швидкість дифузії домішок стає незначною внаслідок малого градієнта їх концентрацій по обидва боки мембрани. Це дозволяє застосовувати електростатичне поле великої напруженості без сильного перегрівання основної маси золю. Ефективність електродіалізу можна підвищити завдяки

застосуванню електрохімічноактивних мембран. Вони являють собою мембрани, які попередньо оброблені мають стійкий позитивний чи негативний заряд. Розміщуючи негативно заряджену мембрану в катодній зоні електродіалізатора, а позитивну в анодній, можна досягти збільшення кількості перенесення відповідних іонів.

Практичне застосування електродіалізу

- 1) для очищення від електролітів желатину, клею, дубильних речовин.
- 2) для усунення солей з молочної сироватки. Отримана таким шляхом сироватка містить велику кількість цінної лактози і протеїнів; її використовують для одержання продуктів харчування (застосування звичайного діалізу призводить до витрати цінної лактози).
- 3) за принципом діалізу працює апарат «штучної нирки» кров під тиском пропускається крізь тонкі щілини між мембранами, які омиваються фізіологічним розчином. Завдяки великій площині очищається від «шлаків» – продуктів обміну і розкладання тканин.

Ультрадіаліз (Ультрафільтрація)

Ультрафільтрація – фільтрування колоїдного розчину (або розчину ВМС) крізь напівпроникні ультрафільтри при великій різниці тиску. При цьому розчин частково звільняється від домішок, які проходять крізь ультрафільтр разом з розчинником і частково концентруються. Тому, ультрафільтрація – це не зовсім метод очищення золів, а метод підвищення концентрації дисперсної фази. При цьому склад дисперсійного середовища залишається практично незмінним.

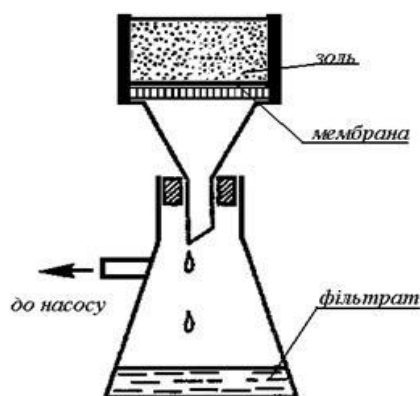


Рис. 29. Ультрафільтрація

Техніку ультрафільтрації вдосконалив **Бехгольд** (1907-1908рр.), який показав, що даний метод можна використовувати для вимірювання величини колоїдних частинок: чим вужчі пори ультрафільтра, тим менші частинки він витримує. Діаметр пор залежить від концентрації розчинів колоїдів: чим більш концентрований розчин, що використовується для виготовлення ультрафільтра, тим вужчі його пори. Використовуючи при ультрафільтрації будь-якого золю ультрафільтри з різним діаметром пор, можна знайти нижню межу, після якої ультрафільтри вже не можуть затримати колоїдні частини. Знаючи діаметр пор фільтра, що затримують фільтрацію і фільтра, що не може затримувати колоїдні частинки, можна визначити розміри колоїдних частинок даного золю.

Ультрафільтрація може бути поєднана з електролізом – **електроультрафільтрація**, що значно прискорює виділення солей з колоїдних розчинів. Вона застосовується для очищення та розділення білків, крові.

При ультрафільтрації застосовують спеціальні ультрафільтри, що виготовляють з пергаменту, азбесту, целюлози. Внаслідок ультрафільтрації на фільтрі залишаються колоїдні частинки, а у фільтрат переходять розчинник і розчинні у ньому НМС.

Лекція 13. Електричні властивості дисперсних систем

1. Будова подвійного електричного шару (ПЕШ).
2. Теорії ПЕШ.
3. Будова колоїдних міцел.
4. Електрокінетичні явища: електрофорез та електроосмос.

Будова подвійного електричного шару (ПЕШ). Поведінка колоїдних систем багато у чому спричинена наявністю на частинках дисперсної фази електричного заряду. Його утворення визначається властивостями дисперсійного середовища (поляризованістю, в'язкістю, наявністю домішок) та зовнішніми умовами (температурою, тиском). Формування зарядів на колоїдних частинках пояснюється наявністю подвійного електричного шару (ПЕШ). Виникнення якого відбувається двома шляхами:

- 1) **селективна адсорбція** одного з іонів електроліту певного знаку на поверхні частинок дисперсної фази;
- 2) **дисоціація (іонізація)** поверхневих молекул речовини дисперсної фази. Наслідком цього є різка зміна взаємодії між частинками дисперсної фази.

Прикладом селективної адсорбції є добування гідрозолу аргентум йодиду з AgNO_3 і KI . Якщо для реакції взятий надлишок KI , то іони I^- адсорбуються на поверхні кристалів AgI і завдяки цьому частинки дисперсної фази набувають негативного заряду (рис. 30 б). Йони I^- називаються **потенціал визначальними**. Йони K^+ , що знаходяться в розчині поблизу міжфазної поверхні, називаються **протиіонами**. В цілому такий комплекс є електронейтральним і називається **міцелою** (рис. 30).

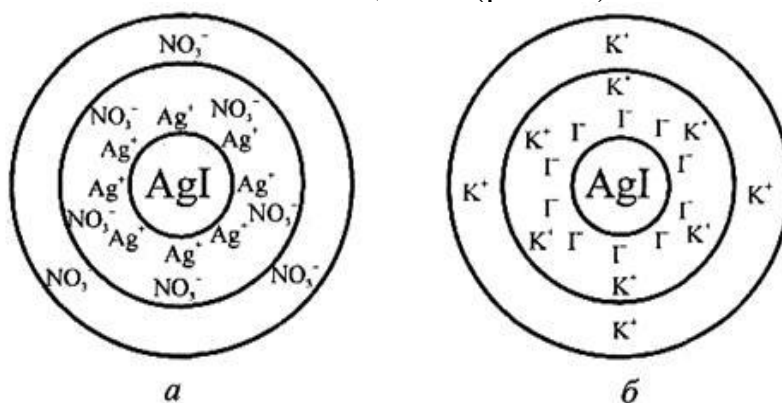


Рис. 30. Схема будови міцели AgI

а – з від'ємно зарядженою частинкою; б – з позитивно зарядженою частинкою

Якщо для реакції взятий надлишок AgNO_3 , то на поверхні кристалів AgI будуть адсорбуватись іони Ag^+ . Завдяки цьому частинки дисперсної фази набувають позитивного заряду (рис. 30 а). У такому випадку йони Ag^+ будуть **потенціал визначальними**, а NO_3^- – **протиіонами**.

Отже, ПЕШ потрібно розглядати як єдину електронейтральну систему, в якій сумарна кількість зарядів протиіонів дорівнює заряду твердої поверхні (внутрішня обкладка ПЕШ з потенціал визначальними іонами). Зовнішня обкладка ПЕШ складається з двох частин: адсорбційної та дифузної (рис. 31). На будову ПЕШ впливає той факт, що йони зовнішнього шару, тобто протиіони, перебувають під дією двох протилежно напрямлених сил:

- 1) електростатичне тяжіння протийонів до зарядженої поверхні твердої фази;
- 2) тепловий рух протийонів, що намагається відірвати їх від поверхні і розподілити рівномірно по всьому об'єму рідини.

В результаті дії протилежно напрямлених сил встановлюється рівновага, що характеризується дифузним розподіленням протийонів в шарі рідини визначеної товщини. Поблизу твердої поверхні густина протийонів найбільша, а в міру віддалення від поверхні падає (рис. 31).

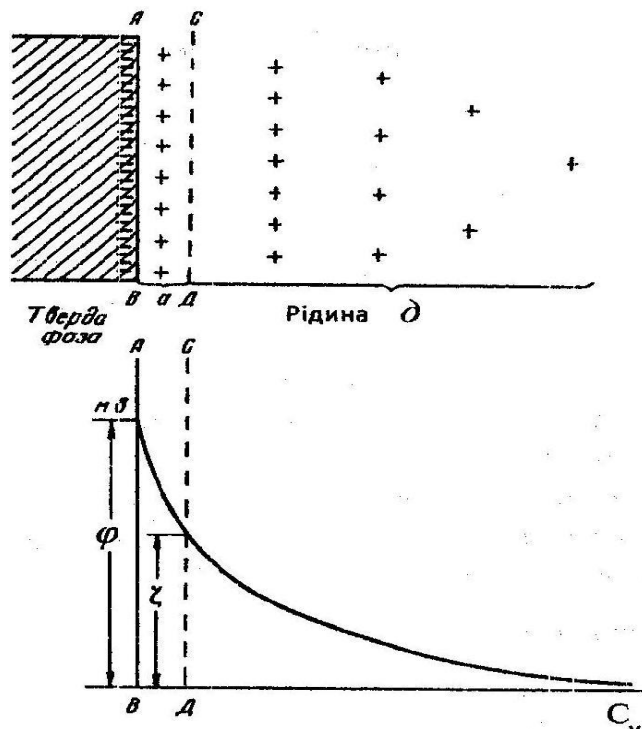


Рис. 31. Утворення ПЕШ на межі твердої фази з рідиною і графік падіння потенціалу.

Незалежно від механізму утворення ПЕШ на межі розділу твердої та рідкої фаз виникають певні електричні потенціали. Основною характеристикою ПЕШ є **потенціал електричного поля** (Y_s). З точки зору термодинаміки це робота перенесення одиниці заряду з певної точки всередині ПЕШ в глибину обміну рідини, де концентрація позитивних і негативних зарядів однакова. Розрізняють такі потенціали:

1) **термодинамічний (поверхневий), або фі (φ-потенціал)²** (Y_s) – на межі поділу фаз. Його знак заряду збігається зі знаком потенціалвизначального іона: чим більша активність потенціал визначальних йонів, тим більша величина повного потенціалу. Величина Y_s пропорційна числу заряджених іонів на поверхні.

2) **електрокінетичний, або дзета (ζ-потенціал)³** (Y_6) виникає в подвійному шарі на межі між частинкою, здатною до руху в електричному полі та оточуючою її рідиною. **Електрокінетичний потенціал** – це стрибок потенціалу між нерухомою (щодо твердої фази) і рухомою частиною ПЕШ (рис. 14.2).

Потенціал електричного поля в ПЕШ зменшується від свого максимального значення на поверхні (Y_s) до нуля за межами цього шару (в об'ємі рідини). Товщина ПЕШ обернено пропорційна іонній силі розчину: з

підвищенням концентрації електролітів у рідині і заряду, утворюючих їх іонів товщина ПЕШ зменшується.

Теорії ПЕШ. Теорія формування ПЕШ пройшла ряд етапів. На сьогодні відомо декілька моделей ПЕШ, яким відповідає різний характер кривих падіння потенціалу і розташування протиіонів у просторі (рис. 32).

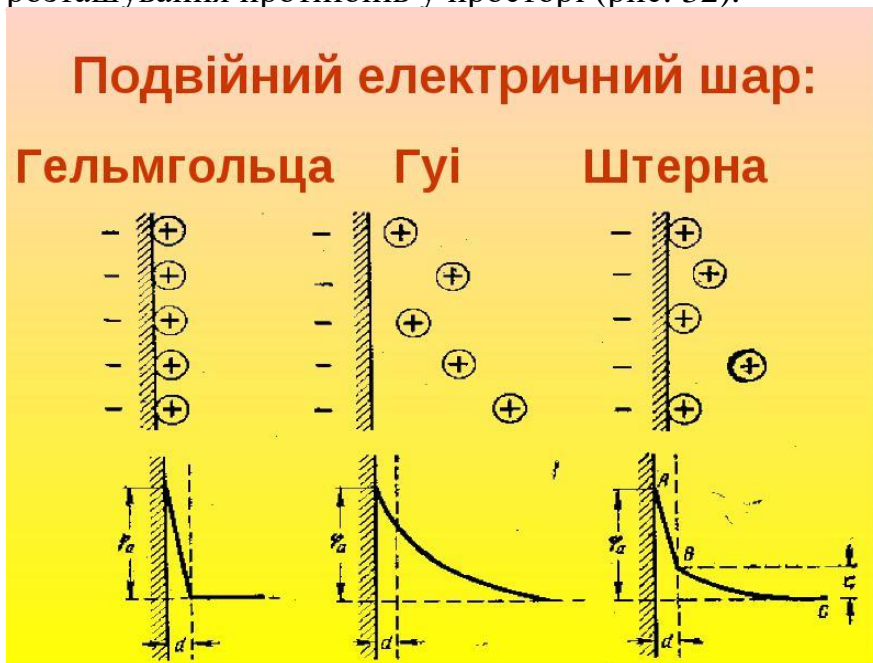


Рис. 32 Структура ПЕШ за різними теоріями.

I. Теорія Гельмгольца-Перрена. Першу найпростішу модель ПЕШ запропонували Гельмгольц і Перрен. Заряди розташовані у вигляді двох рядів різнойменних іонів на межі поділу фаз. Товщина шару дорівнює подвоєному радіусу іонів (близька до молекулярних розмірів). Падіння потенціалу ПЕШ проходить лінійно до нуля. Основним *недоліком цієї теорії* є мала товщина ПЕШ. За експериментальними даними реальна зона зміни потенціалу в межах ПЕШ істотно вища. Таке уявлення про ПЕШ не може пояснити деякі явища, властиві колоїдним системам.

II. Теорія Гуї-Чепмена. Частково усуває недоліки попередньої теорії. Її нововведенням є те, що протиіони не сконцентровані у міжфазній межі, а розкидані в розчині. Розмитість протиіонів у просторі обумовлена їх тепловим рухом, а нерівномірність розподілу електричним полем, яке створюється поверхнею адсорбента, на якій концентруються адсорбовані іони. Концентрація протиіонів у розчині неоднакова. *Недоліками даної теорії* є: 1) нехтування розмірами іонів, що спричинено не врахування мінімальної товщини шару ПЕШ, 2) вона описує явища у сильно розведених розчинах, але не пояснює явища у сильно концентрованих розчинах.

III. Теорія Штерна. Сучасна теорія будови ПЕШ, яка об'єднує дві попередні. В її основу покладено такі положення:

1. Реальні іони мають розміри і вони не можуть наближатись до поверхні адсорбента на відстань ближче, ніж на радіус іона.

2. При взаємодії іонів з поверхнею адсорбента необхідно врахувати наявність взаємодії двох типів – електричного і неелектричного (адсорбційного).

Згідно *теорії Штерна* ПЕШ складається з 2 частин:

- 1) внутрішня – *адсорбційний шар* (шар Штерна)
- 2) зовнішня – *дифузний шар* (шар Гуї).

Перший шар протиіонів (або кілька перших шарів) утримується силами електростатичного поля і поля адсорбційних сил. Він входить до адсорбційного шару. Інша частина протиіонів входить до дифузійного шару. Товщина цього шару може бути значною і залежить від властивостей та складу системи.

Оскільки *теорія Штерна* враховує наявність щільного адсорбційного шару іонів, то це дає можливість виявити вплив їх гідратації на поверхневу щільність зарядів цього шару, а врахування специфічної адсорбції іонів – з'ясувати перезарядку поверхні при наявності у розчині протиіонів з більшою адсорбційною здатністю. ***Краще адсорбуються і ближче підходять до поверхні менш гідратовані іони, які активніше компенсують поверхневий потенціал і відповідно у дифузійному шарі їх буде менше.***

Специфічна адсорбція залежить від спорідненості адсорбованих іонів і поверхні та їх можливості утворювати недисоціюючі поверхневі сполуки. ***Наприклад***, на кристалах добре адсорбуються з розчину ті іони, які утворюють з іонами кристала нерозчинні сполуки.

Більші адсорбційні потенціали мають багатозарядні іони. Іони, які добре адсорбуються в щільному шарі, іноді здатні не тільки повністю компенсувати поверхневий потенціал, але й створювати надлишковий заряд зі знаком заряду протиіонів. Це явище називається **перезарядкою**. Перезарядка призводить до заміни протиіонів у дифузійному шарі на іони з зарядом протилежного знаку. Явище перезарядки відбувається завдяки адсорбції на поверхні іонів.

Теорія Штерна дала пояснення явища перезарядки поверхні, а також розв'язала проблему співвідношення між гальвані-потенціалом і ξ -потенціалом, чого не можна було зробити в рамках попередніх теорій. Згідно з теорією Штерна **площина ковзання** знаходиться за площиною адсорбційного шару. Однак залишається ряд питань, які не з'ясовує і теорія Штерна. Вчення про ПЕШ розвивається і має велике значення з'ясування таких важливих процесів, як виникнення біопотенціалів, коагуляція золів, флотація, іонний обмін та інші.

Будова колоїдних міцел. Згідно міцелярної теорії будови колоїдних розчинів золь складається з двох частин:

- 1) **міцели** – структурна колоїдна частинка дисперсної фази;
- 2) **інтерміцелярної (міжміцелярної) рідини** – дисперсійне середовище. У ньому розчинені електроліти, неелектроліти, ПАВ, які стабілізують колоїдну систему.

Вперше ідею адсорбційного механізму утворення колоїдних міцел висунув **Панет** у 1914 р. Він показав, що кристали деяких нерозчинних солей інтенсивно адсорбують з навколишнього середовища (розчину) іони, які утворюють з протилежно зарядженими іонами кристалічної решітки поверхні адсорбента важкорозчинні сполуки (при утворенні малорозчинної солі енергія гідратації завжди менша за енергію кристалізаційної решітки).

Ідею **Панета** розвинув **Фаянс**, який запропонував схему будови міцел колоїдної системи, яка представлена у *теорії Панета-Фаянса*:

1. Заряд колоїдної частинки, яка утворилась за адсорбційним механізмом завжди визначається спорідненими іонами стабілізатора, здатними добудувати кристалічну решітку або адсорбуватися на поверхні кристала.

2. Добудовування решітки може здійснюватись не тільки іонами, що входять до її складу, але й ізоморфними іонами (*наприклад*, добудовування AgI може здійснюватись не тільки I⁻, але й Cl⁻ і Br⁻).

3. Стабілізатором може бути будь-яка речовина, яка містить іони, здатні добудувати решітку або адсорбуватися на ній.

Розглянемо золь AgI в розбавленому розчині KI. Основу колоїдних частинок золю AgI становлять мікрокристали нерозчинного AgI, які містять у собі m молекул AgI, а точніше m пар іонів Ag⁺ і I⁻. Ці мікрокристали m AgI називаються **агрегатами**. Якщо реакція відбувається при наявності надлишку KI, то згідно **правила Панета-Фаянса** внаслідок вибіркової адсорбції I⁻ на поверхні агрегата виникає негативно заряджений шар з nI^- . Це потенціалутворюючі іони, які разом з агрегатом утворюють **ядро міцели**.

Під дією електростатичних сил до поверхні ядра притягуються іони протилежно заряджені – **протиіони**. Вони компенсують заряд ядра та відновлюють порушену електронейтральність системи. В даному прикладі протиіонами є K⁺. Однак, вони не приєднуються міцно до поверхні ядра, тому що утворюють з нею добре розчинну сполуку. Частина протиіонів ($n-x$) K⁺ знаходиться у шарі рідини, що змочує тверду поверхню ядра (їх концентрація тут більша, ніж у розчині). Інша частина протиіонів x K⁺ слабше зв'язана з ядром і під дією теплового руху дифундує в бік меншої концентрації. Ці протиіони розташовуються у дисперсійному середовищі дифузно (розсіяно), тому й шар, який вони утворюють називається **дифузним**. Агрегат, ядро і перша частина протиіонів, які утворюють **гранулу** або **колоїдну частинку** розташовуються в **адсорбційному шарі** (рис. 33).

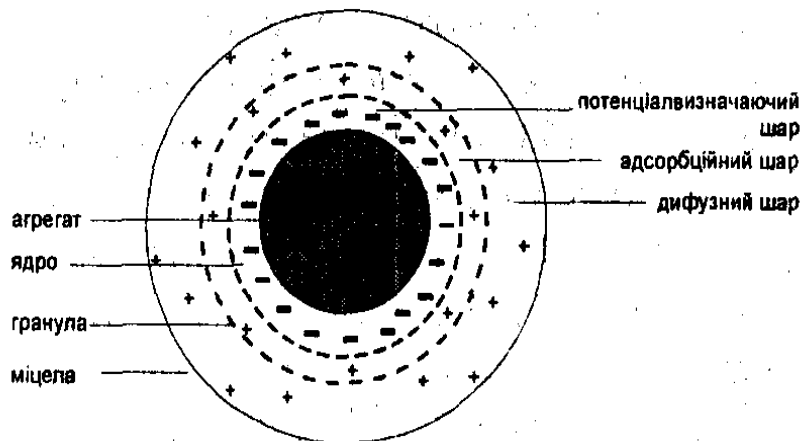
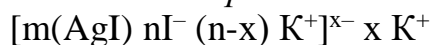


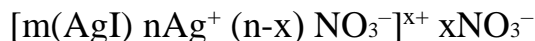
Рис. 33. Схема будови міцели.

На відміну від міцели, яка є електронейтральною, **колоїдна частинка (або гранула) завжди має заряд**. Якщо міцелу золю AgI стабілізувати KI, то колоїдна частинка матиме **негативний заряд**:



m – кількість молекул, що входить до складу агрегату ($m \gg n$); n – кількість потенціал визначаючих іонів; $(n-x)$ – кількість протиіонів, що входять в адсорбційний шар; x – кількість протиіонів, що входять в дифузійний шар.

Якщо міцелу золю AgI стабілізувати AgNO₃, то колоїдна частинка матиме позитивний заряд:

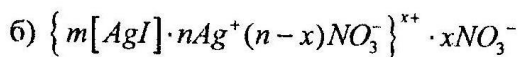
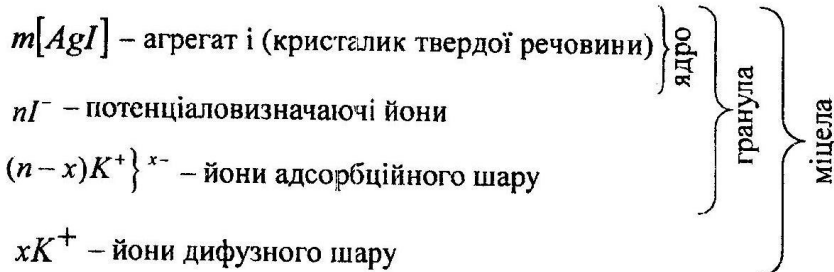
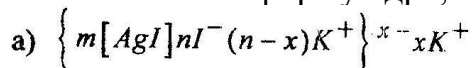


Отже, **колоїдна частинка**⁴ – це складне утворення, в якому речовина дисперсної фази (ядро частинки) перебуває у певному фізико-хімічному зв'язку з оточуючим середовищем (розчином) через стабілізуючий ПЕШ йонів і в ряді випадків через міцну сольватну оболонку з молекул розчинника. Наявність ПЕШ на межі поділу між колоїдною частинкою і середовищем зумовлює стійкість колоїдної системи. При зближенні частинок, оточених ПЕШ, між ними починають діяти сили відштовхування, пов'язані з однойменним зарядом частинок. Але при зближенні частинок між ними з'являються також і сили тяжіння. Система буде зберігати стійкість, якщо сили відштовхування переважатимуть над силами тяжіння.

Форма колоїдних частинок може бути різною:

- 1) **ізодіаметричні** – розміри яких за трьома напрямками простору однакові (кулястої та кубічної форми);
- 2) **анізодіаметричні** – розміри в одному або у двох напрямках значно більші, ніж в інших напрямках (форма дисків, паличок, листочків, зірочок, голочок і т.д.).

Форма міцели зумовлена кристалічною будовою ядра. Атоми або молекули, що входять до складу ядра, утворюють кристалічну решітку певного типу. Тип решітки визначає форму ядра, а отже, і форму міцели.



Межа між гранулою і дифузійним шаром називається межею або **поверхнею ковзання**⁵. Вона вказує на геометричну поверхню по якій відбувається розділення (розрив) міцели при її переміщенні відносно дисперсійного середовища. По цій межі відбувається розрив ПЕШ. **Наприклад**, при русі міцели під дією електричного струму або при участі міцели в броунівському русі.

Електрокінетичні явища: електрофорез та електроосмос. Електрокінетичні явища ґрунтуються на взаємозв'язку між електричними і кінетичними властивостями дисперсних систем. Подвійний електричний шар

на межі поділу дисперсної фази і дисперсійного середовища зумовлює можливість взаємодії дисперсних систем з електричним полем. Ефекти, пов'язані з відносним переміщенням двох фаз під дією електричного поля або з виникненням різниці потенціалів при переміщенні цих двох фаз одна відносно одної, називають **електрокінетичними явищами**⁶.

Усі електрокінетичні явища пов'язані з існуванням на межі поділу фаз ПЕШ. Межа, відносно якої дисперсна фаза і дисперсійне середовище зсуваються одне відносно одного, знаходиться або у дифузійному шарі протиіонів, або на відстані δ від поверхні. Таким чином, хоча Ψ_δ належить до чітко визначених величин, однак виміряти його практично неможливо. Експериментально можна визначити іншу, близьку до Ψ_δ величину – **електрокінетичний потенціал**, або ζ -потенціал. Ця величина означена менш чітко, ніж Ψ_δ , але її можна визначити дослідним шляхом. ζ -потенціал можна також визначити як стрибок потенціалу, що виникає в **площині ковзання** при відносному переміщенні фаз.

Електрокінетичні явища – електроосмос, електрофорез, потенціал перебігу та потенціал седиментації дають змогу виміряти величину ζ -потенціалу.

Електрофорез⁷ – явище спрямованого переміщення частинок дисперсної фази у дисперсійному середовищі під дією зовнішнього електричного поля. Наявність на частинках дисперсної фази електричного заряду вперше встановив **Ф. Рейсс** у 1808 році (рис. 34). У глину були занурені дві скляні трубки, заповнені водою. В кожену трубку були вставлені електроди на які подавалась постійна напруга. Через певний проміжок часу у трубці з позитивним електродом вода стала каламутною (за рахунок переміщення частинок дисперсної фази (глини)). А в трубці з негативним електродом вода залишилась чистою. З результатів дослідів **Рейсс** зробив висновок, що існує вплив електричного поля на характер поведінки частинок дисперсної фази і що вони мають певний заряд.

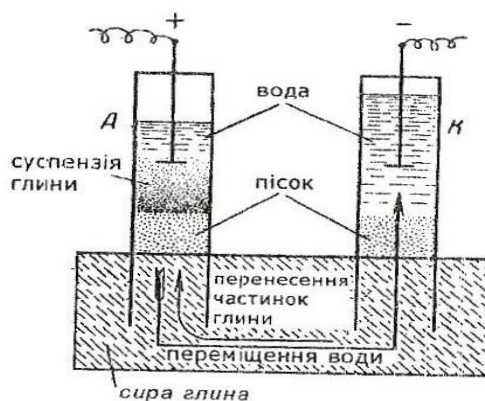


Рис. 34. Схема дослідів Рейсса для електрофорезу.

Електрофорез можна спостерігати в седиментаційно стійких дисперсних системах. Рухливість частинок в електричному полі зумовлена тим, що при накладанні на таку систему зовнішньої різниці потенціалів, **відбувається розрив ПЕШ по площині ковзання**. Внаслідок цього частини одержують певний заряд і переміщуються до електрода з протилежним зарядом. При цьому протиіони дифузійного шару переміщуються до електрода протилежно зарядженого. Швидкість руху частинок дисперсної фази пропорційна величині

їх електрокінетичного потенціалу. Для колоїдних розчинів значення електрокінетичного потенціалу знаходиться в межах 1.5-75тВ. А експериментальні значення електрофонетичної рухливості частинок $=5,0 \cdot 10$ м/с. В

При електрофорезі, як і при електролізі, може відбуватися осадження і розрядження частинок дисперсної фази на електроді. При осадженні частинок дисперсної фази у рідині виникає різниця потенціалів – *ефект Дорна* (потенціал седиментації). Це можна виявити якщо в систему ввести 2 електроди на різній висоті.

Електроосмос⁸ – явище переміщення дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази під дією зовнішнього електричного поля. Явище електроосмосу був відкрито **Рейссом** при дослідженні електролізу води (рис. 35). **Рейсс** перегородив нижню частину U – подібної трубки діафрагмою з кварцового піску і заповнив трубку водою. Під дією зовнішньо-електричного поля рідина пересувалась до віл ємного зарядженого електрода. Рух рідини відбувався доти, поки не встановлювалась різниця рівнів рідини в U- у подібній трубці. Оскільки без діафрагми пересування рідини не відбувалось. **Рейсс** дійшов висновку, що при контакті з частинками кварцового піску, рідина заряджається.

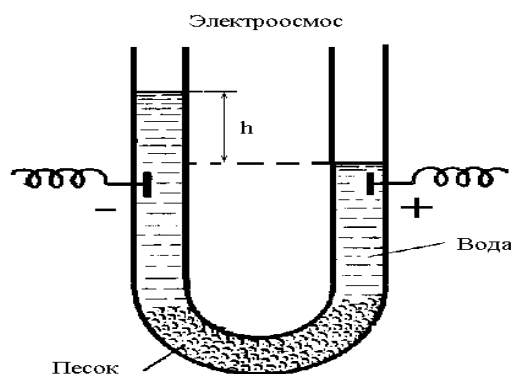


Рис. 35. Схема дослідів Рейсса для електроосмосу.

Удосконалюючи досліди Рейсса, **Відемонн** встановив, що кількість рідини, яка пройшла через капіляри пористої мембрани, прямо пропорційна силі струму. При постійній густині струму кількість розчинника не залежить від площі поперечного перерізу і товщини діафрагми (мембрани). При пропусканні рідини крізь діаграму з пористого матеріалу, розміщену між електродами, виникає різниця потенціалів – *ефект Квінке* (потенціал протікання). Цей потенціал прямо пропорційний різниці тиску по обидва боки пористої мембрани, не залежить від площі, товщини діафрагми і кількості рідини, що протікає крізь неї.

Швидкість електроосмосу, електрофорезу, потенціали протікання і седиментації прямо пропорційні електрокінетичному потенціалу (потенціал площини ковзання), що дає змогу визначити його значення при вивченні електрокінетичних явищ. У найпростіших випадках, зв'язок між електрокінетичним потенціалом і параметрами стану системи визначається рівнянням **Гельмгольца-Смолюховського**:

при електрофоретичних дослідженнях:

$$u = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 H \zeta}{4 \pi \eta},$$

при електроосмотичних дослідженнях:

$$v = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 I \zeta}{\eta \cdot \chi},$$

u – електрофоретична швидкість, м/с; ε – діелектрична проникність розчину; ε_0 – електрична константа ($8,85 \cdot 10^{-12}$ ф/м); H – градієнт потенціалу зовнішнього поля, В/м; η – в'язкість середовища, Н·с/м²; ζ – дзета потенціал; v – електроосмотична швидкість, м³/с; I – сила струму, А; χ – питома електропровідність, 1/Ом·м;

Електрофорез та електроосмос мають велике практичне застосування. **Наприклад, електрофорез** застосовують при обезводненні нафти, у підготовці суспензії і керамічних мас для фарфоровофаянсових виробів, для виготовлення гумових виробів з латексів, для руйнування аерозолів, у лікувальній практиці (додаток В). **Електроосмос** застосовують у процесах зневоднення простих металів і концентрування колоїдних систем, у медицині для зневоднення перев'язувального матеріалу.

Застосування електрокінетичних явищ дозволяє визначити одну із важливих характеристик колоїдних розчинів – електрокінетичний потенціал. За допомогою електрофорезу можна розділити на фракції складні суміші ВМС (це дозволяє створювати нові продукти харчування, харчові добавки). Явище електроосмосу використовують у процесах сушіння, при зневодненні пористих матеріалів, для мікрофільтрації.

Лекція 14. Стійкість та коагуляція дисперсних систем

1. Стійкість дисперсних систем
2. Види стійкості ДС.
3. Види коагуляції колоїдних розчинів електролітами.
4. Антагонізм і синергізм електролітів.
5. Значення стійкості і коагуляції дисперсних систем.

Стійкість дисперсних систем. Стійкість ДС¹ – це здатність системи протягом певного часу зберігати незмінними склад та основні властивості (дисперсність, концентрацію, характер взаємодії між частинками тощо). **Колоїдні системи є термодинамічно нерівноважними (нестійкими) системами**, оскільки мають велику поверхню поділу фаз і велику вільну поверхневу енергію. Довільне зменшення останньої відбувається внаслідок зменшення поверхні поділу фаз. Тому злипання міцел (**коагуляція**), що веде до збільшення розміру колоїдних частинок є термодинамічно вигідним довільним процесом.

Причину нестійкості колоїдних систем закладено в їх гетерогенності. Аналіз нестійкості колоїдних систем з позиції термодинаміки враховує особливості поверхневих явищ на міжфазній межі. Розвинена поверхня обумовлена наявністю достатньо великої і завжди позитивної поверхневої енергії. Оскільки поверхнева енергія для відкритої дисперсної системи є вільною енергією, а система з надлишковою енергією є нестійкою, то колоїдні

системи мають тенденцію до процесів, які супроводжуються зменшенням енергії згідно другого закону термодинаміки ($\Delta H < 0$, $\Delta G < 0$), тобто самовільно прагнуть до стану рівноваги ($\Delta H = 0$, $\Delta G = 0$).

При переході у стан рівноваги вони розділяються на дві суцільні однорідні фази з мінімально можливою площею міжфазної поверхні, але це можливо лише в ідеальному випадку. В реальних умовах подібного стану система може ніколи не досягнути, або йти до нього дуже довго. З іншого боку, енергія перетворення, що відбувається в дисперсних системах, супроводжується певними фізико-хімічними явищами: зміною реакційної здатності системи зі зміною дисперсності, змочуванням, капілярністю, адсорбцією, різними електричними явищами.

Термодинамічне пояснення причини стійкості є досить простим, але не дає відповіді на важливі, в практичному значенні, питання. І в цьому випадку більш ефективним є пояснення нестійкості колоїдних систем з позиції кінетики: стійкість або нестійкість системи визначається багажем сил, що діють між окремими частинками системи. Частинки ДС слабо взаємодіють з молекулами дисперсійного середовища. Між колоїдними частинками діють 2 протилежні сили:

1) **сили зчеплення** або **притягання** (атракційні) сприяють зближенню частинок, які перебувають у броунівському русі і прагнуть утворити з них агрегат. Сили зчеплення за своєю природою близькі до сил міжмолекулярної взаємодії: їх особливістю є різке зростання взаємодії при зближенні поверхневих частинок;

2) **сили відштовхування** перешкоджають зближенню та об'єднанню частинок. Вони мають електронну природу і зумовлені вибірковою адсорбцією одного з іонів електроліту на міжфазній межі. Частинки дисперсної фази однакові за природою, тому вони адсорбують на своїй поверхні іони однакового за знаком заряду (чи позитивного, чи негативного) і згідно закону Кулона ці частинки будуть відштовхуватися. Наявність сил відштовхування перешкоджає зближенню частинок на такі відстані, де починають діяти атракційні сили. Іншою причиною, що перешкоджає зближенню колоїдних частинок є утворення сольватної оболонки з молекул середовища на поверхні частинок.

Отже, якщо переважають сили притягання, то відбувається **коагуляція** – об'єднання частинок в агрегати, а якщо сили відштовхування, то система стає більш стійкою. У більшості випадків сили зчеплення перевищують сили відштовхування, тому двом частинкам вигідніше утворити агрегат, аніж залишитись в ізоляції. Таким чином, нестійкі чи відносно стійкі колоїдні системи визначаються величиною енергетичного бар'єра, що перешкоджає зближенню частинок на близькі відстані. Є багато шляхів для зменшення енергетичного бар'єру, один з них – додавання в систему електроліту, який неспроможний адсорбуватись на поверхні її частинок.

Одні ДС здатні коагулювати відразу після утворення чи навіть у процесі утворення, інші – можуть тривалий час зберігати свій ступінь дисперсності. Тому можна говорити лише про стійкість ДС протягом певного часу. На практиці, в одних випадках необхідно стабілізувати систему (*наприклад*, приготування багатокомпонентних харчових сумішей – соки з м'якоттю,

кисломолочні продукти нового покоління – аерозолі, емульсії, суспензії різного призначення), а в інших – зруйнувати систему (наприклад, при очищенні стічних вод).

Види стійкості ДС. Агрегативна стійкість ДС² – це здатність системи протидіяти злипанню частинок, утримуючи ступінь дисперсності. З огляду на це системи поділяють на 2 класи:

1) **ліофільні** або **термодинамічно стійкі** – довільно диспергуються та існують без додаткової стабілізації (розчини ПАР, ВМС), [$\Delta G < 0$].

2) **ліофобні** або **термодинамічно нестійкі** (золі, емульсії, суспензії), [$\Delta G > 0$].

Колоїдні розчини, на відміну від інших розчинів, є **агрегативно нестійкими системами**, тобто дисперсна фаза може легко виділятися з розчину (**коагулювати**) під дією незначних зовнішніх впливів: нагрівання, заморожування, додавання електролітів. Тому суттєвим є підвищення ступеня агрегативної стійкості зі збільшенням вмісту дисперсної фази. Підвищити агрегативну стійкість колоїдних систем можуть **стабілізатори** – речовини, які здатні адсорбувати і знижувати міжфазний натяг. При цьому енергія системи буде знижена і, відповідно, вищою стане агрегативна стійкість колоїдної системи. Колоїдні системи, які містять стабілізатори можуть існувати досить довго.

Седиментаційна стійкість ДС³ – це здатність системи зберігати рівномірний розподіл частинок по всьому об'єму (протистояння дії сили тяжіння процесам осідання або спливання частинок). Чим вищий ступінь дисперсності, чим ближчі значення густини фаз, чим більша в'язкість дисперсійного середовища, тим більша седиментаційна стійкість. Седиментаційна (або молекулярно-кінетична) стійкість тісно пов'язана з агрегативною: поки колоїдний розчин зберігає агрегативну стійкість, він є і седиментаційно стійким. Втрата агрегативної стійкості приводить до коагуляції золю. При утворенні досить великих агрегатів, система втрачає седиментаційну стійкість і під впливом сили гравітації, агреговані частини осаджуються.

Конденсаційна (або фазова) стійкість ДС⁴ – це здатність змінювати структуру та міцність агрегату, що утворюється під час коагуляції системи (різновид агрегативної стійкості). Виділяють:

1) *конденсаційно стійкі системи* (утворюються при коагуляції нестійкі агрегати або пухкі осади). Хоча їх частинки втрачають свою індивідуальність і рухомість, але зберігаються як окремі утворення досить довгий період часу;

2) *конденсаційно нестійкі системи* (утворюють агрегати з міцною структурою). Це необоротні структури.

Перші 2 види стійкості введені в науку проф. М.Песковим у 1922 році.

15.2. Фактори стійкості

Для надання стійкості ліофобним колоїдним системам необхідна наявність певних факторів стійкості. Виділяють 2 групи факторів, що визначають стійкість (стабілізацію) колоїдних систем:

Перша група – термодинамічні (електростатичний, адсорбційно-сольвативний, ентропійний). Вони пояснюють процеси коагуляції зниженням

поверхневого натягу і, як наслідок, зменшенням ефективності зіткнень частинок дисперсної фази.

1. **Електростатичний фактор.** Електростатичні сили відштовхування між однойменно зарядженими колоїдними частинками на поверхні яких утворюється ПЕШ створюють електростатичний бар'єр. Ці сили зростають зі збільшенням термодинамічного потенціалу (Ψ_s) і особливо електрокінетичного.

2. **Адсорбційно–сольвативний фактор.** Утворення навколо колоїдних частинок шару адсорбованих молекул або сольватних шарів з молекул дисперсійного середовища. Існування розвинутих сольвативних оболонок є механічним бар'єром, що перешкоджає коагуляції.

3. **Ентропійний фактор.** Виявляється у прагненні колоїдних частинок до рівномірного розподілу по всьому об'єму системи за рахунок теплового руху.

Друга група – кінетичні (структурно–механічний, гідродинамічний). Вони знижують швидкість коагуляції і обумовлені гідродинамічними властивостями системи.

1. **Структурно–механічний фактор.** Обумовлений тим, що на руйнування частинок, які мають пружність і механічну міцність потрібні енергія і час.

2. **Гідродинамічний фактор.** Полягає в тому, що при збільшенні в'язкості і густини дисперсійного середовища сповільнюється швидкість руху частинок.

У реальних умовах агрегативна стійкість золів (у колоїдній хімії під стійкість розуміють саме її) зумовлена одночасною дією кількох факторів. При цьому основну роль відіграють електростатичний і адсорбційно – сольвативний фактори. Кожному фактору стійкості відповідає специфічний метод його нейтралізації. *Наприклад*, електростатичний фактор чутливий до введення у систему електролітів.

15.3. Коагуляція колоїдних систем електролітами та її види

Коагуляція колоїдних систем⁵ – процес укрупнення частинок золю в результаті їх злиття при зіткненнях. Це термодинамічно вигідний процес, який у колоїдних системах відбувається довільно. Коагуляція здійснюється поетапно (рис. 36).

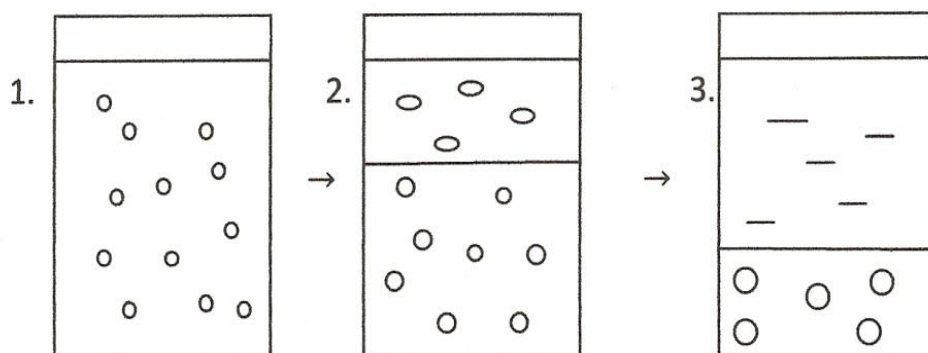


Рис. 36. Схема коагуляції золів

1) сійка ДС; 2) коагуляція; 3) розшарування системи на дисперсійне середовище та осад

I етап – прихована коагуляція (частинки дисперсної фази наближаються і взаємно фіксуються на далеких відстанях). В результаті утворюються агрегати з

декількох частинок, що розділені прошарками дисперсійного середовища – *коагулянт*.

II етап – явна коагуляція (видимі зміни – помутніння, осад, зміна забарвлення). Руйнування прошарків дисперсійного середовища і безпосередній контакт частинок. В результаті утворюються агрегати з міцною структурою з твердих частинок або відбувається повне злиття частинок у системах з рідкою чи газоподібною дисперсною фазою (**коалесценція**). Певний час частинки зберігають свою індивідуальність і цей час називають “**часом життя**”. Після чого частинки доволно зростаються в результаті кристалізації.

Фактори, які викликають коагуляцію:

- зміна температури (підвищення або зниження);
- зміна концентрації дисперсної фази;
- механічні впливи (перемішування);
- дія світла;
- седиментація;
- старіння системи;
- вплив ультразвукового поля;
- дія іонізуючого випромінювання тощо.

Найлегше коагуляція відбувається при додаванні до золю розчинів електролітів. Практично всі електроліти, взяті у достатній кількості, можуть викликати коагуляцію (навіть електроліти, які є стабілізаторами). Головна умова: висока концентрація електроліту для того, щоб стиснути подвійний електричний шар і тим самим знизити енергетичний бар'єр, що перешкоджає злипанню частинок при їх зіткненні.

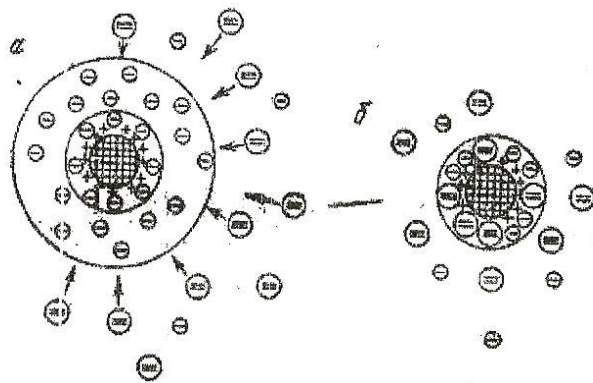


Рис. 37 Зняття заряду з колоїдної частинки при додаванні електроліту з двозарядними аніонами:

а – до початку коагуляції гранула заряджена позитивно; б – гранула стала електронейтральною, коагуляція протікає з максимальною швидкістю.

Мінімальна концентрація електроліту, яка зумовлює повну коагуляцію золю називається **порогом коагуляції**⁶ (або критичною концентрацією – C_K) Вона виражається в мілімолях чи молях електроліту на літр золю:

$$C_K = \frac{C \cdot V}{V_3}$$

де C_K – поріг коагуляції; C – концентрація електроліту; V – об'єм розчину електроліту, що викликає коагуляцію; V_3 – об'єм золю.

Значення C_K є порівняльним критерієм агрегативної стійкості ДС. За результатами експериментальних досліджень було встановлено, що C_K

визначається зарядом іона – коагулятора (знак заряду якого протилежний знаку заряду колоїдної частинки).

Величина, обернена порогу коагуляції називається **коагулюючою здатністю**⁷ (V_K). Це об'єм золю для коагуляції якого потрібен 1ммоль (або моль) електроліту:

$$V_K = \frac{1}{C_K}$$

Експериментальні дослідження процесу коагуляції під впливом електролітів привели до формулювання найважливіших закономірностей, що виражаються **правилом Шульце – Гарді**.

За правилом Шульце (правило валентності) (1882р): коагулююча дія іона – коагулятора тим більша, чим вища його валентність.

За правилом Гарді (правило значності) (1900р): коагулюючу дію має не вся молекула електроліту, а лише той іон, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки.

Правило Шульце – Гарді: поріг коагуляції обернено пропорційний шостому степеню валентності іона – коагулятора:

$$C_K = \frac{\text{const}}{Z^6}$$

де C_K – поріг коагуляції; const – константа; Z – валентність.

Тобто, поріг коагуляції іона – коагулятора зменшується зі збільшення його валентності. **Наприклад:** 1) пороги коагуляції електролітів з однозарядними коагулюючими іонами в 50–80 разів більші, ніж з двозарядними і в 500–800 разів більші, ніж з тризарядними; 2) органічні однозарядні іони мають сильнішу коагулюючу дію, ніж двозарядні неорганічні іони; 3) у ряду неорганічних іонів з однаковим зарядом, їх коагулююча активність збільшується зі зменшенням радіуса гідратованого (сольватованого) іона:



4) в рядах електролітів з органічними іонами (гомологічних) коагулююча здатність змінюється за **правилом Траубе**, тобто рівномірно збільшується з новою CH_2 – групою.

Види коагуляції колоїдних розчинів електролітами

1. Концентраційна коагуляція пов'язана зі збільшенням концентрації електроліту, який не вступає в хімічну взаємодію з компонентами колоїдного розчину, а також не спроможний до специфічної адсорбції. Такі електроліти називаються **індиферентними**. При збільшенні концентрації індиферентного електроліту відбувається електростатичний ефект стиснення дифузійної частини ПЕШ (для колоїдних систем з сильно зарядженими частинками).

2. Нейтралізаційна (адсорбційна) коагуляція пов'язана з електролітами, які мають іон, здатний до специфічної адсорбції на поверхні частинок і заряджений протилежно до них. Відбувається внаслідок зменшення потенціалу твердої поверхні. Характерна для колоїдних систем зі слабо зарядженими частинками.

Кінетика коагуляції.

У багатьох технологічних процесах харчових виробництв кінетика коагуляції є найбільш істотним показником процесу одержання кінцевого продукту. Кількісною мірою процесу коагуляції є **швидкість коагуляції** (v_k)

$$v_k = -\frac{dv}{dt}$$

де v_k – швидкість коагуляції; v – кількість колоїдних частинок; t – час

Тобто, **швидкість коагуляції**⁸ – це зменшення числа частинок (чисельна концентрація) системи за одиницю часу. Число частинок визначають прямим підрахунком або за змінною властивості системи, яка залежить від кількості частинок або їх розміру (*наприклад*, за інтенсивністю розсіяного чи поглинутого світла). Швидкість коагуляції визначається насамперед кількістю ефективних зіткнень частинок. **Ефективність зіткнень** – це відношення кількості зіткнень, що спричинили злипання частинок до загальної кількості зіткнень між ними:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{зл}}{\varepsilon_3}$$

При $\varepsilon = 1$, швидкість коагуляції визначається лише кількістю зіткнень – це **швидка коагуляція**. При $0 < \varepsilon < 1$ швидкість коагуляції визначається числом зіткнень і впливом різних факторів – це **повільна коагуляція**. При $\varepsilon = 0$, система агрегативно стійка і **коагуляція не відбувається**.

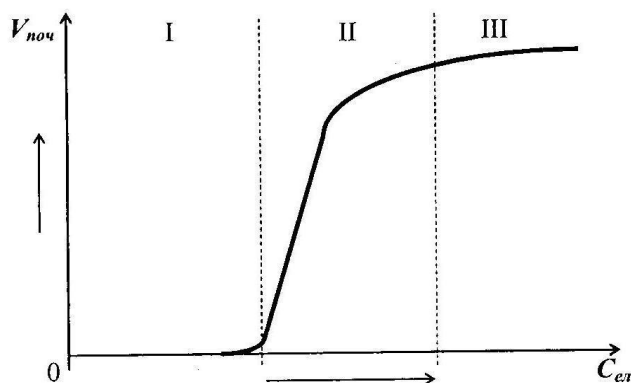


Рис. 38. Залежність швидкості коагуляції від концентрації електроліту: $v_k = f(C_{ел})$. I – зона стійкого золю; II – зона повільної коагуляції; III – зона швидкої коагуляції.

Як видно з графіка, при малій концентрації електроліту, $v_k=0$ (I зона), при збільшенні концентрації електроліту, v_k збільшується (II зона) і v_k не залежить від концентрації (III зона).

Теорію швидкої коагуляції розробив М.Смолуховський (1916р.). Він розглядав коагуляцію як реакцію другого порядку, бо практично завжди зіштовхуються тільки 2 частинки. Тому запропонував описати швидкість швидкої коагуляції кінетичним рівнянням другого порядку:

$$-\frac{dv}{dt} = kv^2$$

k – константа швидкості коагуляції ($k = 4 \pi r D$)

D – коефіцієнт дифузії

r – радіус сфери дії сил притягання

Дане рівняння дає можливість підрахувати кількість частинок що скоагулювали або залишились в колоїдному розчині на певний момент часу.

Згідно з теорією **Смолуховського**, швидкість процесу залежить від: концентрації частинок золю, інтенсивності броунівського руху, радіуса сфери дії сил притягання.

15.5. Теорії стійкості та коагуляції

В історії розвитку поглядів на процеси стійкості колоїдних систем і коагуляцію було запропоновано кілька теорій.

1. **Хімічна (Дюкло і Паулі)** пояснює коагуляцію як результат процесу утворення в ПЕШ неіонізованої сполуки (*наприклад*, нерозчинної солі) внаслідок хімічної реакції.

2. **Адсорбційна (Фрейдліх)** пояснює коагуляцію як нейтралізацію частини заряду частинок в результаті адсорбції іонів коагулюючого електроліту.

3. **Електростатична (Мюллер)** пояснює коагуляцію як результат стискання ПЕШ, що супроводжує зниження електрокінетичного потенціалу до критичного значення, при якому стійкість золю неможлива.

4. **Фізична** (найбільш вдала для пояснень коагуляції колоїдних систем електролітами за іменами засновників: **Дерягін, Ландау, Фервей, Овербек - ДЛФО**) розглядає коагуляцію як результат спільної дії молекулярної енергії притягання (U_M) і електростатичної енергії відштовхування (U_E). Залежно від балансу U_M і U_E в тонкому шарі рідини між будь-якими частинками при їх наближенні виникає **розклинювальний тиск рідкого прошарку** (π_h). Це сумарний параметр, який враховує енергію притягання (U_M) і енергію відштовхування (U_E). Існування розклинювального тиску встановлено прямими дослідженнями на паралельних пластинах.

При зближенні частинок поверхонь у рідинному середовищі прошарок середовища є маленьким (1 мкм і менше), виникає тиск, який залежить від властивості поверхонь. Якщо відстань між поверхнями достатньо велика ($h > 2\delta$), то $p_0 = p$. (рис. 39).

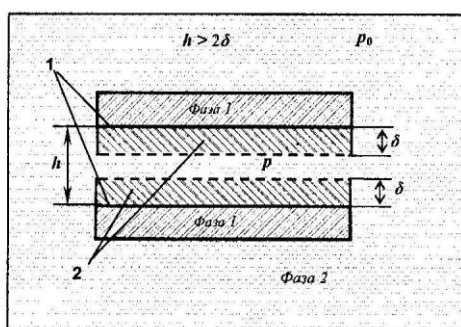


Рис. 39. Виникнення розклинювального тиску: 1 – міжфазні поверхні, 2 – сфера дії адсорбційних сил, p_0 - гідростатичний тиск рідини, p – тиск між поверхнями.

Якщо ж частинки поверхонь зближуються так, що сфери дії поверхневих сил перекриваються ($h < 2\delta$), то між частинками у тонких прошарках середовища виникає розклинювальний тиск, який залежить від відстані між поверхнями $\pi_h = p_0 - p$, і дорівнює додатковому тиску в тонких прошарках рідини, який виникає між ними. Властивості поверхні частинок, властивості сфер дії поверхневих сил впливають на розклинювальний тиск π_h , який може бути позитивним і негативним. Складова розклинювального тиску, яка сприяє злипанню частинок, називається **молекулярною складовою** (у випадку негативного розклинювального тиску); яка сприяє відштовхуванню частинок – **електростатичною складовою** (у випадку позитивного розклинювального тиску).

Явища, що супроводжують коагуляцію

До таких явищ належать: неправильні ряди, синергізм та антагонізм, звикання золів до дії електролітів, колоїдний захист і сенсibilізація.

Неправильні ряди

Це явище спостерігається при введенні в колоїдні розчини багатовалентних іонів (Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+}). Воно полягає у тому, що при додаванні до колоїдної системи поетапно все зростаючих порцій електроліту спочатку фіксується стійкість, потім коагуляція, далі знову стійкість і, при надлишку електроліту, - знову коагуляція. Схематично це явище зображено на рис. 40.

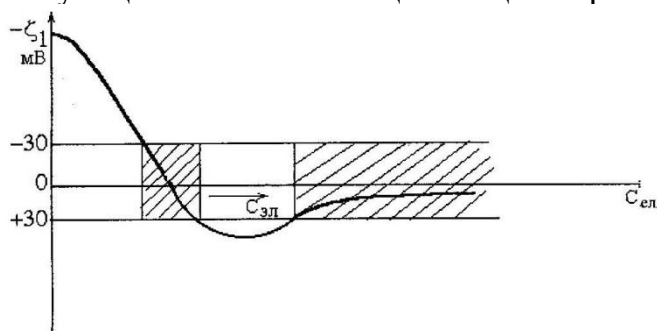


Рис. 40. Схема чергування зон стійкості та нестійкості колоїдної системи при додаванні багатовалентних іонів (на схемі заштриховано зони нестійкості).

Схема ілюструє ефект неправильних рядів для випадку негативно заряджених частинок золю і багатовалентних катіонів. Можливі випадки неправильних рядів і при додаванні потенціал утворюючих іонів. У цьому випадку через нульову точку проходить не електрокінетичний потенціал ζ , а φ_0 - потенціал.

Антагонізм і синергізм електролітів. Ці явища спостерігаються при коагуляції гідрофобних золів сумішами електролітів. Явища, які при цьому спостерігаються, зводяться до трьох випадків: адитивності, антагонізму та синергізму дії електролітів. *Адитивність електролітів* графічно зображена на рис. 41 прямою 1. Електроліти діють немовби незалежно, а їх коагулюючу дію в суміші визначають за правилом простого сумування. Таке явище спостерігається, коли іони – коагулятори мають однакову зарядність і близький ступінь гідратації (суміші KCl і KNO_3 або $NaCl$ і KCl).

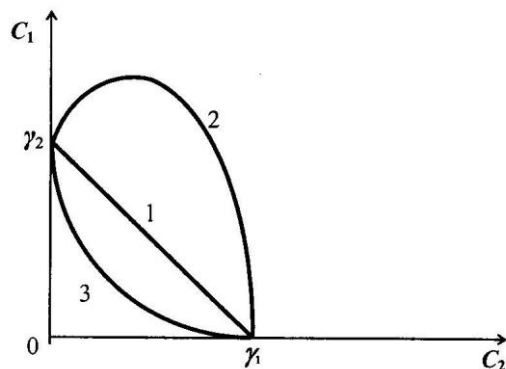


Рис. 41 Антагонізм та синергізм дії електролітів на коагуляцію.

Антагонізм електролітів (рис.15.6, крива 2) проявляється в тому, що у коагулюючій суміші вміст кожного електроліту може значно перевищувати його власну порогову концентрацію. Г.Фрейндліх вважав, що причина антагонізму – здатність одного іона зменшувати адсорбційну здатність і, відповідно, коагулюючу силу другого іона. Антагонізм спостерігається при коагуляції золю AgI сумішами $Al(NO_3)_3$ і K_2SO_4 , $Ti(NO_3)_4$ і Na_2SO_4 . *Синергізм електролітів* (рис.15.6) характеризується залежністю 3. Електроліти підсилюють дію один одного і тому для коагуляції золю їх потрібно менше, ніж за правилом адитивності.

Взаємна коагуляція золів

Гетерокоагуляція – взаємодія між частинками, що розрізняються за складом або величиною. Один з типових випадків гетерокоагуляції – це *взаємна коагуляція золів*, яка відбувається при зливанні двох золів з протилежно зарядженими колоїдними частинками. Явище взаємної коагуляції має важливе значення для руйнування ДС. Зокрема, для очищення ґрунтових вод та промислових стоків. Позитивно заряджені золі гідроксидів заліза або алюмінію при додаванні їх у воду викликають швидку коагуляцію завислих від'ємно заряджених частинок ґрунту, мікрофлори та ін.

Явище звикання золів

Іноді коагуляція залежить від способу додавання електроліту-коагулятора. Якщо електроліт додавати невеликими порціями, то коагуляція настає при більш високій сумарній його концентрації, ніж при одноразовому внесенні великої кількості. Це явище називають *звиканням золю*. Причиною звикання золів може бути підвищення заряду частинок внаслідок адсорбції іонів, заряджених однойменно з частинкою, або утворення пептизатора.

Колоїдний захист і сенсibilізація

Стійкість дисперсних систем значною мірою залежить від взаємодії між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем – *сольватації* – це утворення на поверхні частинок дисперсної фази сольвативних шарів з молекул

дисперсійного середовища. Але при цьому молекули речовини дисперсної фази повинні бути міцно зв'язані між собою, щоб виключити можливість їх переходу в розчин. Такими є золі силікатної кислоти, гідроксиду алюмінію, феруму, бентонітів, які не відповідають загальним закономірностям коагуляції електролітами.

Але для більшості ліофобних золів сольватний шар незначний, а тому недостатній для забезпечення агрегативної стійкості золю. Збільшення сольватної оболонки ліофобних золів досягається додаванням речовин – стабілізаторів, які сприяють збільшенню міжфазної взаємодії (ПАР, ВМС). Вони сольватують ліофобні частинки і перетворюють їх на ліофільні: поверхня частинок набуває властивостей речовини – стабілізатора. Молекули ПАР і ВМС мають великі розміри, значні сольватні оболонки і тому, адсорбуючись на поверхні колоїдних частинок утворюють адсорбційно-сольватні шари значної товщини і густини. Крім того, ВМС можуть мати гелеподібні структури з великою міцністю і пружністю (желатин).

Наприклад, якщо до золю золота (гідрофобний колоїд) додати невелику кількість желатину, то гідрозоль стає більш стійким. При додаванні до золю електролітів він практично не змінюється. А якщо його випарувати, а сухий залишок змішати з водою, то знову утвориться колоїдний розчин. Явище підвищення стійкості золів називається **колоїдний захист**¹⁰, а речовини, які надають стійкості ліофобним золям – **захисними речовинами** (**наприклад**, білки, вуглеводи, пектини). У колоїдних системах з неводним дисперсійним середовищем, як захисну речовину використовують каучук.

Кількісно здатність ВМС захищати золі від коагуляції визначають **захисним числом**¹¹. Воно дорівнює числу міліграм сухої ВМС, що захищає 10мл золю від коагуляції при додаванні до нього 1мл 10 % розчину NaCl. **Наприклад**, додавання 0,01мг желатину до 10мл золю червоного золота захищає його від коагуляції 1мл 10 % розчину NaCl. Величина 0,01мг одержала назву **“золотого числа” желатину**. Цей термін запропонував **Зігмонді**. **Фізичний зміст “золотого числа”**: чим менше золоте число, тим більша захисна дія колоїду. Звичайно різні захисні колоїди мають різні захисні дії і, відповідно, характеризуються різним значенням “золотого числа”. **Наприклад**, (табл. 1) показує, що найбільшу захисну дію мають білки желатину, меншу – крохмаль.

Таблиця 1. Захисна дія речовин

Речовина	Золоте число в мг на 10 см ³ золю золота
1. Казеїн	0.01
2. Гемоглобін	0,03 – 0,07
3. Желатин	0,005 – 0,01
4. Альбумін	0,1 – 0,2
5. Крохмаль картопляний	25,0

Насправді, золоте число надто умовне, оскільки захисна дія ВМС визначається цілим набором факторів – дисперсністю золю, молекулярною масою речовини, що захищається, значенням рН розчину та ін. Залежно від природи золю захисне число може бути:

- 1) **срібним** (використовують золь срібла),

- 2) **залізним** (використовують золь гідроксиду заліза),
- 3) **рубіновим** (використовують золь конго рубінового).

Крім захисного ефекту ВМС можуть проявляти і протилежний ефект – **сенсibiliзацію**¹² – введення ВМС, які знижують поріг коагуляції золю і, відповідно, знижують стійкість золю. Сенсibiliзація спостерігається при введенні: 1) макромолекул, що несуть заряд, протилежний заряду колоїдної частинки, 2) однознакових з вихідним золем ВМС. Обов'язкова умова: незначна кількість ВМС, що вводиться.

Значення стійкості і коагуляції дисперсних систем. Колоїдний захист має велике значення в біології та медицині. Так, білки крові захищають краплинки жиру, холестерину та інші гідрофобні речовини від коагуляції. При деяких захворюваннях вміст захисних білків у крові зменшується, що призводить до відкладання холестерину на стінках судин. Кров має здатність утримувати у зв'язаному стані велику кількість газів (O_2 і CO_2), що теж зумовлено захисною дією білків. Явище колоїдного захисту використовують і для одержання медичних препаратів. **Наприклад**, бактерицидні препарати (протаргол, коларгол) є концентрованими золями срібла, захищеного добавками декстрину та білкових речовин.

Явища стійкості і коагуляції ДС мають велике значення у природі. Усі колоїдні і дисперсні структури клітин і біологічних рідин мають здатність до коагуляції, що зумовлює порушення функціонування організму (**наприклад**, виникнення тромбів). В інших випадках коагуляція застосовується у пристосувальних функціях організму (**наприклад**, зсідання крові при порушенні епідермісу).

Виключне значення мають захисні властивості ВМС. **Наприклад**, великий вміст у молоці нерозчинного у воді $Ca_3(PO_4)_2$ зумовлений тим, що він перебуває у колоїдному стані, часточки солі захищені адсорбованими білками молока. У подібному стані в крові знаходяться $CaCO_3$ і $Ca_3(PO_4)_2$. Зниження вмісту захисного білка в організмі призводить до осадження солей і утворення каменів у нирках, печінці, відкладання солей в суглобах.

Лекція 15. Властивості розчинів полімерів

1. Природа і властивості полімерів.
2. В'язкість ВМС.
3. Розчинення ВМС.
4. Властивості розчинів полімерів.
5. Структура і основні властивості аморфних полімерів.
6. Синерезис.

Природа і властивості полімерів. Високомолекулярні сполуки (ВМС) або полімери¹ – це речовини з молекулярною масою від кількох тисяч до кількох мільйонів атомних одиниць маси. Тобто, це макромолекули, що складаються з окремих груп атомів (ланок), зв'язаних ковалентними зв'язками. Полімери утворюються внаслідок реакцій *полімеризації* або *поліконденсації* мономерів (невеликих молекул).

Класифікація ВМС

Органічні		Неорганічні
Природні	Штучні (синтетичні)	
білки (желатин, ферменти), полісахариди (пектини, декстрини, амілоза, камеді), рослинні олії, каучук	синтетичні каучуки (полібутадиєн, поліхлоропрен), синтетичні полімери (поліетилен, полівінілхлорид), ефіри целюлози, фторопласти	алюмосилікати, слюда, графіт, алмаз

Усі ВМС, незалежно від будови мономерної ланки мають ланцюгову будову. Структури ВМС надають їм характерних властивостей: еластичність, здатність до набухання, здатність утворювати міцні плівки, високов'язкі розчини тощо (рис. 42).

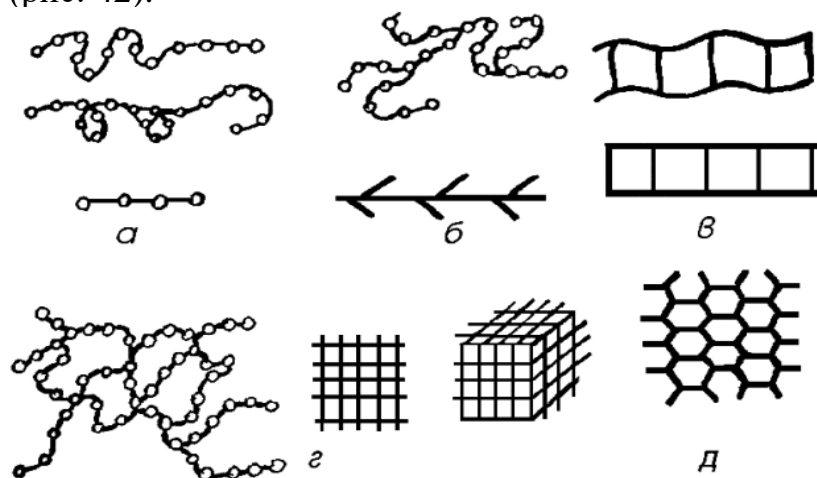


Рис. 42 Форма молекул полімерів: а) лінійна, б) розгалужена, в) стрічкова (сходова), г) просторова (сітчаста), д) паркетна.

Згідно досліджень російського вченого В.А.Каргіна ВМС можуть утворювати як істинні, так і колоїдні розчини, залежно від розчинника. У споріднених розчинниках ВМС утворюють істинні гомогенні розчини, у розчинниках, полярність яких не відповідає полярності ВМС, утворюються колоїдні розчини. *Наприклад*, у воді желатин (білок) утворює істинний розчин, а коли до цього розчину додати спирт, то він переходить в золь. Тобто, розчинність ВМС можлива лише у тих розчинниках, до яких вони ліофільні: гідрофільні полімери розчиняються у полярних розчинниках (воді), а олієфільні – у вуглеводнях. *Наприклад*, желатин розчиняється у воді, а каучук в бензолі.

Розчини ВМС дещо подібні до істинних розчинів (вони є гомогенними і оборотними; при розчиненні ВМС, їх розчини утворюються самовільно, без спеціальних речовин – стабілізаторів). Але вони мають і свої специфічні властивості (здатність набухати, желатинуватись). Завдяки тому, що розміри макромолекул ВМС суміжні з розміром колоїдних частинок, вони мають і деякі властивості ліофобних колоїдних розчинів, а саме: велика в'язкість, нездатність проходити крізь напівпроникні мембрани, світлорозсіювання, броунівський рух макромолекул, поверхневі явища (адсорбція та адгезія). Розчини полімерів значно стійкіші від колоїдних і можуть бути більш концентрованими. Характеристика властивостей розчинів ВМС та колоїдів подана у таблиці 2

Таблиця 2. Порівняльна характеристика розчинів

Розчини ВМС	Колоїдні розчини
1. Гомогенні системи	1. Гетерогенні системи
2. Не мають чітко вираженої поверхні поділу з розчинником	2. Мають велику питому поверхню поділу з розчинником
3. Термодинамічно стійкі (пов'язано з наявністю сольватної оболонки)	3. Термодинамічно нестійкі (пов'язано з наявністю ПЕШ)
4. Частинки ліофільні, розмір частинок більше 100 мкм	4. Частинки ліофобні, розмір частинок 1-100 мкм
5. Слабо дифундують і не діалізують	5. Слабо дифундують і не діалізують
6. Концентрація розчинів складає 12-15% і вище. Густина речовини значна і різко зростає зі збільшенням концентрації	6. Концентрація розчинів невелика – до 1%. Густина розчинів нижча і мало змінюється з ростом концентрації
7. Суха речовина набухає і може переходити в розчинений стан	7. Суха речовина не набухає, для розчинення потрібний стабілізатор
8. При боковому освітленні дають розмитий конус Тіндаля	8. При боковому освітленні дають чіткий конус Тіндаля

Визначення молекулярної маси ВМС

Молекулярна маса є найважливішою характеристикою ВМС. Від неї залежать всі основні властивості полімерів: міцність, еластичність, платність до набухання і розчинення. Методи визначення молекулярної маси органічних сполук не придатні для ВМС. Всі основні методики визначення молекулярної маси полімерів поділяються на 4 групи:

Хімічні методи пов'язані з визначенням кількості функціональних груп (якщо в молекулі даної ВМС є відома, строго визначена кількість цих груп).

Термодинамічні методи зводяться до визначення мольної частки ВМС в розчині (вимірювання осмотичного тиску, кріоскопія, ебуліоскопія).

Молекулярно-кінетичні методи базуються на вимірюванні швидкості дифузії, констант седиментації (ультрацентрифугування), густини (в'язкості) розчинів ВМС.

Оптичні методи засновані на визначенні інтенсивності розсіювання світла залежно від довжини хвилі падаючого світла і кута спостереження.

З термодинамічних методів найбільш зручним є *метод вимірювання осмотичного тиску* за рівнянням Вант-Гоффа. Якщо замість молярної концентрації взяти масову концентрацію (кг/м³) полімера у розчині, то отримаємо рівняння:

$$\Pi = P_{\text{осм}} = \frac{R \cdot T \cdot C}{M}$$

Серед молекулярно-кінетичних методів визначення молекулярних мас полімерів широко використовується *віскозиметричний метод* (вимірювання в'язкості). Середньов'язкісна молекулярна маса, яка отримується за допомогою цього методу, близька до середньомасової молекулярної маси полімеру. При використанні в'язкості для визначення M використовують наступні поняття:

1. **Відносна в'язкість** – відношення часу витікання розчину (t_1) до часу витікання розчинника (t_2):

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad \eta_{\text{відн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + a \cdot c$$

2. **Питома в'язкість**

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{відн}} - 1 = \frac{\tau_1}{\tau_2} - 1$$

3. **Приведена в'язкість**

$$\eta_{\text{ПР}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{c}$$

4. **Характеристична в'язкість**

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{пит}}}{c}$$

Відносна та питома в'язкості – величини, що не мають розміру, зворотні концентраціям.

Молекулярну масу полімеру віскозиметричним методом знаходять за рівнянням Марка-Хаувінка:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha},$$

де K – константа, що залежить від природи розчинника та полімеру, α – константа, що характеризує форму макромолекул, може змінюватися від 0 (полімерна молекула має форму глобули) до 2 (для абсолютно жорсткої макромолекули). Величини K та α для полімерів у різних розчинниках визначають попередньо та наводять у довідникових таблицях.

У розчинах полімерів макромолекули постійно змінюють свою конформацію, що пов'язано з обертанням навколо одинарних зв'язків $C - C$, що здійснюється за рахунок теплової енергії. Середню конформацію полімерних ланцюгів можна вирахувати за допомогою статистичних методів. Зручною мірою середньої відстані між кінцями звернутої макромолекули є середньоквадратична відстань:

$$h^2 = n \cdot l^2,$$

де n – число сегментів ланцюга, l – довжина сегменту.

В розбавлених розчинах ізольовані макромолекули, внаслідок своєї здатності згинатися, набувають клубкоподібної форми. Під час обертання клубкоподібних молекул та їх поступальному пересуванню відбувається тертя сегментів макромолекул об молекули розчинника, що проявляється у збільшенні в'язкості розчину у порівнянні з в'язкістю чистого розчинника та оцінюється величиною $[\eta]$. Чим більше розмір клубка, тим більше сила тертя і тим більша величина $[\eta]$.

Таким чином, змінюючи характеристичну в'язкість розчинів полімеру в різних розчинниках, можна встановити, є розчинник хорошим чи поганим: в'язкість розчину полімеру в хорошому розчиннику буде більша, ніж в поганому.

В'язкість ВМС. Низькомолекулярні рідини, істинні розчини та деякі колоїдні розчини підлягають законам Ньютона і Пуазейля. Розчини ВМС навіть низьких концентрацій не підпорядковуються цим законам і мають аномальну в'язкість (навіть розбавлені розчини полімерів менш текучі, ніж чисті рідини). *Розчини ВМС* відрізняються від істинних та колоїдних розчинів *високою*

в'язкістю (внутрішнім тертям). Висока в'язкість полімерів пов'язана із сильною взаємодією молекул ВМС з молекулами розчинника, утворення асоціатів та легко руйнівних структур. Структуроутворення може відбуватися при набряканні твердих ВМС. Набрякання високополімеру відбувається у такій послідовності: *твердий ВМС* → *студень* → *структурований розчин* → *молекулярний розчин*.

Велика в'язкість цих розчинів залежить від ступеня спорідненості між молекулами: сили зчеплення гідрофільних молекул білків і поліцукридів з молекулами води дуже високі, і в'язкість їх навіть в дуже розбавлених розчинах також буде високою. Велике значення має *форма частинок*. Якщо витягнуті частинки розташовуються уперек потоку, то вони чинять найбільший опір. При збільшенні зовнішнього тиску на рідину ці частинки орієнтуються уздовж потоку, в результаті в'язкість розчину зменшується.

Зі збільшенням концентрації в'язкість розчинів ВМС різко зростає, оскільки при цьому розчинені частинки утворюють структури. Об'єм вільного розчинника швидко зменшується, тому що частина його виявляється іммобілізованою в петлях структур. При збільшенні зовнішнього тиску структури руйнуються, розчинник звільняється, в'язкість зменшується.

Коли вся структура виявляється зруйнованою, розчини ВМС підпорядковуються постулату Ньютона і закону Пуазейля. Аномальну в'язкість таких розчинів називають також структурною в'язкістю. Аналогічні структурні сітки можуть утворюватися і в розчинах деяких колоїдів, що мають анізотричні (тобто які мають неоднакову довжину і поперечні розміри) частинки. Витягнута, паличкоподібна форма частинок зумовлює найбільшу в'язкість.

Розчинення ВМС. Розчинення полімерів і утворення гомогенного розчину відбувається довільно протягом тривалого часу. Розчинення починається з попереднього набухання, яке завершується утворенням рідко текучих розчинів. Набухання² – це довільний процес проникнення (дифузії) молекул розчинника між молекулами ВМС, що супроводжується значним збільшенням об'єму та маси ВМС. Збільшення об'єму ВМС пов'язане з особливостями їх структури. Ланцюгоподібні макромолекули ВМС упаковані відносно нещільно і мають порожнечі, в які й проникають молекули розчинника. Спочатку полімер поглинає маленькі молекули розчинника (набухання), потім, коли макромолекули набряклого полімеру віддалені одна від одної по всій довжині, вони поступово відриваються і переходять в розчин (розчинення). Набухання, яке завершується повним розчиненням і утворенням розчину ВМС називається *необмеженим*. *Наприклад*, набухання желатину у гарячій воді, природного каучуку у вуглеводнях.

Проте, набухання полімеру не завжди закінчується розчиненням. У такому випадку набухання не супроводжується самовільним розчиненням, а лише частковим поглинанням певної кількості рідини (рис. 43). Тобто, встановлюється рівновага і система буде складатись з 2 фаз: 1 – насичений розчин ВМС у воді, 2 – насичений розчин розчинника у ВМС. Набухання, яке не закінчується розчиненням, а система набуває драгледоподібного стану (утворення еластичного студню) називається *обмеженим*. Таке набухання характерне для полімерів, що мають хімічні зв'язки, які не дають молекулам

відірватись одна від одної і перейти в розчин (лінійна форма молекул). *Наприклад*, набухання желатину у холодній воді, гуми у вуглеводнях.

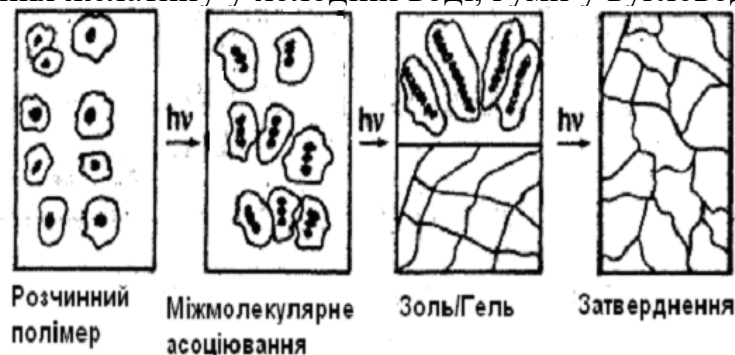


Рис. 43. Розчинення полімера.

Обмежене набухання характеризується ступенем набухання. Ступінь набухання³ (a) – це відношення приросту об'єму (або маси) досліджуваного зразка полімеру до його початкового об'єму (чи маси):

$$a = (V - V_0) / V_0$$

$(V - V_0)$ – приріст об'єму; V – об'єм набряклого зразка полімеру; V_0 – початковий об'єм.

$$a = (m - m_0) / m_0$$

$(m - m_0)$ – приріст маси; m – маса набряклого зразка полімеру; m_0 – початкова маса.

На ступінь набухання впливають такі фактори: природа розчинника та полімеру, температура, тиск, рН середовища, сторонні речовини (особливо електроліти), ступінь дисперсності полімеру, вік (термін виготовлення). Температура і тиск впливають за принципом Ле Шательє. Якщо набухання (розчинення) супроводжується виділенням теплоти, то з підвищенням температури ступінь набухання (розчинність) зменшується, але швидкість набухання (розчинення) зростає відповідно зі збільшенням швидкості дифузії. Загальний об'єм системи при набуханні зменшується, тому з підвищенням тиску ступінь набухання зростає.

Ступінь набухання змінюється у широкому діапазоні. *Наприклад*, ступінь набухання білка може досягти 200%, крохмалю – до 10%. В деяких природних ВМС ступінь набухання перевищує 1600%.

При набуханні об'єм полімеру завжди збільшується, однак, об'єм усієї системи (полімер + розчинник) зменшується. Тобто, об'єм набряклого полімеру менший, ніж сума об'ємів полімеру до набухання та поглиненої ним рідини. Таке зменшення загального об'єму системи при набуханні називається контракцією⁴. Це пояснюється тим, що частина поглинутої набряклим полімером рідини міцно пов'язана з його молекулами і знаходиться в більш ущільненому стані, ніж вільна рідина.

Збільшення об'єму полімеру є одним із проявів набухання. Якщо вихідний полімер помістити у щільно закриту посудину, то під час дифузії молекул розчинника в середину полімеру та збільшення його об'єму у системі виникатиме тиск – тиск набухання⁵. Він аналогічний до осмотичного тиску розчинника в осмотичній комірці. Тиск набухання найвищий при поглинанні полімером перших порцій розчинника, потім він зменшується, а при досягненні

рівноваги між полімером і розчинником падає до нуля. При набуханні бобових та зернових, тиск набухання досягає десятків і сотень МПа.

Набухання характерне тільки для високомолекулярних органічних сполук (білки, крохмаль, клітковина, каучук). З неорганічних сполук набухання властиве лише деяким сполукам (мінерали, *наприклад*, глина). Набухання потрібно враховувати у процесах переробки та зберігання зерна, у хлібопекарській промисловості, у кондитерському виробництві та інших технологічних процесах харчових виробництв. Набухання властиве життєдіяльності усіх рослинних і тваринних організмів та людині. Так, у молодому віці ступінь набухання колоїдів організму високий, а з віком здатність колоїдів до набухання втрачається, що гальмує процеси обміну.

Властивості розчинів полімерів.

Властивості розчинів полімерів пов'язані з формою і будовою їх молекул, а також з розмірами і гнучкістю ланцюгів. Чим більша довжина ланцюга, тим більше прогинаються молекули, а при достатньо великій довжині навіть згортаються. Часточка може бути крихкою, так що розчинник вільно проходить до всіх ділянок ланцюга. Ланцюги можуть мати форму згорнутих клубків, в яких тісно переплетені ланцюги, що екранують внутрішні ділянки. Поверхня такого клубка стає ніби суцільною, і розчинник вже не може проникнути всередину клубка. Якщо полімер мало розчиняється у якомусь розчиннику, то звичайно клубки такого полімеру наближаються до кулястої форми. Чим краще розчиняється полімер у розчиннику, тим більш витягнута форма клубка.

Висолювання

Додаючи електроліт до розчину ВМС, можна викликати відділення розчиненої речовини від розчинника з подальшим випаданням її в осад. Випадання в осад високомолекулярних сполук під дією концентрованих розчинів електролітів називається висолювання. ***Воно викликане тим, що йони доданих солей, гідратуються і віднімають воду в молекул ВМС. Тому при висолюванні головну роль відіграє не валентність йонів, а їх гідратація.***

Дегідратація частинок ВМС, що викликається дією електроліту, відбувається у тому випадку, коли йони електроліту володіють достатньо високою енергією гідратації, що перевищує енергію гідратації частинок ВМС. Йони електроліту в концентрованому розчині гідратовані лише частково, оскільки кількість води в такому розчині недостатня для повної гідратації йонів. Такі частково гідратовані йони здатні забирати воду від частинок ВМС, руйнуючи їх гідратні оболонки. Дегідратовані частинки, що не мають зв'язку з розчинником, з'єднуються під впливом сил молекулярного тяжіння в агрегати, що випадають в осад.

Це явище, що зовні нагадує коагуляцію гідрофобних колоїдів електролітами, має свої особливості. Тоді як коагуляція гідрофобних золів викликається невеликими концентраціями електролітів, що виражаються сотими частками мілімоля на літр, осад ВМС вимагає концентрацій електролітів, які в ***десятки і сотні разів перевищують пороги коагуляції цих же електролітів по відношенню до гідрофобних золів.***

Висолююча дія різних електролітів по відношенню до однієї і тієї ж речовини неоднакова. Різниця у висолюючій дії, сильніше виражена у аніонів,

ніж у катіонів. По висолуючій дії аніони розміщуються таким чином: сульфат, цитрат, хлорид, нітрат, роданід; а катіони так: літій, натрій, калій, рубідій, цезій (з цих сполук найчастіше застосовують сполуки з катіонами натрію та калію). Такі ряди, називаються **ліотропними рядами**. Положення йонів в ліотропних рядах визначається ступенем їх гідратації: чим сильніше гідратовані йони даного електроліту, тим сильніше виражене дегідратуюча, а разом з тим і висолувальна дія цього електроліту. Висолуючою дією може володіти не тільки електроліт, але й спирт і гліцерин.

Коацервація

Якщо до розчину ВМС одати електроліт в кількості, недостатній для повної дегідратації частинок, то замість випадання розчиненої речовини в осад відбувається розділення розчину на дві рідкі фази. Розділення розчину високомолекулярної сполуки на дві фази, одна з яких містить велику частину розчиненої речовини, називається **коацервацією**. Нова фаза, збагачена розчиненою речовиною, називається **коацерватом**.

Коацервація відрізняється від висолювання тим, що дисперсна фаза не відокремлюється від розчинника у вигляді твердого пластівцевидного осаду, а збирається спочатку в невидимі неозброєним оком жирні краплі, що поступово збільшуються в краплі більшого розміру, а потім відбувається розшарування на 2 шари:

1-й шар – концентрований шар полімеру ВМС і розчинника;

2-й шар – розведений розчин того ж полімеру.

Зовні це відбувається так: спочатку в розчині з'являються дуже дрібні крапельки, видимі тільки під мікроскопом; поступово укрупнюючись, ці крапельки зливаються в суцільний шар рідини. Розчинена речовина, яка до виділення нової фази була рівномірно розподілена по всьому об'єму розчину, переходить майже повністю до складу краплин; в зовнішній рідині розчиненої речовини залишається значно менше ніж у складі крапель.

Частинки ВМС, що входять до складу коацерватних краплин, відокремлені одна від одної тонкими гідратними оболонками. На користь цього припущення говорить оборотність процесу коацервації. При зменшенні концентрації речовини, яка викликала коацервацію, а також при зміні умов (рН середовища або температури) коацерватні краплі зникають і система переходить в однофазну. З іншого боку, зміна умов у бік посилення дегідратації частинок викликає руйнування коацерватних краплин і випадання розчиненої речовини в осад.

Коацервація викликається дією на розчини ВМС не тільки електролітів, але й таких дегідратуючих речовин, як спирт в суміші з невеликою кількістю електроліту. Як правило, **коацервація** відбувається при змішуванні розчинів двох ВМС, частинки яких несуть електричні заряди протилежного знаку.

Структура і основні властивості аморфних полімерів. Утворення структур в колоїдних системах і в розчинах ВМС є результатом зчеплення частинок під впливом діючих між ними сил (молекулярних або хімічних). Процес утворення структури і властивості структурованих систем залежать:

1) від стану і властивостей поверхні частинок дисперсної фази. Важливу роль відіграє при цьому неоднорідність поверхні, тобто наявність на цій поверхні ділянок з різними властивостями;

2) від різного ступеня активності по відношенню до дисперсійного середовища;

3) неоднорідність поверхні частинок зумовлена в одних випадках їх анізодіаметричною формою, в інших випадках – хімічним складом. **Розчини ВМС (білки, крохмаль, клітковина, каучук та ін.),** зазвичай, містять частинки, довжина яких набагато перевищує їх розміри в двох інших напрямках. Така форма частинок сприяє утворенню *крихкої структури*. Неоднорідність поверхні частинок ВМС визначається головним чином їх хімічним складом. *Наприклад,* молекули білків містять як неполярні вуглеводневі радикали, так і полярні групи ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ й ін.). Полярні групи мають помітно виражену спорідненість з водою, тоді як спорідненість з водою вуглеводневих радикалів мізерна. Такі природні ВМС, як білки, крохмаль і ін., здатні розчинятися у воді і самовільно утворені розчини цих сполук мають не міцели, а окремі молекули розчиненої речовини.

4) в розчинах з відносно невеликою концентрацією може відбутися зчеплення молекул, що зближувалися, в місцях, якнайменше захищених гідратними оболонками. Проте, кількість контактів між молекулами в умовах достатнього розбавлення розчину невелика. Тепловий рух молекул розриває утворені між ними нечисленні зв'язки і система залишається безструктурною.

5) зниження температури сприяє утворенню зв'язків між молекулами (послаблюючи інтенсивність теплового руху молекул. При визначеній для кожної системи температурі сили тяжіння між молекулами переважають над силами відштовхування. Частинки зчіплюються одна з одною в окремих точках, утворюючи крихкий каркас.

б) при достатній концентрації розчиненої речовини структуроутворення розповсюджується на всю систему, внаслідок чого розчин втрачає текучість, зберігаючи однорідність.

Самочинний ізотермічний процес перетворення розчину ВМС в структуровану систему називається **застудненням**, а утворена система – **студнем**⁹. Від висолювання застуднення відрізняється тим, що не спостерігається розділу системи з утворенням осаду, а вся система в цілому переходить в проміжну форму існування – студень або гель.

Розчин, не застуднений при даній температурі через недостатню концентрацію, можна перетворити в застуднений, збільшивши відповідним чином його концентрацію. Викликане збільшенням концентрації зближення частинок збільшує кількість контактів між ними, що приводить до застуднення розчину.

При дії електролітів на застуднення, як і при висолюванні, головним чином відбувається вплив аніонів. Цей вплив можна характеризувати найпростіше шляхом вимірювання часу, який проходить від моменту додавання електроліту до моменту застуднення. Вказаний час може бути або менше того часу, протягом якого застуднюється чистий розчин, що не містить електролітів, або довшим, тобто одні аніони прискорюють застуднення, інші, навпаки, уповільнюють його. В наступному ряді аніони розташовані в порядку послаблення їх дії на швидкість застуднення:

$\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$.

Йони, що стоять на початку ряду, прискорюють процес застуднення, а йони, що стоять в кінці ряду, сповільнюють його.

Отже, йони, які здатні сильно гідратуватися, які стоять на початку ряду, викликають дегідратацію частинок, що полегшує з'єднання їх між собою і утворення структури. Слабо гідратовані йони, ті, які стоять в кінці ряду, утруднюють агрегацію частинок і, таким чином, перешкоджають застудненню.

Гелі і студні

Багато *колоїдних систем* при певних умовах можуть втрачати текучість і переходити в *стан гелю*. Процес гелеутворення це перетворення рідкої колоїдної системи в твердоподібну, причому дисперсна фаза і дисперсійне середовище залишаються в попередніх відносинах і не розділяються. *Розчини ВМС* набрякаючи, утворюють еластичні *студні*, а в їх розчинах можуть розвиватися структурні сітки, що призводять до затвердіння розчинів.



Рис. 44. Гелі і студні

Гелями і студнями називають твердоподібні нетекучі структуровані системи, що утворилися в результаті дії молекулярних сил зчеплення між колоїдними частинками або макромолекулами полімерів. Комірки просторових сіток гелів і студнів заповнені розчинником. Гелеутворення в колоїдних системах і студнеутворення в розчинах органічних полімерів залежить від ряду факторів:

- розміри і форма частинок чи макромолекул;
- співвідношення дисперсної фази і дисперсного середовища (концентрація);
- температура;
- час;
- присутність електролітів.

Залежно від природи речовин виходять або *крихкі гелі* – *структуровані двофазні системи*, або *еластичні гелі*, *тобто студні* - *структуровані однофазні системи* (Ребіндер). Крихкі гелі виходять з жорстких колоїдних частинок, завдяки чому об'єм гелів від висушування або оводнення мало змінюється. Тому такі гелі називають також *ненабрякаючими*. Сюди відносяться *коагелі* – структури, що утворилися в результаті коагуляції золів; осадки в астабілізованих колоїдних системах. До таких систем відносять також *ліогелі* – системи, отримані в результаті гелеутворення деяких гідрозолів. *Наприклад*, гідрозолів оксидів ферруму, алюмінію, ванадію, силіцію, титану та ін.

В коагелях концентрація дисперсної фази, як правило, дуже велика і досягає 80%, а в ліогелях, навпаки, вміст твердої фази невеликий – звичайно 0,5-5%. Гель силікатної кислоти зовні подібний до гелю желатину. Але після висушування він стає крихким, жорстким. При контакті з розчинником він не набрякає, залишаючись твердим і крихким, тоді як желатина, що належить до еластичних студнів, при контакті з розчинником (водою) поглинає його і стає м'якою та еластичною.

Внаслідок висушування крихкого гелю утворюється жорсткий каркас, зовнішній об'єм його змінюється мало. Поглинання води або іншої рідини, що змочує гель, відбувається у вигляді адсорбції її стінками капіляру. Утворення крихких гелів *Рейндер* розглядає як один з видів коагуляції структуроутворення.

Еластичні гелі, звані студнями, отримуємо завдяки дії молекулярних сил зчеплення між гнучкими макромолекулами органічних полімерів, *наприклад*, каучуку, желатину, полівінілацетату і ін. Еластичні студні, набрякнувши або втрачаючи розчинник, легко і оборотно змінюють свій об'єм. Оскільки поглинання розчинників значно збільшує об'єм студнів, то їх називають також *набряклими гелями*.

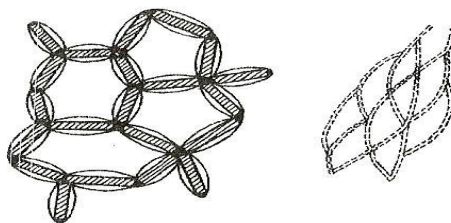


Рис. 45. Схема утворення гелів і студнів.

Набрякання еластичних студнів має вибірковий характер як результат певної фізико-хімічної взаємодії між полімером і рідиною. *Наприклад*, желатина поглинає воду і зовсім не поглинає етанол, каучук поглинає бензен і зовсім не поглинає води. Залежно від рідини, яку поглинають гелі, розрізняють гідрогелі, алкогелі, глицерогелі, етерогелі.

У виробництві товарів народного споживання студнеутворення і студні знаходять широке застосування, *Наприклад*, у виробництві віскозного шовку, різних типів штучної шкіри, гумових виробів із синтетичних латексів і розчинів каучуку, з плащових матеріалів з пластифіцированих полімеризаційних пластиків (полівінілхлориду і полівінілацетату, -вінілхлориду, хлорвінілідену та ін.) у виготовленні і застосуванні рослинних та тваринних клеїв, в обробці шкіри, тканин та ін.

Не менше важливі студні у виробництві продовольчих товарів. Хліб, м'ясо, різні сорти сиру, творог, кисле молоко, мармелад, джем, желе, холодець, кисіль та інші продукти. В хлібопеченні, сироварінні, кондитерському виробництві, консервації плодів і ягід, виготовленні багатьох харчових блюд студнеутворення – одна із стадій технологічного процесу.

Студні і студнеутворення ще більшу роль відіграють в розвитку тваринних і рослинних організмів. Живі організми складаються із студнів різного ступеня оводнення. Так, тіло медузи є живим студнем з величезним ступенем оводнення (до 90% води), а рогова тканина містить дуже мало води (до десятих часток відсотка). Висушування шматка драглистого тіла медузи зменшує об'єм і вагу

в десятки разів, а об'єм і вага висушеної рогової речовини практично не міняються.

Навіть кістки мають деяку пружність і еластичність завдяки студню, що входить до них – оссеїну. Кістки до старості стають, більш крихкими через те, що в них збільшується вміст твердих мінеральних речовин. Маленькі діти часто падають, не завдаючи собі особливої шкоди, тому що кістки їх є студнями, що не встигли Достатньо затвердіти від відкладення мінеральних солей; падіння ж у немолодому віці часто приводить до переломів кісток.

Синерезис. При зберіганні гелів і студнів в системах: відбуваються зміни, пов'язані з агрегацією частинок, підвищенням твердості і еластичності, з гідратацією тощо. Зміни властивостей гелів і студнів в процесі їх зберігання пов'язують із старінням систем. При старінні гелів і студнів деякі процеси протікають частково або повністю необоротно. **І** особливо важливе значення має процес розділення гелю або студню на дві фази, названий *синерезисом*.

Звичайно при зберіганні гелів і холодців; на їх поверхні з'являються краплини рідини, розмір і кількість яких поступово збільшуються, і, нарешті, вони зливаються в суцільну масу. Одночасно з виділенням рідини сам гель або студень зменшується в об'ємі і звичайно стає менш прозорим.

Гелі і студні, стискаючись в процесі синерезису, зберігають форму тієї посудини, куди були налиті у вигляді рідини до застуднення. На рис. 46 показано збереження форми холодцю при синерезисі і значне зменшення його об'єму. Загальний об'єм системи при синерезисі не змінюється. Кількість рідини, що виділяється, коливається в дуже широких межах і залежить від багатьох причин. Для деяких гелів, *наприклад*, силікатної кислоти, збільшення концентрації сприяє синерезису, в інших випадках (студні крохмалю, агару, ацетилцелюлози), навпаки, з підвищенням концентрації синерезис послаблюється.

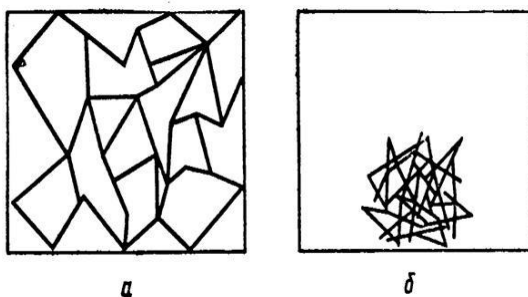


Рис. 46. Синерезис студнів.

Швидкість синерезису також різна; звичайно вона зростає зі збільшенням концентрації. Підвищення температури прискорює процес. У білкових студнів синерезис залежить від рН. Великий вплив на синерезис мають домішки, оскільки деякі з них, змінюючи ступінь гідратації колоїдних частинок, сприяють синерезису. Механічні дії на гелі і студні також впливають на синерезис.

Гелі і студні під впливом тиску або струшування здатні виділяти рідку фазу. Рідка фаза, що виділяється при синерезисі, не є чистим розчинником, вона є тим же зольом або розчином високополімера, з якого був отриманий гель або студень, тільки меншої концентрації. В рідині, що відділилася від студнів крохмалю, агару, желатину, віскози і т. д., можна знайти вищезгадані речовини

і вміщені в системах електроліти. У студнів ВМС процес часто оборотний. Іноді достатньо підвищити температуру для того, щоб систему, яка зазнала синерезису повернути в початковий стан.

Якщо при зберіганні гелів і студнів виникають хімічні процеси, то процес синерезису ускладнюється, і його оборотність втрачається. Процес синерезису можна пояснити, виходячи з таких міркувань, при студне- і гелеутворенні в системі виникає крихка, сітчаста структура, в петлях якої знаходиться багато іммобілізованого розчинника. Структурна сітка спочатку створюється в результаті невеликої кількості контактів макромолекул або частинок дисперсної фази.

Спостережене з часом зміцнення гелю або студню і одночасне підвищення пружних і еластичних властивостей є наслідком збільшення кількості контактів дисперсної фази. Збільшення кількості контактів сприяє ущільненню структурної сітки, її стягнанню. Це зменшує об'єм гелю і студня, упорядковує їх структуру і видавлює з них частину іммобілізованого розчинника. Коли досягається межа ущільнення і впорядкування структури системи, синерезис припиняється.

Синерезис поширений в технологічних процесах виробництва промислових і особливо продовольчих товарів. Так, *наприклад*, студні каучуку або нітроклітчатки при зберіганні, виділяючи велику кількість органічних розчинників, придбавають нові властивості і не можуть бути застосовані у виробництві гумових виробів або штучної шкіри. Крохмальний клейстер з часом віддає воду, скорочується в об'ємі і, втрачаючи в значній мірі склеювальну здатність, стає непридатним для виробництва виробів.

Синерезис спостерігається в миловарному, лакофарбовому, целулоїдному виробництві) при виготовленні віскозного, ацетатного і мідноаміачного шовку. Через синерезис черствішають хлібобулочні вироби. Через це сильно погіршується якість деяких кондитерських виробів («відмокають» мармелад, желе, фруктові джеми, карамелі). *Синерезис* розвивається навіть в живих клітинах. Відомо, що м'ясо молодих тварин соковитіше і ніжніше, ніж старих. Це пояснюється тим, що з віком тканини тварин через синерезис і дегідратацію стають більш жорсткими.

Взаємодія ВМС з розчинниками

Перш ніж розглядати процес розчинення полімеру, ознайомимось з тим, які явища відбуваються при додаванні невеликих кількостей розчинника до сухих зразків полімерів. Ланцюги полімерів залежно від того, з яких атомних угруповань складаються їх молекули, можуть бути або гнучкими, або жорсткими. У полімерів, в молекули яких входять полярні групи, *ланцюг* жорсткий, оскільки потенційний бар'єр у них високий через внутрішньомолекулярне тяжіння і міжмолекулярну взаємодію особливо, якщо є водневий зв'язок. *Жорсткий ланцюг* можна зробити більш гнучким, а продукт відповідно більш еластичним зменшивши енергію міжмолекулярної взаємодії. Така зміна гнучкості полімерного ланцюга лежить в основі важливого виробничого процесу – *пластифікації*¹¹. Розрізняють зовнішню і внутрішню пластифікацію.

Зовнішня пластифікація полягає в додаванні до чистого полімеру невеликих кількостей розчинника, спорідненого за полярністю або за хімічним

складом з даним полімером: Полімер поглинає низькомолекулярну рідину; її молекули, притягуючись своїми полярними групами до полярних груп полімеру, послаблюють дію сил молекулярного зчеплення і збільшують гнучкість ланцюгів. Одна молекула рідини здатна блокувати одну полярну групу в молекулі полімеру. Пластифікуються і неполярні вуглеводневі полімери. В цьому випадку пластифікація зумовлюється розсуванням ланцюгів і зменшенням в'язкості системи.

Внутрішньою пластифікацією є сополімеризація, тобто полімеризація суміші мономерів, причому один з них повинен давати вельми еластичний полімер. В ланцюзі отриманого сополімера чергуються ланки ланцюгів обох мономерів, що і зумовлює його еластичність.

Пластифікація знижує температуру стікнення полімеру і збільшує його еластичність. Це додає виробам цінні експлуатаційні властивості, оскільки їх висока еластичність зберігається у великому інтервалі температур. Вплив пластифікуючих рідин на еластичні властивості полімерів можна представити графіком залежності деформації від температури для чистого полімеру із пластифікатором.

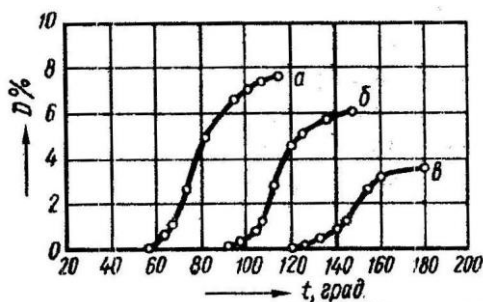


Рис. 47. Залежність деформації полімерів від температури: а – полімер + 30% пластифікатора, б – полімер + 10% пластифікатора, в – чистий полімер

Як видно на рисунку, **пластифікатор** не тільки значно знижує температуру стікнення і течії, але і розширює температурний інтервал високоеластичного стану. Переміщення температурної області високоеластичного стану полімерів і її розширення завдяки пластифікації дуже цінні і широко використовуються в промисловості.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Базова

1. Колоїдна хімія: теорія і задачі: Навч. посібник. / Л.Б. Цветкова. Львів: «Магнолія-2006», 2024. 292 с.
2. Колоїдна хімія: навч. посіб. / Сергеев В. В., Дібрівний В. М., Мельник Г. В.; Нац. ун-т "Львів. політехніка". Львів: Вид-во Тараса Сороки, 2022. 166 с.
3. Фізична та колоїдна хімія. Підручник. / Д.-М.Я. Брускова, Н.Ф. Кущевська, В.В. Малишев. Університет «Україна». 2020. 530 с.
4. Фізична хімія ONLINE. Ч. II. Термодинаміка та рівноваги. Навчальний посібник для студентів інженерно-хімічних спеціальностей / С. І. Руднева, М. Д. Сахненко, О. П. Некрасов, А. В. Дженюк. – Харків: ФОП Панов А. М. 2023. 308 с.

Допоміжна

1. Фізична та колоїдна хімія. Хімічна термодинаміка. Основні поняття і терміни: навчальний посібник / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. Запоріжжя: [ЗДМУ]. 2021. 88 с.
2. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка [Електронний ресурс]: навч. посіб. / Т.А. Каменська, Г.А. Рудницька, М.Є. Пономарьов; КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 257 с.
3. Аналітична, фізикоколоїдна хімія та метрологія: навч. посіб. / О.А. Подплетня, Л.І. Хмельникова. Дніпро: Дніпро-VAL, 2020. 295 с.
4. Фізична та колоїдна хімія. Методичні рекомендації до лабораторного практикуму / О. Марчук, О. Янчук, О. Смітюх. Луцьк: ПП Іванюк В.П., 2023. 50 с.
5. Specified parameters in designing porous materials using magnetic nanotechnologies. / M. Riabchykov, T. Furs, A. Alexandrov, I. Tsykhanovska, O. Hulai, V. Shemet Journal of Engineering Sciences (Ukraine), 2023. Vol. 10(2), pp. 56-С62. [https://doi.org/10.21272/jes.2023.10\(2\).c7](https://doi.org/10.21272/jes.2023.10(2).c7).
6. Особливості проникнення рідин в порошкові матеріали. / Мороз І.А., Шемет В.Я. Міжвузівський збірник наукових праць «Наукові нотатки» за галузями знань «Фізико-математичні науки» та «Технічні науки». 2022. № 73. с. 64-66. <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2022.73.9>.
7. Гулай О., Шемет В., Фурс Т. Рідкісноземельні метали як критична сировина. Короткий огляд. Праці НТШ. Хім. наук. 2022. Том. LXX. С. 79-89. DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.079>
8. Фурс, Т. В., Сад, О. В., Мікуліч, О. А., Гулай, О. І., Шемет, В. Я. Технологічні аспекти одержання пінополіуретану способом заливки. Наукові нотатки, 2024. (78), 37-42. DOI 10.36910/775.24153966.2024.78.5
9. 17. Мікуліч, О. А., Фурс, Т. В., Шемет, В. Я., Войтюк, І. М. Вплив модифікаторів на структурно-фізичні характеристики жорстких пінополіуретанів. Сучасні технології та методи розрахунків у будівництві, 2024. (22), 126-135. [https://doi.org/10.36910/6775-2410-6208-2024-12\(22\)-12](https://doi.org/10.36910/6775-2410-6208-2024-12(22)-12)
10. <https://www.labster.com>

Фізична та колоїдна хімія [Текст]: Конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітніх програм «Харчові технології» та «Експертиза харчових продуктів та продовольчої сировини» галузі знань G Інженерія, виробництво та будівництво спеціальності G 13 Харчові технології денної та заочної форм навчання / уклад. В. Я. Шемет. – Луцьк: ЛНТУ, 2025. – 124 с.

Комп'ютерний набір
Редактор

В.Я. Шемет
В.Я. Шемет

Підп. до друку «__»_____2025 р. Формат 60x84/16. Папір офс.
Гарн. Таймс. Ум. друк. арк. 7,75.
Тираж 50 прим.

Інформаційно-видавничий відділ
Луцького національного технічного університету
43018, м. Луцьк, вул. Львівська, 75
Друк – ІВВ ЛНТУ