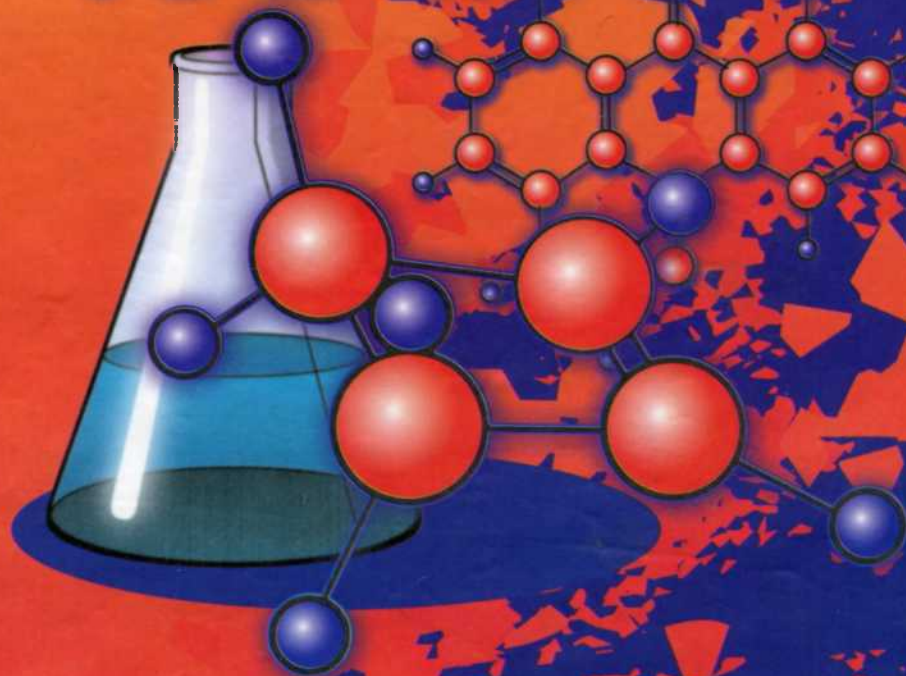


А.І. Костржицький
В.М. Тіщенко
О.Ю. Калінков
О.М. Берегова

Фізична і колоїдна ХІМІЯ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

А.І. Костржицький
О.Ю. Калінков
В.М. Тіщенко
О.М. Берегова

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Під редакцією доктора технічних наук,
професора А.І. Костржицького

Навчальний посібник

Рекомендовано

*Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів
вищих навчальних закладів*

Київ
«Центр учбової літератури»
2008

ББК 24.5я73+24.6я73
Ф 50
УДК 541.1:541.13(075.8)

*Гриф надано
Міністерством освіти і науки України
(Лист №1.4/18-Г-1055 від 09.11.2006 р.)*

Рецензенти:

Золотко А.Н. – доктор фізико-математичних наук, професор Одеського національного університету ім. Мечнікова;

Іванов Е.І. – доктор хімічних наук, професор Одеського державного медичного університету;

Кожухар В.Я. – доктор хімічних наук, професор Одеського національного політехнічного університету.

Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М.
Ф 50 Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. – К.: Центр учбової літератури,
2008. – 496 с.

ISBN 978-966-364-572-8

Даний навчальний посібник призначений для студентів технічних та технологічних вузів. Особливістю посібника є урахування положень кредитно-модульної системи організації навчального процесу (КМСОНП). У ньому викладені теоретичні основи фізико-хімічних процесів, включаючи такі важливі розділи як хімічна термодинаміка, фазові та хімічні рівноваги, хімічна кінетика та каталіз, основи теорії розчинів та електрохімія. Викладення матеріалу надається у стислій та доступній формі з використанням ілюстрацій та прикладів, доповнюється прикладами розв'язання типових задач, варіантами розрахункових завдань для самостійної роботи, контрольними питаннями за темами модулів, довідниковим матеріалом.

ISBN 978-966-364-572-8

© Костржицький А.І., Калінков О.Ю.,
Тіщенко В.М., Берегова О.М., 2008
© Центр учбової літератури, 2008

З М І С Т

ЧАСТИНА I. ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Вступ	10
Модуль 1. Основи хімічної термодинаміки.	
Хімічні та фазові рівноваги.	
Хімічна кінетика та елементи теорії каталізу	15
Тема 1. Поляризація і рефракція.....	15
1.1. Дипольний момент молекул і поляризованість	15
1.2. Молярна поляризація	18
1.3. Рефракція	19
Контрольні запитання до теми 1	22
Тема 2. Основи хімічної термодинаміки.....	23
2.1. Основні поняття та визначення.....	24
2.2. Перший закон термодинаміки.....	26
2.3. Теплоємність	27
2.4. Елементи термохімії.....	31
2.5. Закон Гесса	32
2.6. Калорійність харчових продуктів	34
2.7. Температурна залежність теплового ефекту реакції	35
Контрольні запитання до теми 2	38
Тема 3. Другий закон термодинаміки	40
3.1. Цикл Карно. Перетворення теплоти в роботу	41
3.2. Оборотні та необоротні процеси у термодинамічних системах.....	43
3.3. Характеристичні функції та термодинамічні потенціали	48
3.4. Рівняння Гіббса-Гельмгольца.....	54
3.5. Хімічний потенціал	57
Контрольні запитання до теми 3	59
Тема 4. Хімічна рівновага.....	61
4.1. Основні поняття та визначення. Закон діючих мас	61
4.2. Рівняння Вант-Гоффа	63
4.3. Хімічні рівноваги в гетерогенних системах	66
Контрольні запитання до теми 4	70

Тема 5. Фазові рівноваги.....	71
5.1. Основні поняття та визначення.....	71
5.2. Рівняння фазової рівноваги. Правило фаз Гіббса	73
5.3. Рівновага в однокомпонентних системах	73
5.4. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса та його застосування щодо аналізу фазових діаграм.....	74
Контрольні запитання до теми 5	77
Тема 6. Основи хімічної кінетики	78
6.1. Основні поняття та визначення.....	79
6.2. Реакції різних порядків	80
6.3. Час напівреакції (напівперетворення).....	84
6.4. Методи визначення порядку хімічної реакції	85
6.5. Механізм хімічних реакцій. Складні реакції.....	88
6.6. Температурна залежність швидкості хімічної реакції. Енергія активації.....	95
6.7. Визначення енергії активації.....	98
6.8. Елементи теорії активних зіткнень. Стеричний фактор ...	100
Контрольні запитання до теми 6	104
Тема 7. Каталіз	105
7.1. Основні положення теорії каталізу.....	105
7.2. Специфіка дії каталізаторів	107
7.3. Гомогенний каталіз	108
7.4. Гетерогенний каталіз.....	111
7.5. Адсорбція та її роль у гетерогенному каталізі	112
Контрольні питання до теми 7	115
Контрольні запитання до модуля 1.....	115
Приклади розв'язання задач (модуль 1).....	117
Задачі для самостійного контролю (модуль 1).....	142
Модуль 2. Вчення про розчини. Електрохімія нерівноважних та рівноважних процесів	147
Тема 8. Основи теорії розчинів	147
8.1. Типи розчинів, розчинність.....	147
8.2. Фазові рівноваги у двокомпонентних системах. Закон Рауля.....	150

8.3. Закон Рауля для реальних розчинів	154
8.4. Закони Коновалова	155
8.5. Властивості розчинів твердих речовин у рідинах	160
8.6. Закон розподілу. Екстракція. Осмотичний тиск	163
8.7. Діаграми розчинності (плавкості). Обмежено розчинні рідини	166
Контрольні запитання до теми 8	171
Тема 9. Розчини електролітів та електрохімічні процеси в електролітах	172
9.1. Основні положення теорії Арреніуса	172
9.2. Термодинамічна активність	174
9.3. Нерівноважні процеси в електрохімічних системах. Закони Фарадея. Електроліз	177
9.4. Електропровідність розчинів електролітів	179
9.5. Вивчення властивостей розчинів за даними вимірювання електропровідності	185
Контрольні запитання до теми 9	190
Тема 10. Рівноважні електрохімічні процеси	191
10.1. Міжфазні стрибки потенціалу. Поняття електродного потенціалу	191
10.2. Гальванічний елемент Даніеля-Якобі	194
10.3. Електрорушійна сила гальванічного елемента. Рівняння Нернста	196
10.4. Класифікація електродів	199
10.5. Електродні ланцюги. Вимірювання ЕРС	204
Контрольні запитання до теми 10	206
Контрольні запитання до модуля 2	207
Приклади розв'язання задач (модуль 2)	208
Задачі для самостійного контролю (модуль 2)	220
Рекомендована література	223
Додатки	224

ЧАСТИНА II. КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Вступ.....	243
Модуль 1. Методи отримання дисперсних систем.	
Поверхневі явища та адсорбційні рівноваги	246
Тема 1. Основні поняття і визначення.....	246
1.1. Класифікація дисперсних систем	252
1.1.1. Класифікація за дисперсністю	252
1.1.2. Класифікація за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища	252
1.1.3. Класифікація за характером взаємодії дисперсної фази і дисперсійного середовища	253
1.1.4. Класифікація за характером взаємодії між частинками дисперсної фази.....	253
Контрольні запитання до теми 1	255
Тема 2. Методи отримання та очищення колоїдних систем	256
2.1. Конденсаційні методи	257
2.2. Диспергаційні методи	261
2.3. Метод пептизації	263
2.4. Довільне диспергування	265
2.5. Очищення колоїдних систем	266
Контрольні запитання до теми 2	269
Тема 3. Поверхневі явища та адсорбційні рівноваги.....	270
3.1. Поверхневий натяг	270
3.2. Основні закономірності адсорбції	273
3.3. Адсорбційне рівняння Гіббса та його аналіз.....	274
3.4. Ізотерми поверхневого натягу.....	276
3.5. Ізотерми адсорбції	279
3.6. Енергетичні аспекти процесу адсорбції.....	285
3.7. Адсорбція на поверхні твердих адсорбентів	287
3.8. Теорії фізичної адсорбції	290
3.8.1. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра.....	290
3.8.2. Теорія полімолекулярної адсорбції Поляні	292
3.8.3. Теорія полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ).....	296

3.9. Особливості адсорбції на твердих адсорбентах. Капілярна конденсація	299
3.10. Адсорбція електролітів. Іонно-обмінна адсорбція.	302
3.11. Адгезія. Змочування. Розтікання рідини.....	304
Контрольні запитання до теми 3	310
Контрольні запитання до модуля 1	312
Приклади розв'язання задач (модуль 1).....	313
Задачі для самостійного контролю (модуль 1).....	318

Модуль 2. Основні властивості дисперсних систем (електрокінетичні, молекулярно-кінетичні, оптичні). Агрегативна стійкість. Коагуляція. Структурутворення у дисперсних системах. Напівколоїди та розчини високомолекулярних сполук.....	322
Тема 4. Електрокінетичні властивості дисперсних систем	322
4.1. Основні електрокінетичні явища: електрофорез, електроосмос	322
4.2. Подвійний електричний шар: будова та особливості.....	325
4.2.1. Теорія Гельмгольца–Перрена.....	327
4.2.2. Теорія Гуї–Чепмена.....	328
4.2.3. Теорія Штерна.....	332
4.3. Будова колоїдних міцел	336
4.4. Практичне використання електрокінетичних явищ	339
Контрольні запитання до теми 4.....	340

Тема 5. Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості дисперсних систем	341
5.1. Дифузійні процеси в колоїдних системах.....	342
5.2. Осмотичний тиск у колоїдних системах та обумовлені ним явища	345
5.2.1. Мала величина осмотичного тиску	346
5.2.2. Нестійкість осмотичного тиску	346
5.2.3. Седиментація.....	347
5.3. Методи седиментаційного аналізу	349
5.3.1. Седиментація ізольованої (окремої) частинки.....	350
5.3.2. Седиментація безлічі частинок	351

5.4. Ультрацентрифугування і дифузійно-седиментаційна рівновага	355
5.5. Оптичні властивості дисперсних систем	359
5.5.1. Розсіювання світла	360
5.5.2. Абсорбція світла	362
5.5.3. Оптичні методи дослідження	364
Контрольні запитання до теми 5	369

Тема 6. Агрегативна стійкість та коагуляція дисперсних систем	371
6.1. Загальні відомості про коагуляцію колоїдних систем	371
6.2. Коагуляція електролітами.....	372
6.3. Теорії коагуляції електролітами	375
6.3.1. Хімічна теорія коагуляції	375
6.3.2. Адсорбційна теорія коагуляції.....	375
6.3.3. Електростатична теорія коагуляції.....	377
6.4. Фізична теорія коагуляції ДЛФО.....	377
6.4.1. Нейтралізаційна коагуляція.....	381
6.4.2. Концентраційна коагуляція	382
6.5. Кінетика коагуляції електролітами.....	384
6.6. Особливі явища, що супроводжують процес коагуляції ..	387
Контрольні запитання до теми 6	392

Тема 7. Структурно-механічні властивості дисперсних систем	394
7.1. Загальні поняття і визначення.....	394
7.2. Ідеальні закони реології. Ідеальні реологічні моделі	396
7.2.1. Ідеально пружне тіло Гука	396
7.2.2. Ідеально в'язке тіло Ньютона.....	397
7.2.3. Ідеальнопластичне тіло Сен-Венана – Кулона.....	399
7.2.4. Моделювання реологічних властивостей систем. Складні моделі	400
7.2.5. Модель Максвелла.....	400
7.2.6. Модель Кельвіна – Фойгта	404
7.2.7. Модель Бінгама.....	406
7.3. В'язкість колоїдних систем.....	408
7.3.1. Основні закономірності в'язкості нормальних рідин.....	409
7.3.2. Визначення в'язкості рідини.....	411

7.3.3. Структурна в'язкість колоїдних систем.....	413
7.4. Концентраційна залежність в'язкості колоїдних систем...	416
Контрольні запитання до теми 7.....	419

Тема 8. Окремі представники дисперсних систем.....	421
8.1. Системи з газовим дисперсним середовищем.....	421
8.1.1. Загальні характеристики аерозолів.....	421
8.1.2. Молекулярно-кінетичні властивості	422
8.1.3. Електричні властивості	424
8.1.4. Агрегативна стійкість.....	425
8.1.5. Порошки	426
8.2. Системи з рідкою дисперсною фазою.....	426
8.2.1. Суспензії.....	426
8.2.2. Емульсії.....	427
8.2.3. Піни	432
8.3. Системи з твердим дисперсійним середовищем.....	434
Контрольні запитання до теми 8.....	435

Тема 9. Напівколоїди і розчини високомолекулярних сполук.....	436
9.1. Мила та їх властивості	437
9.1.1. Миюча дія мил	437
9.1.2. Стан мил у розчинах	438
9.1.3. Практичне значення мил.....	439
9.2. Високомолекулярні сполуки (ВМС).....	440
9.3. Молекулярна маса ВМС та методи її визначення.....	442
9.4. Фазовий і фізичний стани ВМС.....	444
9.5. Набухання ВМС та елементи теорії їх розчинення	446
9.6. Властивості розчинів ВМС.....	448
9.6.1. Осмотичний тиск	448
9.6.2. Молекулярно-кінетичні властивості	450
9.6.3. В'язкість ВМС.....	452
Контрольні запитання до теми 9.....	455
Контрольні запитання до модуля 2.....	456
Приклади розв'язання задач (модуль 2).....	457
Задачі для самостійного контролю (модуль 2).....	474
Додатки	482

ЧАСТИНА I. ФІЗИЧНА ХІМІЯ

ВСТУП

Фізична хімія – це наука, яка вивчає хімічні процеси і явища та встановлює загальні закономірності їх перебігу на основі фундаментальних методів фізики. Вона є базовою дисципліною, яка визначає становлення кваліфікованого фахівця-технолога, в якій би галузі виробництва він не працював, сприяє розвитку наукового та інженерного мислення у студентів та готує їх до вивчення таких дисциплін, як колоїдна хімія, біохімія, процесів і апаратів, спеціальних технологій.

Сьогодні висуваються високі вимоги до раціонального вибору вихідних речовин та методів їх переробки. Така раціональність у вирішенні технологічних проблем забезпечується використанням основних фізико-хімічних закономірностей. В усіх галузях хімії – неорганічній, органічній, аналітичній, біологічній – неможливо обійтися без використання ідей та методів фізичної хімії. Особливо зараз, коли стираються межі між традиційно відокремленими науками та інтенсифікуються міждисциплінарні дослідження, коли вирішення наукових проблем неможливе без залучення теоретичних та експериментальних розробок інших наук.

Сучасний кваліфікований фахівець-технолог зобов'язаний оперативно використовувати специфічну інформацію про конкретний технологічний процес, у першу чергу про кінетичні його параметри, термодинамічні умови перебігу хімічних реакцій, що лежать в основі технологічних процесів, володіти глибокими знаннями про фізико-хімічну структуру поживних речовин, які беруть участь у технологічному процесі, вміти виявляти оптимальні умови його проведення з досягненням заданого кінцевого результату. Крім того, він повинен вміти визначати оптимальні режими зберігання та переробки харчової сировини.

Ці знання та вміння студенти технологічних вузів набувають під час вивчення комплексу хімічних дисциплін, стрижнем якого є фізична хімія. Сучасна фізична хімія є теоретичною основою всіх світових хімічних технологій. Синтез аміаку, розробка соляних родовищ, деякі металургійні процеси, перегонка, ректифіка-

ція проводяться у відповідності із законами фізичної хімії. Ця наука дає теоретичні основи для досліджень як у галузі неорганічної, органічної та аналітичної хімії, так і хімічних технологій. Фізичній хімії належить зайняти такі ж позиції і в технологіях харчових виробництв, бо всі передові технології майбутнього будуть спиратись на свій теоретичний фундамент – фізичну хімію.

Стосовно підготовки фахівців-технологів, що навчаються за напрямом 0917 "Харчова технологія та інженерія", структура дисципліни "Фізична хімія" включає два модулі, перший з яких складається з семи тем, другий – з трьох. Перший модуль містить теми наступних розділів.

Б у д о в а р е ч о в и н и.

В даному розділі розглядаються явища поляризації та рефракції, а також методи визначення параметрів, які характеризують властивості молекул. Ці методи цілком доступні для будь-якої технологічної лабораторії, разом з тим вони достатньо інформативні. Йдеться про рефрактометричні методи дослідження, за допомогою яких визначають молекулярні константи, що дозволяє здійснювати контроль за складом сировини, напівпродуктів на різних стадіях технологічного циклу та готового продукту, визначити наявність та склад домішок і тим самим характеризувати якість кінцевої продукції.

Х і м і ч н а т е р м о д и н а м і к а

Цьому розділу присвячені дві теми першого модуля, за якими розглядаються перший та другий закони термодинаміки щодо вивчення хімічних реакцій і процесів, в результаті яких відбуваються зміни фізико-хімічних властивостей речовин, пов'язані з виділенням або поглинанням теплової енергії. Термодинамічний метод є одним із потужних наукових методів фізичної хімії. Він дає точні співвідношення між енергією та властивостями системи, без будь-яких відомостей про будову молекул, відповідає на запитання, глибокою має бути реакція, перш ніж буде досягнута рівновага. Хімічна термодинаміка встановлює значення хімічного складу як одного з найважливіших факторів, які визначають поведінку і склад системи в конкретних умовах.

Вивчення теплових ефектів, які супроводжують хімічні реакції, а також деяких термічних характеристик реагуючих речовин

дозволяє встановлювати критерії довільного перебігу реакцій, а також критерії рівноваги. В результаті виводиться один із важливих законів хімії – закон діючих мас, що визначає концентрації компонентів системи в умовах хімічної рівноваги.

Хімічні та фазові рівноваги

Вчення про хімічні рівноваги – один із основних розділів курсу. В ньому вирішуються питання, пов'язані з розрахунками хімічної рівноваги, визначенням спрямування процесів та оптимальних режимів хімічних перетворень, які дозволяють досягти максимального виходу продукту. Використання термодинамічних даних з вивчень рівноважного стану хімічних реакцій дає можливість, не вдаючись в дослідження хімічних перетворень, які пов'язані зі значними матеріальними затратами, теоретично передбачити можливість здійснення даного процесу і розрахувати вихід продукту за різних умов його перебігу.

Загальні закономірності, якими описуються рівноважні системи, що містять будь-яку кількість фаз та компонентів, встановлюються правилом фаз Гіббса. Викладання матеріалу за темою "Фазові рівноваги" засноване на цьому правилі, яке є найбільш загальним принципом, що дозволяє в логічній послідовності розглянути всі фазові рівноваги, починаючи з рівноваг в однокомпонентних системах і закінчуючи рівновагами в складних системах, в тому числі в електролітах. Велика увага приділяється дослідженню фазових переходів (процесів плавлення, кристалізації, випаровування, конденсації і т.ін.).

Хімічна кінетика та каталіз

У цьому розділі викладаються загальні закономірності перебігу хімічних процесів в часі, визначаються основні поняття хімічної кінетики, на основі закону діючих мас виводяться кінетичні рівняння хімічних реакцій різних порядків, аналізуються основні положення теорій хімічної кінетики: теорії Арреніуса, теорії активних зіткнень та перехідного стану. Розглянутий матеріал дає можливість розраховувати кінетичні константи, енергію активації хімічних реакцій, визначати за експериментальними даними порядок реакції, ступінь перетворення вихідних речовин на даний момент часу.

Таким чином, хімічна кінетика та хімічна термодинаміка дають можливість уявляти хімічні процеси узагальнено та всебічно.

Багато процесів харчових виробництв проходять за участі каталізаторів біологічного походження – ферментів, тому в розділі приділяється увага вченню про каталіз.

Вивчення матеріалу цього розділу, який відповідає двом останнім темам першого модуля, дозволяє більш успішно вирішувати питання інтенсифікації виробництва.

Другий модуль містить три теми наступних розділів.

Основи теорії розчинів

З умов фазової рівноваги в двокомпонентній системі виводиться закон Рауля, який встановлює залежність складу парової фази від складу рідинної для ідеальних систем. Вивчення реальних рідинних систем засноване на законах Коновалова, які пояснюються на основі аналізу діаграм стану систем тиск пари – склад, температура кипіння – склад. Показано, що різні види перегонки сумішей здійснюються завдяки різниці в складі рівноважних пари та рідини, наведено приклади застосування правила важіля.

У цьому розділі розглянуто основні властивості розчинів твердих речовин: зниження тиску пари розчинника над розчином, підвищення температури кипіння розчину, зниження температури його замерзання, осмотичний тиск, показано взаємозв'язок між цими властивостями, виведено рівняння для розрахунку зниження температури замерзання та підвищення температури кипіння, рівняння для розрахунку криоскопічної та ебуліоскопічної сталих.

Електрохімія

У розділі викладено закономірності, пов'язані із взаємним перетворенням хімічної та електричної форм енергії, тобто з перебігом електрохімічних реакцій. Електрохімічні реакції, з термодинамічної точки зору, не ідентичні хімічним, тому електрохімію розглядають як самостійний розділ фізичної хімії. Електрохімічні системи, в яких проходять електрохімічні реакції, розглянуті в рівноважних та нерівноважних умовах за двома темами відповідно. Викладено електрохімічні методи дослідження, дано класифікацію електродів та електрохімічних систем.

Завдяки фундаментальності і широкому використанню математичного апарату фізична хімія інколи сприймається як наука абстрактна, що не відповідає дійсності. Для спростування таких уявлень автори доповнюють матеріал підручника прикладами і показують практичну значимість питань, які розглядаються. Фізична хімія стає важким предметом тільки в тому випадку, коли математика і хімія "втрачають контакт".

Особливістю цього навчального посібника є його відповідність новим вимогам з урахуванням кредитно-модульної системи навчання, а також доступне викладення матеріалу з висвітленням сучасних уявлень та досягнень науки, велика кількість ілюстрацій, прикладів застосування теоретичних положень на практиці, в тому числі при розробці технологій харчових виробництв.

На практиці фахівець-технолог оцінює хід технологічного процесу за числовими значеннями відповідних параметрів та показаннями приладів (тиск, температура, об'єм і т.ін.). Тому крім теоретичного матеріалу у підручнику подаються довідкові дані та наводяться приклади, які показують методику розрахунку значень того чи іншого параметра. Після кожної теми пропонуються контрольні запитання, а після кожного модуля наводяться приклади розв'язання типових задач та завдання для самостійного контролю, пропонуються підсумкові контрольні запитання, які відповідають узагальненню теоретичної о матеріалу та складають той необхідний мінімум, який має засвоїти студент.

Таким чином, поряд з фактичним матеріалом по дисципліні. у посібнику введено елементи задачника та довідника, що забезпечує комплексний підхід до вивчення досить складного курсу, яким є фізична хімія. По суті, зміст його поданий у вигляді комплексу методичної літератури з фізичної хімії, що, безумовно, є однією з його переваг.

МОДУЛЬ 1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ. ХІМІЧНІ ТА ФАЗОВІ РІВНОВАГИ. ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ КАТАЛІЗУ

ТЕМА 1. ПОЛЯРИЗАЦІЯ І РЕФРАКЦІЯ

Усі речовини складаються з молекул та атомів. При хімічних перетвореннях склад та будова молекул змінюються. Руйнуються або змінюються хімічні зв'язки в молекулах речовин, що взаємодіють і виникають нові. Правильне розуміння їх природи та законів необхідне для встановлення механізму елементарного акту хімічного процесу, в якому руйнуються та утворюються молекули, для з'ясування та прогнозування реакційної здатності речовин, кінетичних закономірностей, властивостей продуктів реакції тощо.

Характер хімічних перетворень і властивості речовин залежать від будови молекул, від розмірів та взаємного розташування атомів, що входять до їх складу, відстані між ядрами і енергії хімічних зв'язків, зарядів атомів та атомних угруповань, моментів інерції молекул. Ці характеристики не завжди можна розрахувати теоретично. Деяку інформацію щодо структури молекул можна отримати експериментально. вивчаючи електричні, магнітні, оптичні та інші властивості речовин.

Фізичні властивості можна описати за допомогою мікровеличин, що належать до окремих частинок речовини, або за допомогою макропараметрів, які характеризують речовину як ціле. До таких макропараметрів слід віднести такі електричні та оптичні параметри: дипольний момент μ та поляризованість α . Формули, які пов'язують макро- та мікропараметри, дозволяють визначати характеристики окремих молекул, використовуючи експериментальні дані, отримані при вивченні досить великої кількості речовини.

1.1. Дипольний момент молекул і поляризованість

Поняття дипольного моменту молекул тісно пов'язане з поняттям електричного диполя. Електричний диполь – це система з двох рівних за модулем різноіменних зарядів, відстань між якими

суттєво менша за відстань до точок поля, де спостерігається дія диполя. Молекули з точки зору такого підходу можна розглядати як сукупність позитивних (ядра молекул) та негативних (електронні оболонки) зарядів, які після їх усереднення в просторі можна звести до двох «центрів ваги» – позитивного та негативного.

Якщо «центри ваги» позитивних та негативних зарядів збігаються у просторі, то молекули називають неполярними, а дипольний момент окремої молекули за відсутності зовнішнього електричного поля дорівнює нулю.

Якщо «центри ваги» позитивних і негативних зарядів не збігаються у просторі, тоді ми маємо справу з полярними молекулами, власний дипольний момент яких за відсутності зовнішнього електричного поля не дорівнює нулю.

У другому випадку об'єм речовини в цілому має нульовий дипольний момент внаслідок хаотичного руху молекул.

У загальному вигляді дипольний момент можна записати як:

$$\mu = Q \cdot l \quad \text{або} \quad \vec{\mu} = |Q| \cdot \vec{l}, \quad (1.1)$$

де Q – заряд у центрі мас; \vec{l} – плече диполя.

Параметр $\vec{\mu}$ – вектор, який спрямований від негативного заряду до позитивного і збігається за напрямом з плечем диполя \vec{l} . В літературі з хімії часто використовують протилежний напрям – від позитивного заряду до негативного.

Якщо на об'єм речовини накладається зовнішнє електричне поле, то незалежно від будови молекул відбувається так звана **поляризація** речовини. Просторова структура молекул визначає її тип. Розглянемо основні типи поляризації.

Якщо неполярна молекула розміщується у зовнішньому електричному полі, то внаслідок дії поля відбувається зміщення «центрів ваги» позитивних та негативних зарядів у відповідності із законами дії електричного поля на заряджені частинки. Неполярна молекула набуває відмінного від нуля дипольного моменту. Це зовнішнє електричне поле може бути створене штучно (наприклад, між обкладинками конденсатора) або існувати взагалі (сусідні молекули можуть бути полярними, іонізованими). Цей

вид поляризації називають **деформаційною поляризацією**, яка складається з атомної та електронної поляризації, а дипольний момент, що виникає внаслідок цієї поляризації – **індукованим**. Його величина пропорційна напруженості зовнішнього електричного поля:

$$\mu_{\text{Инд}} = \alpha_{\text{Д}} \cdot E . \quad (1.2)$$

Параметр $\alpha_{\text{Д}}$ називають **деформаційною поляризовністю**. Його можна записати як суму електронної $\alpha_{\text{ЕЛ}}$ і атомної $\alpha_{\text{А}}$ поляризованостей:

$$\alpha_{\text{Д}} = \alpha_{\text{ЕЛ}} + \alpha_{\text{А}} . \quad (1.3)$$

З високим ступенем наближення можна записати, що $\alpha_{\text{Д}} \approx \alpha_{\text{ЕЛ}}$, оскільки $\alpha_{\text{А}} \ll \alpha_{\text{ЕЛ}}$ (для легких молекул $\alpha_{\text{А}} = 0,02 \dots 0,05 \alpha_{\text{ЕЛ}}$). Це обумовлено тим, що при фіксованому значенні E зміщення легких електронних оболонок від положення рівноваги значно перевищує зміщення важких ядер.

Деформаційна поляризація спостерігається і у полярних молекул, якщо останні розмістити у зовнішньому електричному полі. Але, оскільки кожна полярна молекула має власний дипольний момент, то у зовнішньому електричному полі відбувається орієнтація цих дипольних моментів вздовж силових ліній поля. Наслідком такої орієнтації є формування в об'ємі речовини відмінного від нуля дипольного моменту, тобто відбувається поляризація речовини. На відміну від попереднього випадку, цей вид поляризації отримав назву **орієнтаційної поляризації**. Кількісним параметром цього виду поляризації є величина:

$$\alpha_{\text{ОР}} = \frac{\mu^2}{3kT} , \quad (1.4)$$

де k – константа Больцмана;
 T – термодинамічна температура.

Параметр $\alpha_{\text{ОР}}$ отримав назву **орієнтаційної поляризованості**. Орієнтаційна поляризованість на порядок вища за деформаційну і зворотно пропорційна термодинамічній температурі T . Формула (1.4) розкриває фізичний зміст температурної залежності $\alpha_{\text{ОР}}$. Підвищення температури супроводжується зростанням

інтенсивності броунівського руху молекул і атомів. Це, у свою чергу, перешкоджає орієнтації дипольних моментів молекул вздовж силових ліній електричного поля.

Повна поляризованість α – це сума всіх видів поляризованостей:

$$\alpha = \alpha_D + \alpha_{OP} = \alpha_A + \alpha_{EL} + \alpha_{OP}. \quad (1.5)$$

Розмірність $[\alpha] = \text{м}^3$ (см^3 , мм^3 і т.ін.).

1.2. Молярна поляризація

Якщо проаналізувати явище поляризації з боку макросистеми (тобто не однієї молекули, а сукупності молекул), то слід відзначити наступне. У зовнішньому полі (електричному або електромагнітному) об'єм речовини поляризується. Ступінь поляризації всього об'єму визначається електрофізичними параметрами речовини, конкретно – діелектричною проникністю речовини ε та діелектричною сприйливістю χ . Параметр ε можна визначити експериментально з використанням закону Кулона.

Маючи експериментальні дані діелектричної проникності ε різноманітних речовин, можна використовувати рівняння, яке пов'язує електричні характеристики речовин з оптичними:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \cdot \alpha = P, \quad (1.6)$$

де N_A – число Авогадро; M – молярна маса речовини; ρ – густина речовини.

Параметр P називають *молярною поляризацією*; чисельно він дорівнює сумарному індукованому моменту молекул в об'ємі, який займає 1 моль речовини.

Використовуючи вирази для P , α_D і α_{OP} , можна отримати так зване *рівняння Дебая*:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \cdot \alpha_D + \frac{4}{9} \cdot \frac{\pi \cdot N_A \cdot \mu^2}{kT} = P_D + P_{OP}. \quad (1.7)$$

Слід також зазначити, що вирази для P з рівнянь (1.6) і (1.7) відповідають повній поляризації. Остання спостерігається тільки в електростатичному та в електромагнітному полях низької час-

тоти. У високочастотних полях орієнтація електричних диполів практично не спостерігається – диполі не встигають орієнтуватися вздовж силових ліній поля. Наприклад, в інфрачервоній області шкали електромагнітних хвиль спостерігається електронна та атомна поляризація. З підвищенням частоти (перехід у видиму область електромагнітного випромінювання) фіксується тільки електронна поляризація ($P_{ЕЛ} = 4/3\pi N_A \cdot \alpha_{ЕЛ}$), оскільки в полі високої частоти зміщуються тільки легкі частинки (заряди) – електрони.

Для неполярних речовин $P_{ОР} = 0$ і сумарна поляризація $P = P_D \approx P_{ЕЛ}$.

1.3. Рефракція

На підставі електромагнітної теорії Максвелла можна отримати зв'язок між електричними та оптичними характеристиками речовини у вигляді:

$$\epsilon = n^2, \quad (1.8)$$

де n – показник заломлення речовини.

Вираз (1.8) справедливий і перевіряється експериментально тільки для прозорих неполярних речовин. Для полярних речовин $n^2 < \epsilon$

Скористаємось рівнянням (1.6) і підставимо в нього n^2 замість ϵ , а також $\alpha_{ЕЛ}$ замість α . Тоді отримаємо:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \cdot \alpha_{ЕЛ} = P_{ЕЛ} = R \quad (1.9)$$

Параметр $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$ називають *молярною рефракцією*.

Вона визначається через показник заломлення n речовини і є кількісною мірою поляризованості молекул речовини.

Слід відзначити, що вираз для мольної рефракції у вигляді (1.9) справедливий тільки для $\lambda = \infty$ (λ – довжина хвилі світла). У реальних випадках показник заломлення світла n залежить від довжини хвилі (відоме явище дисперсії речовини: $n = f(\lambda)$) і, таким чином, для точних розрахунків, або при обробці експеримен-

тальних даних слід використовувати метод і формулу Коші для граничного переходу:

$$n \rightarrow n_{\infty} + \frac{b}{\lambda}. \quad (1.10)$$

Методика визначення параметрів n_{∞} і b розглядається у спеціальних розділах рефрактометрії.

У фізико-хімічних дослідженнях користуються також поняттям *питомої рефракції*, яка визначається таким чином:

$$r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}. \quad (1.11)$$

Очевидно, що розмірність рефракції визначається як об'єм, віднесений до конкретної кількості речовини: $[r] = \text{м}^3/\text{кг}$; $[R] = \text{м}^3/\text{моль}$.

З певним ступенем наближення можна розглядати молекулу як сферу радіусом r_m , поверхня якої проводить електричний струм. Можна показати, що таке припущення відповідає умові $\alpha_{\text{ЕЛ}} \approx r_m^3$ і тоді:

$$R = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_m^3 \cdot N_A. \quad (1.12)$$

Останній вираз розкриває фізичний зміст молярної рефракції: молярна рефракція – це власний об'єм молекул одного моля речовини.

Для неполярних молекул $R \approx P$, для полярних молекул $R < P$ на величину орієнтаційної поляризації.

Рівняння (1.9) дає важливий у практичному відношенні висновок. Молярна рефракція визначається тільки поляризованістю і тому не залежить від температури та агрегатного стану речовини. Це дає можливість визначити рефракцію як характеристичний параметр речовини.

Для рефракції характерною є властивість *адитивності*. Якщо надати певні значення рефракції окремим атомам або іонам, то рефракція молекули буде дорівнювати сумі рефракцій атомів або іонів. У розрахунках слід враховувати валентні стани атомів, а також особливості їх просторово-структурної орієнтації. Для цього вводять складові – *інкременти* для подвійного зв'язку

$-C=C-$, для потрібного зв'язку $-C \equiv C-$ і т.п. Математичний запис правила адитивності має вигляд:

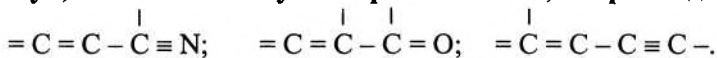
$$R = \sum R_A + \sum R_I, \quad (1.13)$$

де R_A і R_I – атомні рефракції та інкременти зв'язків відповідно.

Значення R_A і R_I для різних речовин визначені експериментально, табульовані та наведені у різноманітній довідковій літературі.

У практичних розрахунках з точки зору фізичного змісту більш обґрунтованим є спосіб розрахунку рефракцій методом складання не рефракцій атомів, а зв'язків (наприклад, $[C-O, O-H, N-H, C-O]$ та ін.), оскільки світло поляризує саме валентні електрони, які утворюють зв'язок. Обидва методи дають практично однакові результати.

Для деяких систем на практиці спостерігається явище *екзальтації рефракції* – суттєве перевищення експериментально визначених значень R у порівнянні зі значеннями рефракцій, розрахованими за рівнянням (1.13). Це явище є характерним для молекул, які мають сполучені кратні зв'язки, наприклад:



У таких молекулах π -електрони належать усім атомам, що створюють спряжені зв'язки. Вони можуть вільно переміщуватися, тобто мають високу рухомість. Під дією зовнішнього поля молекули досить вільно переміщуються; це еквівалентно поняттю підвищеної поляризованості. У цьому і полягає суть явища екзальтації рефракції.

Для розчинів також характерним є явище рефракції і, відповідно, поняття адитивності. Рефракція суміші дорівнює сумі рефракцій компонентів, віднесених до їх часток у суміші. Для бінарної системи можна записати наступні вирази:

$$\begin{cases} R = N_1 \cdot R_1 + (1 - N_1) \cdot R_2 \\ r = f_1 \cdot r_1 + (1 - f_1) \cdot r_2 \end{cases}, \quad (1.14)$$

де R і r – молярна та питома рефракції компонентів суміші відповідно;

N_i і f_i – молярна і вагова частки першого компонента відповідно;

R_i і r_i – рефракції компонентів суміші (для бінарної системи $i = 1, 2$).

Рівняння (1.14) використовують для визначення складу суміші та рефракцій компонентів суміші для систем зі слабкою міжмолекулярною взаємодією. Якщо у суміші (у розчині) зафіксована сильна міжмолекулярна взаємодія, яка супроводжується явищем асоціації молекул, то розрахунки R і r за формулами (1.14) проводити не можна. Необхідно використовувати інші методи розрахунку цих параметрів.

Контрольні запитання до теми 1

1. Які молекули називають полярними, які – неполярними? Від чого залежить полярність молекул?
2. Дайте визначення поляризації і рефракції. Які ви знаєте види поляризації?
3. Дайте визначення дипольного моменту молекул, поляризованості.
4. За якими рівняннями можна розрахувати молярну поляризацію полярних та неполярних речовин?
5. Наведіть рівняння для розрахунку молярної та питомої рефракції.
6. Як залежить поляризація і рефракція від температури? Поясніть, чим обумовлена така залежність?
7. На чому засновані рефрактометричні методи дослідження?
8. Які молекулярні константи можна розрахувати за допомогою рефрактометричних методів дослідження?
9. Як за допомогою рефрактометрії можна розрахувати концентрацію розчиненої речовини?

ТЕМА 2. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Термодинаміка вивчає закони взаємних перетворень різноманітних видів енергії, аналізує стани рівноваги систем, їх залежність від різних факторів, а також напрям та межі перебігу фізико-хімічних процесів.

Для розв'язання задач, які відносяться до термодинамічних, використовується особливий феноменологічний метод. Суть цього методу (так званий термодинамічний підхід) – узагальнення дослідних даних у вигляді трьох основних законів термодинаміки (початків термодинаміки) та їх подальше використання при розв'язанні конкретних питань в конкретних умовах. При цьому не враховується будова системи та властивості окремих частинок, які входять до складу системи.

До особливостей термодинамічного методу аналізу поведінки систем слід віднести те, що, по-перше, метод призначений для систем, що складаються з великої кількості окремих частинок, а по-друге, він визначає лише можливість реалізації конкретних процесів. Що стосується питання швидкості перебігу процесу (наприклад, хімічної реакції), то його не можна розв'язати за допомогою термодинамічного методу.

Окрім термодинамічного методу аналізу поведінки макросистем, існує молекулярно-кінетичний (статистичний) метод. Обидва методи взаємно доповнюють один одного, але не можуть самостійно повністю розв'язати комплекс завдань, які ставить фізична хімія. Слід також відзначити, що термодинамічний метод більш точний у порівнянні з молекулярно-кінетичним. Це обумовлено тим, що для використання термодинамічного методу немає необхідності вводити обмежувальні припущення, які обов'язково мають місце при використанні методів статистики або квантової механіки.

Отже, термодинаміка вивчає такі питання:

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

Об'єктом подальшого вивчення буде термодинамічна система. Для систематизації матеріалу введемо деякі базові поняття та визначення.

2.1. Основні поняття та визначення

Термодинамічна система – це сукупність тіл, здатних обмінюватись енергією та речовиною. Термодинамічна система має межі, які відділяють її від оточуючого середовища; ці межі називають *поверхнею розподілу*.

Ізольована система – це система, яка не обмінюється з іншими системами ані речовиною, ані енергією.

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

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

Гомогенна система – це система, між окремими частками якої немає межі розподілу (приклад – повітря).

Гетерогенна система – це система, окремі частки якої мають чітку межу розподілу. Однорідну частину гетерогенної системи, що має однакові фізичні властивості, називають *фазою*.

Термодинамічний стан системи – це сукупність фізичних та хімічних властивостей системи.

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

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

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

Інтенсивні параметри – це параметри, які не залежать від маси (температура T , молярні теплоємності C_p і C_v , тиск p , хімічний потенціал μ).

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

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

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

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

Нерівноважний процес – це процес, при якому система поспідовно проходить через низку нерівноважних станів, при цьому різні її частини мають різні значення p і T .

Ізотермічний процес – процес, який відбувається при постійній температурі.

Ізобарний процес – процес, який відбувається при постійному тиску.

Ізохорний процес – процес, який іде при постійному об'ємі.

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

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

Функція стану – параметр стану системи, який визначається тільки початковим та кінцевим станами системи і не залежить від шляху ходження процесу. Параметри стану поєднані між собою **рівнянням стану** $f(p, V, T) = 0$; найбільш відоме рівняння стану термодинамічної системи – рівняння Менделєєва $pV = RT$.

Окремо розглянемо функції стану U і H . Внутрішня енергія – це сукупність усіх видів енергії руху і взаємодії частинок, що входять до складу системи:

$$U = U_{\text{пмТ}} + U_{\text{жлН}} + U_{\text{енУТт}} \quad (2.1)$$

Внутрішня енергія – функція стану. Диференціал внутрішньої енергії – повний (dU). У загальному вигляді внутрішня енергія залежить від температури та об'єму: $U = f(V, T)$. Для ідеального газу внутрішня енергія залежить тільки від температури.

Ентальпія визначається як повний енергетичний запас працюючої системи. Вона пов'язана з внутрішньою енергією співвідношенням $H = U + p \cdot V$. Зміна ентальпії визначається як $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$. Чисельно вона дорівнює кількості теплоти, що підводиться до системи (або відводиться від неї) при постійному тиску. Ентальпія – це також функція стану, її диференціал – повний (dH). Вона залежить від температури і тиску: $H = f(p, T)$.

2.2. Перший закон термодинаміки

Цей закон є загальним законом збереження енергії стосовно термодинамічних систем. У фізиці перший закон термодинаміки описував роботу теплових двигунів («вічний» двигун першого роду неможливий), основним функціональним результатом яких була робота, яка здійснювалась проти зовнішніх сил:

Теплота, підведена до системи, йде на зміну внутрішньої енергії системи і на виконання роботи проти зовнішніх сил:

$$Q = \Delta U + W \quad (2.2)$$

У фізичній хімії, де у багатьох випадках нас цікавить зміна стану системи ΔU і умови, які забезпечують цю зміну, перший закон термодинаміки можна записати як:

$$\Delta U = Q - W, \quad (2.3)$$

що визначає таке формулювання закону:

Зміна внутрішньої енергії системи дорівнює різниці між теплою Q , яку отримала система ззовні, і роботою W , яку виконала система проти зовнішніх сил.

Також відомо, що процес обміну енергією може проходити за двома напрямками – у вигляді теплоти і у вигляді роботи. Домовимося, що теплота позитивна ($+Q$), якщо вона підводиться до системи, і негативна ($-Q$), якщо вона від системи відводиться. Аналогічно визначається знак роботи W : робота позитивна, якщо вона виконується проти зовнішніх сил ($+W$), і негативна ($-W$), якщо зовнішні сили виконують роботу над системою. При цьому параметри Q і W не відносяться до функцій стану систе-

ми. Вони описують процес і залежать від шляху його проходження. Теплота і робота мають розмірність енергії, але їх не можна назвати видами енергії: вони тільки описують процес обміну (передачі) енергії.

Для нескінченно малих змін станів системи на шляху її проходження від початкового стану до кінцевого перший закон термодинаміки можна записати у диференціальному вигляді:

$$\delta Q = dU + \delta W; \quad \delta W = p \cdot dV; \quad dU = \delta Q - \delta W. \quad (2.4)$$

Враховуючи відомі визначення ізопроцесів, можна навести наступний комплекс розрахункових формул для оцінки зміни станів термодинамічної системи та шляхів здійснення цих переходів (табл. 1).

Таблиця 1.

**Теплота ідеального термодинамічного процесу
за різних умов його перебігу**

Ізобарний процес ($p = const$)	Ізохорний процес ($V = const$)	Ізотермічний процес ($T = const$)	Адіабатичний процес ($\delta Q = 0$)
$Q = \Delta U + p \Delta V =$ $= (U_2 - U_1) + p (V_2 - V_1) =$ $= (U_2 + p V_2) -$ $-(U_1 + p V_1) =$ $= H_2 - H_1 = \Delta H$	$dV = 0; \delta W =$ $= 0$ $Q_V = \Delta U$	$U = f(T);$ $U = const;$ $dU = 0$	$\delta Q = 0$
$\delta Q_p = dH$	$\delta Q_V = dU$	$\delta Q_T = \delta W$	$\delta W_Q = -dU$

2.3. Теплоємність

Теплоємність термодинамічної системи масою m – це кількість теплоти, яку треба надати системі, щоб змінити її температуру на 1 К. Ця кількість теплоти не є характеристичним параметром, оскільки для зміни температури на однакову величину різних за масою (кількістю речовини) тіл з одного матеріалу потрібна різна їх кількість. Тому в більшості випадків використовують не абсолютні значення теплоємності, а їх питомі значення,

тобто значення теплоємностей, віднесені до якого-небудь єдиного параметра.

З цієї точки зору слід розрізнити такі види теплоємностей:

а) *питома теплоємність* – кількість теплоти, яка потрібна для нагрівання одиниці маси речовини на 1 К:

$$C_{\text{пит}} = \frac{1}{m} \cdot \frac{Q}{\Delta T}; \quad (2.5)$$

б) *молярна теплоємність* – кількість теплоти, яка потрібна для нагрівання 1 моля речовини на 1 К:

$$C_M = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{Q}{\Delta T}; \quad \nu = \frac{m}{M}, \quad (2.6)$$

ν – кількість молів речовини;

в) *середня питома (молярна) теплоємність* в інтервалі температур $T_2 - T_1$ – це кількість теплоти, яку потрібно підвести до термодинамічної системи, щоб змінити її температуру в інтервалі температур $\Delta T = T_2 - T_1$:

$$\langle C_{\text{пит}} \rangle = \frac{1}{m} \cdot \frac{Q}{T_2 - T_1}; \quad \langle C_M \rangle = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{Q}{T_2 - T_1}; \quad (2.7)$$

г) *істинна молярна теплоємність* – це величина, яка дорівнює нескінченно малій кількості теплоти, яку потрібно підвести до 1 моля речовини, щоб підвищити його температуру на нескінченно малу величину; математично вона описується виразом:

$$C = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{Q}{\Delta T}. \quad (2.8)$$

Очевидне співвідношення між питоною та молярною теплоємностями можна записати у вигляді:

$$C_M = C_{\text{пит}} \cdot M. \quad (2.9)$$

Відносно молярної теплоємності слід відзначити наступне. Із визначення поняття молярної теплоємності (формула 2.6) маємо, що кількість теплоти, яка потрібна для підвищення температури одного моля речовини на 1 К, визначається умовами проходження процесу (див. табл. 2.1). Використовуючи перший закон тер-

модинаміки у диференціальній формі запису, можна для ізопроцесів записати наступні перетворення:

а) для ізохорного процесу:

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + \delta W; \delta W = 0; \delta Q_V = dU; U = f(T, V); \\ dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV; dV = 0; (V = \text{const}); \\ \frac{dU}{dT} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\delta Q}{dT} = C_V\end{aligned}\quad (2.10)$$

Параметр C_V відповідає значенням молярної теплоємності при постійному об'ємі.

б) для ізобарного процесу:

$$\begin{aligned}dQ &= dH; H = f(p, T); \\ dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp; dp = 0; (p = \text{const}); \\ \frac{dH}{dT} &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{\delta Q}{dT} = C_P\end{aligned}\quad (2.11)$$

Параметр C_P відповідає значенням молярної теплоємності при постійному тиску.

Подальші перетворення полягають у наступному. З визначення поняття ентальпії маємо:

$$H = U + pV; \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Використовуючи формули (2.10) та (2.11) для C_V і C_P відповідно, отримаємо:

$$C_P - C_V = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (2.12)$$

Далі, використовуючи рівняння Менделєєва у вигляді $pV = RT$ і виконуючи певні математичні операції, можна показати, що $p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R$, і тоді остаточно маємо:

$$C_p - C_v = R; C_p = C_v + R. \quad (2.13)$$

Останній вираз відомий в літературі з хімічної термодинаміки як *рівняння Майєра*.

Таблиця 2.

Робота по розширенню 1 моля ідеального газу при різних умовах проходження процесу

Ізобарний процес ($p = \text{const}$)	Ізохорний процес ($V = \text{const}$)	Ізотермічний процес ($T = \text{const}$)	Адіабатичний процес ($\delta Q = 0$)
$W_p = p(V_2 - V_1)$	$dV = 0$	$p = RT/V$	$\delta W = -dU$
$pV = RT$	$W_v = 0$	$\delta W_T = (RT/V) \cdot dV$	$C_v = dU/dT$
$W_p = R(T_2 - T_1)$		$W_T = RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$	$dU = C_v \cdot dT$
		Рівняння Бойля-Мариотта:	$\delta W_Q = -C_v \cdot dT$
		$V_2/V_1 = p_1/p_2$	$W_Q = -C_v \cdot (T_2 - T_1)$
		$W_T = RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$	$W_Q = C_v \cdot (T_1 - T_2)$

У першому законі термодинаміки присутній параметр W – робота по розширенню газу. У табл. 2 наведені розрахункові формули для обчислення цього параметра при різних умовах проходження термодинамічного процесу. Аналіз формули для W при ізобарному процесі дає можливість встановити фізичний зміст універсальної газової сталої R :

Універсальна газова стала – це фізична величина, яка чисельно дорівнює роботі по розширенню 1 моля ідеального газу в ізобарному процесі при нагріванні газу на 1 К.

Наведені формули можна використовувати для розрахунків не тільки роботи по розширенню ідеального газу, а й для обчислення роботи стиснення.

2.4. Елементи термохімії

В практичних дослідженнях важливим є випадок, коли з усіх можливих видів роботи реалізується тільки один – розширення. Слід відзначити, що досить часто інші види роботи не спостерігаються. Водночас, розширення практично завжди має місце. Майже всі реакції проходять при постійному тиску – атмосферному. Реагуючі речовини мають можливість розширюватися, і в процесі реакції виконується робота.

Різні хімічні реакції утворення нових сполучень та речовин з базових компонентів завжди супроводжуються певними тепловими ефектами, які можна систематизувати, проаналізувати і на підставі цього виявити кількісно та якісно фізико-хімічні, структурні та інші характеристики продуктів реакції. Розділ хімічної термодинаміки, який вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, енергетичні питання фазових переходів, теплоти розчинення та ін., називають *термохімією*.

Тепловим ефектом хімічної реакції або будь-якого іншого процесу називають кількість теплоти, яку виділяє або поглинає система під час реакції.

Таке визначення найбільш точно відповідає ефекту за таких умов:

1. Реакція необоротна, проходить при постійному тиску (ізобарний процес) або при постійному об'ємі (ізохорний процес).
2. Температури вихідних речовин та речовин, що утворюються під час реакції, однакові.
3. У процесі реакції виконується тільки одна робота – розширення.

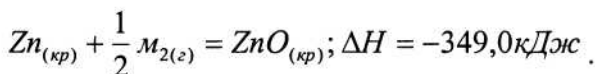
Будемо мати на увазі, що тепловий ефект реакції позитивний, якщо теплота під час реакції поглинається системою. Розрізняють такі теплові ефекти: $Q_p = \Delta H$ і $Q_v = \Delta U$. Оскільки внутрішня енергія U та ентальпія H є функціями стану, вони мають по-

вний диференціал. Тепловий ефект за таких умов також є функцією стану, тому очевидними є співвідношення:

$$dH = \delta Q_p = dQ_p; \quad dU = \delta Q_v = dQ_v. \quad (2.14)$$

Термохімія має велике теоретичне та практичне значення. За допомогою теплоти реакцій можна отримати дані про енергію хімічних зв'язків, їх міцність. Чисельні значення теплових ефектів необхідні для розрахунків хімічної рівноваги. Технологи використовують для розрахунків при конструюванні апаратів харчових виробництв.

В термохімії часто використовують так звані *термохімічні рівняння*. Це звичайні хімічні рівняння, які містять інформацію про тепловий ефект хімічної реакції. Приклад термохімічної реакції:



Оскільки тепловий ефект залежить від агрегатного стану реагуючих речовин та їх кристалічної модифікації, в термохімічних рівняннях необхідно робити відповідні вказівки

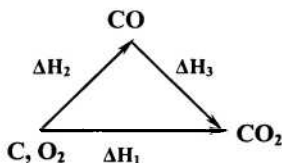
2.5. Закон Гесса

Висновок з першого закону термодинаміки такий: тепловий ефект в конкретних умовах проходження процесу ($p = \text{const}$ або $V = \text{const}$) визначається тільки початковим та кінцевим станами системи, але не залежить від шляху переходу. Цей висновок справедливий для будь-якого переходу системи зі стану 1 у стан 2 (див. рівняння Клапейрона для ідеального газу), коли ігноруються проміжні стани.

Розглянемо такі термохімічні рівняння:

1. $C + O_2 = CO_2; \quad (\Delta H_1)$
2. $C + \frac{1}{2} O_2 = CO; \quad (\Delta H_2)$
3. $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 \quad (\Delta H_3)$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (\text{закон Гесса})$$



Висновок з першого закону термодинаміки узагальнив Гессе:

Сума теплових ефектів одного ряду процесів, які проходять послідовно, дорівнює сумі теплових ефектів іншого ряду процесів, які проходять послідовно, якщо початкові та кінцеві стани системи однакові.

Із закону Гесса можна отримати такі висновки.

Висновок 1. Тепловий ефект реакції утворення речовини рівний, але протилежний за знаком тепловому ефекту реакції її розкладення.

Висновок 2. Тепловий ефект складної хімічної реакції дорівнює різниці сумарних теплот утворення кінцевих та початкових продуктів:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{\text{f,К}}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{\text{f,П}}^0,$$

де $\Delta H_{\text{f, i}}^0$ – стандартна теплота (ентальпія) утворення, або, іншими словами, теплота, яка виділяється при утворенні 1 моля даної речовини з простих речовин за стандартних умов.

Висновок 3. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сумарних теплот згорання початкових речовин та сумарних теплот згорання кінцевих речовин:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{\text{с,П}}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{\text{с,К}}^0,$$

де $\Delta H_{\text{с, i}}^0$ – стандартна теплота (ентальпія) згорання, або теплота, яка виділяється при згоранні 1 моля речовини до вищих оксидів за стандартних умов.

Висновок 3 еквівалентний висновку 2, оскільки для багатьох органічних речовин при аналізі реальних або очікуваних хімічних реакцій, як правило, використовують не теплоту утворення, а теплоту згорання.

2.6. Калорійність харчових продуктів

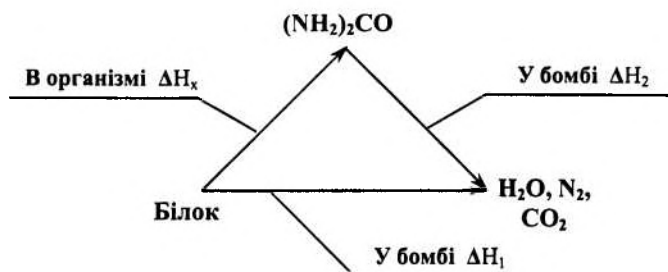


Рис. 1. Схема для розрахунків калорійності харчових продуктів: $\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$

Розглянемо застосування закону Гесса та висновків з нього для деяких практичних цілей. Відомо, що кількісним показником енергетичної активності харчових продуктів є калорійність. Вони забезпечують організм людини та інші живі організми необхідними компонентами життєдіяльності. Основними з них є жири, білки та вуглеводи. З точки зору функціонування організму *калорійність харчових продуктів* – це енергія, акумульована у жирах, білках та вуглеводах. Цей показник для кожного продукту можна визначити експериментально шляхом руйнування продуктів у спеціальних калориметричних бомбах (калориметрах), а також оцінити теоретично з використанням висновків із закону Гесса. Калорійність вимірюється у калоріях (1 ккал = 4,1868 кДж/кг). Калорійність жирів складає величину приблизно 38 кДж/кг, а білків та вуглеводів – 18 кДж/кг.

Вуглеводи повністю згорають в організмі людини. Жири засвоюються тільки у вигляді емульсій і накопичуються. Білки не повністю переробляються організмом і виводяться з нього у вигляді сполук сечовини.

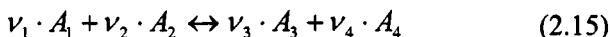
Застосування висновків із закону Гесса для визначення калорійності харчових продуктів показує схема на рис. 1. Використовуючи її, можна отримати невідоме значення ΔH_x , яке відповідає постачанню енергії в організм людини за рахунок вживання пев-

них продуктів. Так, наприклад, були отримані такі експериментальні дані енергетичної активності харчових продуктів: хліб – 12,0 кДж/г; крупа – 13,5 кДж/г; молоко – 3,0 кДж/г; свинина – 15,0 кДж/г; риба – 3,0 кДж/г; яблука – 2,5 кДж/г; пиво – 1,8 кДж/г. Маючи ці дані, можна складати науково обґрунтовані норми харчування людей та тварин. Наприклад, людина у стані спокою витрачає 6,3 кДж, а та, що працює – приблизно 10...13 кДж. Загалом вона витрачає стільки енергії, скільки потребує звичайна лампочка потужністю 100 Вт за 24 години безперервної роботи.

2.7. Температурна залежність теплового ефекту реакції

У попередніх розділах ми з'ясували, що закон Гесса дає можливість розрахувати тепловий ефект хімічної реакції при фіксованій температурі, конкретно – при температурі 298 К. У практичній діяльності важливо вміти оцінити або розрахувати тепловий ефект хімічних реакцій при різних температурах. Таке завдання теоретично розв'язав Кірхгоф, використавши закон Гесса. Розглянемо цю методику розрахунків та аналіз кінцевих результатів.

Нехай має місце реакція:



де ν_i – стехіометричні коефіцієнти.

Згідно із законом Гесса, можна записати наступне:

$$\Delta H_{x,p} = \nu_3 \cdot H_3 + \nu_4 \cdot H_4 - \nu_1 \cdot H_1 - \nu_2 \cdot H_2, \quad (2.16)$$

де H_i – ентальпія утворення i -го реагента.

Далі, диференціюючи рівняння (2.16) за температурою (при постійному тиску: $p = \text{const}$) та використовуючи визначені раніше поняття теплоємності, отримаємо:

$$\left[\frac{\partial(\Delta H_{x,p})}{\partial T} \right]_p = \nu_3 \left(\frac{\partial H_3}{\partial T} \right)_p + \nu_4 \left(\frac{\partial H_4}{\partial T} \right)_p - \nu_1 \left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_p - \nu_2 \left(\frac{\partial H_2}{\partial T} \right)_p \quad (2.17)$$

Враховуючи, що $\left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_p = C_{p_i}$ – теплоємність 1 моля реагенту при постійному тиску ($p = \text{const}$), отримаємо:

$$\sum \nu_i C_{p(K)} - \sum \nu_i C_{p(\Pi)} = \Delta C_p, \quad (2.18)$$

де параметр ΔC_p – зміна ізобарних теплоємностей речовин під час реакції при постійному тиску ($p = \text{const}$); він показує зміну теплового ефекту реакції при зміні її температури на 1 К.

Для випадку реальних речовин та реальних умов проходження реакції (середні значення тиску) часткові похідні в рівнянні (2.17) можна замінити на повні, і тоді отримаємо:

$$\begin{cases} \frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p \\ \frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_v \end{cases} \quad (2.19)$$

Остання система рівнянь – це рівняння Кірхгофа для аналізу температурної залежності теплового ефекту хімічних реакцій у диференціальній формі. За допомогою цих рівнянь можна оцінити очікуваний вплив температури на тепловий ефект хімічної реакції.

1. Якщо $\Delta C_p < 0$, тобто $\frac{d(\Delta H)}{dT} < 0$, то при підвищенні температури хімічної реакції слід очікувати зменшення її теплового ефекту.

2. Якщо $\Delta C_p = 0$, тобто $\frac{d(\Delta H)}{dT} = 0$, то це свідчить про відсутність залежності теплового ефекту реакції від температури.

3. Якщо $\Delta C_p > 0$ (виконується умова $\frac{d(\Delta H)}{dT} > 0$), то при підвищенні температури хімічної реакції буде спостерігатися зростання її теплового ефекту.

Візьмемо інтеграл з будь-якого рівняння системи (2.19) у межах інтегрування від 298 К до T (наприклад, першого) і отримаємо:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT \quad (2.20)$$

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

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

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

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

Для проведення теоретичного аналізу можливостей використання закону Кірхгофа дослідники моделюють можливі зміни теплоємностей в інтервалі температур від 298 К до довільних значень T . Наприклад, це моделювання може бути виконане у вигляді степеневих рядів. Тоді для компонентів A_i з рівняння (2.15) значення C_{pi} можна записати у вигляді таких моделей:

$$\text{для } A_1: C_{p1} = a_1 + b_1T + c_1T^2 + \dots;$$

$$\text{для } A_2: C_{p2} = a_2 + b_2T + c_2T^2 + \dots;$$

$$\text{для } A_3: C_{p3} = a_3 + b_3T + c_3T^2 + \dots;$$

$$\text{для } A_4: C_{p4} = a_4 + b_4T + c_4T^2 + \dots,$$

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

Введемо такі позначення (враховуючи рівняння (2.15)):

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

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

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

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

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots, \quad (2.21)$$

Тоді інтегрування (2.20) дає розрахункову формулу у вигляді:

$$\begin{aligned} \Delta H_T &= \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \\ &\frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \dots, \end{aligned} \quad (2.22)$$

де величину ΔH_{298} можна знайти, використовуючи висновки із закону Гесса.

Вираз (2.22) є повним рішенням задачі щодо визначення теплового ефекту хімічної реакції при довільній температурі і дозволяє розрахувати точне значення ΔH_T . Слід відзначити, що розрахунки з використанням степеневих рядів дуже складні і потребують багато часу. Тому в практичних інженерних та технологічних розрахунках частіше використовують усередненні значення зміни теплоємності ($\langle \Delta C_p \rangle$):

$$\langle \Delta C_p \rangle = \nu_3 \langle C_{p3} \rangle + \nu_4 \langle C_{p4} \rangle - \nu_1 \langle C_{p1} \rangle - \nu_2 \langle C_{p2} \rangle, \quad (2.23)$$

і тоді формула (2.22) записується у вигляді:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + [\Delta \langle C_p \rangle] \cdot (T - 298). \quad (2.24)$$

Наведені розрахункові формули та аналітично отримані залежності передбачають відсутність у вибраному температурному інтервалі будь-яких фазових перетворень. Якщо такі перетворення мають місце, то у відповідні формули слід включити їх теплові ефекти.

Контрольні запитання до теми 2

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

6. Дайте визначення поняття теплоти. Чи можна говорити про запас теплоти в системі? Чи є теплота функцією стану системи? Чому?
7. Які формулювання першого закону термодинаміки ви знаєте?
8. Запишіть рівняння першого закону термодинаміки і вкажіть, які величини, що входять у це рівняння, залежать від шляху процесу?
9. Чи буде змінюватися внутрішня енергія ідеального газу при сталій температурі, якщо цей газ піддавати ізотермічному розширенню чи стисненню?
10. Дайте визначення теплоємності системи. Які види теплоємності ви знаєте? Яке існує співвідношення між ізобарною та ізохорною молярними теплоємностями для ідеального газу?
11. Що називають тепловим ефектом хімічної реакції?
12. Сформулюйте закон Гесса. У чому полягає його термодинамічне обґрунтування? Які наслідки закону Гесса? Наведіть їх математичні вирази.
13. Як розраховуються теплові ефекти реакцій, які не можуть бути проведені експериментально? Які дані для цього необхідні?
14. Дайте визначення стандартної теплоти згорання та стандартної теплоти утворення речовини.
15. Що називають диференціальною та інтегральною теплою розчинення речовини і як вони визначаються?
16. Як залежить тепловий ефект хімічної реакції від температури? Наведіть рівняння Кірхгофа в диференціальній формі та дайте його аналіз.
17. Якими емпіричними залежностями теплоємностей від температури користуються при виведенні рівняння Кірхгофа в інтегральній формі?

ТЕМА 3. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Перший закон термодинаміки є частковим випадком загального закону збереження енергії. Але він не відповідає на дуже важливі запитання: у якому напрямку рухається (або може рухатися) термодинамічний процес, а також за яких умов може проходити той чи інший процес у конкретному напрямі.

На ці запитання відповідає другий закон термодинаміки (у літературі зустрічається також визначення «другий початок термодинаміки»). У свій час він був сформульований на підставі узагальнення великої кількості експериментальних даних. Цей закон є постулатом. Він відрізняється від першого тим, що випадки його практичного застосування дуже обмежені. Другий закон термодинаміки описує системи, які складаються з великої кількості частинок. Окрім того, оперує специфічними поняттями та визначеннями, які історично накопичувалися і поетапно розкривали його суть.

Отож, усі процеси, які відбуваються в макросистемах – системах, що складаються з великої кількості мікрочастинок, – можна поділити на *самодовільні* і *несамодовільні*. Під час самодовільного процесу система наближається до стану стійкої рівноваги, із якого без дії зовнішніх сил вийти не може.

Будь-який процес, який віддаляє систему від стану рівноваги – *несамодовільний* процес. У природі такі процеси не відбуваються ізолювано – вони обов'язково супроводжуються самодовільними.

Історично склалося так, що формулювання базових принципів та закономірностей другого закону термодинаміки були зроблені на підставі аналізу роботи теплових двигунів. Сьогодні існують різні визначення другого закону термодинаміки, однак усі вони об'єктивно описують тільки два основних положення – факт існування самодовільних та несамодовільних процесів, а також кількісні і якісні співвідношення між ними. Слід відзначити, що в усіх визначеннях містяться висновки про неможливість того чи іншого процесу.

3.1. Цикл Карно. Перетворення теплоти в роботу

Карно, аналізуючи роботу теплових двигунів, використовував відомі на той час поняття кругових процесів. Круговим називають процес, під час якого система проходить через проміжні стани і повертається до початкового.

Схематично робота теплового двигуна показана на рис. 2. Слід відзначити, що перехід теплоти від більш нагрітого тіла до менш нагрітого – це самодовільний процес. Робота теплового двигуна полягає в тому, щоб частину теплоти, отриманої від нагрівача, передати холодильнику. Інша частина теплоти перейде в роботу.



Рис. 2. Схема переходу теплоти в роботу у тепловому двигуні

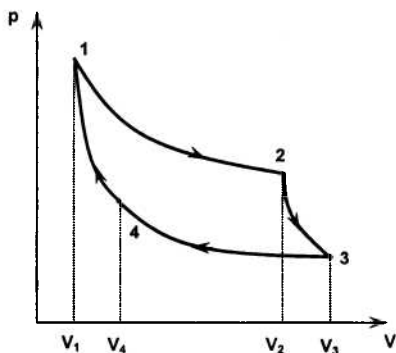


Рис. 3. Схематичне зображення циклу Карно.

З таких позицій наведемо формулювання другого закону термодинаміки (формулювання Карно).

Неможливо створити періодично діючий тепловий двигун, який би працював з одним джерелом теплоти (так званий «вічний двигун» другого виду).

Частина теплоти, яку отримує система (тепловий двигун), перейде в роботу проти зовнішніх сил: $W = Q_1 - Q_2$. Оскільки W – це корисні енергетичні витрати, а Q_1 – загальні енергетичні витрати, то очевидним є співвідношення:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (3.1)$$

Параметр η отримав назву *термічного коефіцієнта корисної дії кругового процесу*, або просто ККД теплового двигуна.

Ідеально працюючий тепловий двигун за циклом Карно (ідеально – тобто без тертя) у вигляді циклу кругового процесу показано на рис. 3. Тут позначені такі процеси:

1 – 2 — ізотермічне розширення ($T = \text{const}$, p , V , $Q = \text{var}$);

2 – 3 — адіабатичне розширення ($Q = \text{const}$, T , p , $V = \text{var}$);

3 – 4 — ізотермічне стиснення ($T = \text{const}$, p , V , $Q = \text{var}$);

4 – 1 — адіабатичне стиснення ($Q = \text{const}$, T , p , $V = \text{var}$).

Якщо цикл Карно виконується одним моєм ідеального газу і при цьому відсутні втрати на тертя, що відповідає оборотному термодинамічному циклу Карно, ККД можна записати у вигляді:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.2)$$

Слід відзначити, що вираз (3.1) відповідає необоротному циклу Карно, тому завжди виконується співвідношення:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (3.3)$$

Вираз (3.2) – математичний запис теореми Карно–Клаузіуса:

Коефіцієнт корисної дії теплового двигуна, який працює за рівноважним оберненим циклом Карно, не залежить від природи робочого тіла, а визначається тільки інтервалом температур, у якому виконується робота.

Очевидно, що $\eta = 100\%$ тільки за умови $T_2 = 0$, що теоретично неможливо.

Розвиваючи погляди на роботу теплових двигунів, Кельвін і Планк дали таке формулювання другого закону термодинаміки.

Неможливий термодинамічний процес, єдиним результатом якого було б перетворення отриманої ззовні теплоти в еквівалентну кількість роботи.

Нарешті, Клаузіус, аналізуючи роботу холодильних машин (історично вони з'явилися після теплових двигунів) та закономірності теплопередачі, дав ще одне формулювання другого закону термодинаміки, узагальнивши очевидні закономірності:

Теплота не може самодовільно переходити від менш нагрітих до більш нагрітих тіл.

Певною мірою таке формулювання витікає з відомого рівняння теплопровідності Фур'є. Однак, з точки зору термодинамічних процесів і можливостей їх перебігу в реальних умовах, це формулювання Клаузіуса визначає наступне. Для того, щоб передати теплоту від менш нагрітого тіла до більш нагрітого, над системою потрібно виконати роботу. У наведеному прикладі з холодильником цю роботу виконує двигун, який підключений до зовнішнього джерела напруги, а робочим тілом є будь-який з відомих холодоагентів (наприклад, фреон).

3.2. Оборотні та необоротні процеси у термодинамічних системах

Використовуючи поняття кругового процесу, можна дати наступне визначення оборотного процесу:

Оборотні процеси – це такі кругові процеси, після яких система повертається до початкового стану і при цьому в оточуючому середовищі не відбуваються будь-які зміни.

Слід зазначити, що оборотні процеси – це певна ідеалізація реальних процесів. Робота під час такого процесу виконується дуже повільно, без будь-яких втрат і тому вона максимальна:

$$W_{\text{об}} = W_{\text{макс}}. \quad (3.4)$$

В усіх оборотних процесах відбувається зрівнювання інтенсивних параметрів; спостерігається більш рівномірний розподіл енергії.

Усі процеси, які проходять самодовільно – необоротні. На практиці вони часто зустрічаються і тому найбільш цікаві для експериментаторів.

Необоротні процеси – це такі кругові процеси, при яких система повертається у початковий стан, а в оточуючому середовищі відбуваються необоротні зміни.

Це визначення можна сформулювати інакше: в результаті необоротного процесу неможливо повернути до початкового стану і систему, і навколишнє середовище.

Повернемося до оборотних процесів. Узагальнюючи теорему Карно–Клаузіуса і формулу (3.1) для ККД термодинамічного процесу, яка записана для енергетичних параметрів, маємо:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}; 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}; \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}; \quad (3.5)$$

Враховуючи тепловий ефект (тобто знаки Q_1 і Q_2), останній вираз можна переписати у такому вигляді:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (3.6)$$

де $\frac{Q_i}{T_i}$ – приведена теплота. Для оборотного процесу можна записати вираз:

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T} = 0. \quad (3.7)$$

Враховуючи, що будь-який круговий цикл можна замінити сукупністю циклів Карно (рис. 4), суму у виразі (3.7) можна замінити на інтеграл уздовж замкненого контуру:

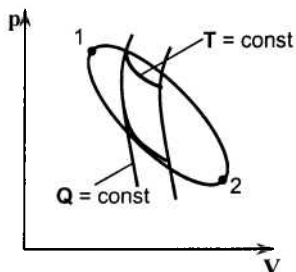


Рис. 4. Довільний рівноважний круговий цикл 1-2-1

$$\oint_{(L)} \frac{\delta Q_{OB}}{T} = 0. \quad (3.8)$$

З математики відомо: якщо контурний інтеграл дорівнює нулю, обов'язково існує така функція, повний диференціал якої дорівнює величині, що стоїть під знаком інтегрування. Для теоретичних досліджень термодинамічних процесів подібну функцію вперше запропонував Клаузіус і дав їй назву *ентропії*:

$$dS = \frac{\delta Q_{мз}}{T}. \quad (3.9)$$

Останній вираз – математичний запис другого закону термодинаміки для будь-якого рівноважного оборотного процесу.

Розглянемо реальні необоротні процеси. Візьмемо два довільних стани системи 1 і 2, яким відповідають значення внутрішньої енергії U_1 і U_2 . Існують два можливих шляхи переходу системи зі стану 1 у стан 2: а) процес оборотний та б) процес необоротний. У відповідності з положеннями першого закону термодинаміки можна записати наступне:

$$\begin{aligned} Q_{мз} &= \Delta U + W_{мз}; \\ Q_{НЕОБ} &= \Delta U + W_{НЕОБ} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Величина $\Delta U = U_1 - U_2$ в обох випадках однакова. Вона не залежить від шляху переходу, оскільки U – функція стану, а не функція переходу від одного стану до іншого.

Відомо, що $W_{OB} = W_{MAX}$; $W_{OB} > W_{НЕОБ}$. Тоді маємо:

$$Q_{OB} > Q_{НЕОБ}. \quad (3.11)$$

Для нескінченно малих змін станів можна записати наступне:

$$\delta Q_{OB} > \delta Q_{НЕОБ}; \quad \delta Q_{OB} > \delta Q_{НЕОБ}, \quad (3.12)$$

і тоді, використовуючи рівняння (3.9), можна отримати:

$$dS > \frac{\delta Q_{НЕОБ}}{T}. \quad (3.13)$$

Комбінація рівнянь (3.9) та (3.13) дозволяє отримати вираз:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.14)$$

який є аналітичним записом другого закону термодинаміки для оборотних та необоротних процесів.

Розглядаючи проходження оборотних та необоротних процесів у адіабатичних системах (тобто, теплоізованих системах), слід відзначити, що для оборотних процесів $dS = 0$, у той час як для необоротних $dS > 0$. При сукупному аналітичному підході очевидне співвідношення:

$$dS \geq 0. \quad (3.15)$$

З останнього виразу маємо висновок, який дозволяє правильно усвідомити реальну картину змін в оточуючому середовищі:

В ізольованій системі можливе проходження тільки таких процесів, які супроводжуються збільшенням ентропії, або (в ідеальному випадку) її незмінністю (постійністю).

Усі реальні процеси протікають у напрямку збільшення ентропії. Кінцевим результатом процесу є стан рівноваги, у якому ентропія максимальна. Це значить, що вона характеризує напрям процесу та можливість його самодовільного проходження. Іншими словами:

Ентропія є кількісним критерієм перебігу та рівноваги самодовільних процесів в ізольованих системах.

Схематично це твердження показано на рис. 5. Ділянка AB – самодовільний процес, ділянка BC – несамодовільний процес, точка B – стан рівноваги. З точки зору статистики, ентропія є функцією стану системи, тобто можна записати вираз:

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.16)$$

який показує залежність ентропії від усіх видів руху та її підвищення при зростанні хаотичності. Іншими словами, ентропія є мірою хаотичності будь-якої системи, в тому числі термодинамічної.

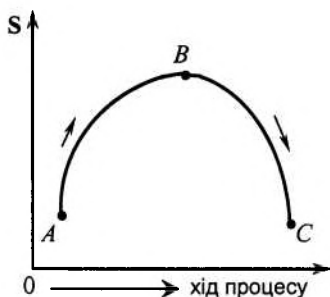


Рис. 5. Критерії проходження процесу

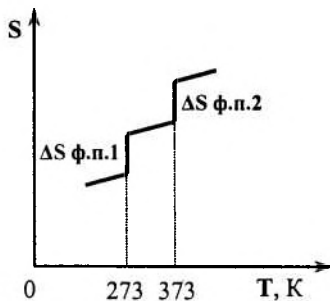


Рис. 6. Залежність ентропії від температури для води

Вперше статистичний зміст ентропії був наведений Больцманом. Він також запропонував другий закон термодинаміки у статистичному вигляді:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (3.17)$$

де W – термодинамічна ймовірність системи: число мікростанів, яке визначає даний макростан системи.

Величина $W \geq 1$. Оскільки у статистиці розглядаються властивості окремих частинок макросистеми, а термодинаміка оперує з великою кількістю мікрочастинок, то підхід Больцмана до аналізу макропараметра з позицій оцінки властивостей мікропараметрів показує глибокий взаємозв'язок молекулярно-кінетичних та термодинамічних принципів аналізу поведінки макросистем.

Зміну ентропії при фазових переходах можна схематично показати на прикладі води (рис. 6).

Для ідеальних газів і різних ізопроцесів можна навести такі розрахункові формули для оцінки зміни ентропії (у перерахунку на 1 моль речовини):

1. Ізобарний процес ($p = \text{const}$):

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

2. Ізохорний процес ($V = \text{const}$):

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

3. Ізотермічний процес ($T = \text{const}$):

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

4. Адіабатичний процес ($Q = \text{const}$, $\delta Q = 0$):

$$\Delta S = 0.$$

3.3. Характеристичні функції та термодинамічні потенціали

Розглянуті у попередніх параграфах закономірності, висновки та розрахункові формули стосуються ізольованих систем. Для розрахунків та аналізу поведінки неізольованих систем Гіббс та Гельмгольц запропонували ввести такі характеристичні функції: U – внутрішню енергію, H – ентальпію, F – енергію Гельмгольца та G – енергію Гіббса. Усі перелічені функції – це функції стану; за їх допомогою (або за допомогою їх похідних) можна розкрити та проаналізувати всі термодинамічні властивості системи.

Зупинимось на основних властивостях характеристичних функцій.

1. Характеристичним функціям характерна адитивність – значення характеристичних функцій для складних систем, що складаються з окремих частин, дорівнює сумі характеристичних функцій окремих частин системи.

2. Диференціал кожної з характеристичних функцій повний.

3. Кожній характеристичній функції відповідає конкретна пара незалежних параметрів.

4. Часткові похідні характеристичних функцій за незалежними параметрами дорівнюють певному параметру стану; кожна похідна має власний фізичний зміст.

Також введено поняття *термодинамічного потенціалу*, необхідне для аналізу та розрахунків можливих переходів у реальних системах:

Термодинамічний потенціал – це фізична характеристика, зміна якої при конкретних параметрах процесу дорівнює максимально корисній роботі.

Враховуючи поняття максимальної роботи щодо оборотних процесів, поняття максимально корисної роботи можна визначити як різницю між максимальною роботою та роботою проти зовнішніх сил, тобто:

$$\delta W'_{MAX} = \delta W_{MAX} - pdV . \quad (3.18)$$

З останнього виразу маємо:

$$\delta W_{MAX} = \delta W'_{MAX} + pdV . \quad (3.19)$$

Використовуючи перший та другий закони термодинаміки, маємо вирази:

$$\delta Q = dU + \delta W; \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad \delta Q \leq TdS . \quad (3.20)$$

Останній вираз показує очевидне співвідношення:

$$TdS \geq dU + \delta W . \quad (3.21)$$

Вираз (3.21) – об'єднане рівняння першого та другого законів термодинаміки. Якщо підставити у це рівняння вираз для δW_{MAX} з рівняння (3.19) та провести нескладні математичні перетворення, то можна отримати наступне:

$$\begin{aligned} TdS &\geq dU + \delta W'_{MAX} + pdV \\ \delta W'_{MAX} &\leq -dU - pdV + TdS \\ \delta W'_{MAX} &\leq -(dU + pdV - TdS) \end{aligned} , \quad (3.22)$$

звідки для оборотного процесу маємо:

$$W'_{MAX} = -\Delta(U - TS + pV) . \quad (3.23)$$

З рівняння (3.14) очевидно, що

$$dU \leq TdS - pdV . \quad (3.24)$$

Останній вираз підкреслює очевидні функціональні залежності – $U = f(S, V)$; $(dU)_{S, V} \leq 0$. Це означає, що для ізопроцесів ($S = \text{const}$, $V = \text{const}$), які проходять оборотно, $dU = 0$, а для ізопроцесів, які проходять необоротно – $dU < 0$. З рівнянь (3.22) та (3.23) за умови $S, V = \text{const}$ маємо:

$$W'_{\text{MAX}} = -\Delta U. \quad (3.25)$$

Останнє рівняння – математичний запис термодинамічного потенціалу для ізохорно-ізоентропійного процесу:

У випадку ізохорно-ізоентропійних процесів зміна внутрішньої енергії є термодинамічним потенціалом: її зменшення дорівнює максимально корисній роботі.

Повний запас енергії системи, що працює – це ентальпія:

$$H = U + pV. \quad (3.26)$$

Повний диференціал записуємо у вигляді:

$$dH = dU + pdV + Vdp. \quad (3.27)$$

Враховуючи вираз (3.24), маємо:

$$dH \leq TdS + Vdp. \quad (3.28)$$

З останнього виразу також очевидними є функціональні залежності: $H = f(S, p)$, $(dH)_{S, p} \leq 0$; для ізобарно-ізоентропійного процесу $dH = 0$ у випадку оборотного його проходження; $dH < 0$ – у випадку необоротного проходження процесу.

Виконуючи аналогічні попереднім для внутрішньої енергії U математичні операції, можна довести (для випадку $S, p = \text{const}$), що

$$W'_{\text{MAX}} = -\Delta H. \quad (3.29)$$

У випадку ізобарно-ізоентропійних процесів зміна ентальпії є термодинамічним потенціалом, її зменшення дорівнює максимально корисній роботі.

Слід відзначити, що обидва процеси (ізобарно-ізоентропійний та ізохорно-ізоентропійний) – реальні процеси, однак у практичній діяльності вони зустрічаються досить рідко. У виробничих процесах частіше зустрічаються процеси, які проходять за умов $V, T = \text{const}$, або $p, T = \text{const}$. Розглянемо докладно ці процеси з позицій хімічної термодинаміки.

Якщо термодинамічний процес проходить за умов $V, T = \text{const}$, то рівняння (3.18) має такий вигляд:

$$\delta W'_{MAX} = \delta W_{MAX}, \quad (3.30)$$

оскільки $p dV = 0$ ($V = \text{const}$). Для цих умов проходження процесу, використовуючи формули (3.22) та (3.23), маємо:

$$W'_{MAX} = -\Delta(U - TS). \quad (3.31)$$

Вираз у дужках останнього рівняння Гельмгольц назвав *вільною енергією*; в науковій літературі вона зустрічається під назвою *енергії Гельмгольца*: $F = U - TS$. Після нескладних математичних перетворень можна отримати вираз:

$$U = F + TS, \quad (3.32)$$

який дозволяє розкрити фізичний зміст складових, що входять до рівняння. Так, наприклад, параметр F визначає частину внутрішньої енергії, яка перетворюється у роботу. Частина внутрішньої енергії TS має назву зв'язаної енергії і в роботу не перетворюється. Узагальненням виразів (3.31) і (3.32) є рівняння

$$-\Delta F = W'_{MAX}, \quad (3.33)$$

яке розкриває поняття енергії Гельмгольца, точніше – її зміну.

У випадку ізохорно-ізотермічних процесів зміна енергії Гельмгольца є термодинамічним потенціалом: її зменшення дорівнює максимально корисній роботі.

Розв'язання рівнянь (3.32) та (3.24) доводить очевидне співвідношення:

$$dF \leq -SdT - pdV, \quad (3.34)$$

з якого видно, що, по-перше, має місце функціональна залежність $F = f(V, T)$, а по-друге, очевидні напрями проходження термодинамічного процесу. Так, для оборотних ізохорно-ізотермічних процесів $dF = 0$, а для необоротних – $dF < 0$. Вони реалізуються в реальних умовах досить часто.

Нарешті, у тих випадках, коли термодинамічний процес проходить за умови постійних значень тиску та температури ($p, T = \text{const}$), справедливі такі перетворення рівнянь (3.22) та (3.23):

$$W'_{MAX} = -\Delta(U - TS + pV), \quad (3.35)$$

Вираз у дужках ($U + pV - TS = H - TS$) Гіббс назвав вільною енергією, яка отримала назву *вільної енергії Гіббса G*:

$$G = H - TS, \quad (3.36)$$

звідки очевидна справедливість співвідношення:

$$W'_{MAX} = -\Delta G. \quad (3.37)$$

Останній вираз розкриває характер проходження ізобарно-ізотермічного процесу.

У ізобарно-ізотермічних процесах зміна енергії Гіббса є термодинамічним потенціалом: її зменшення дорівнює максимально корисній роботі.

Якщо провести перетворення, аналогічні наведеним вище, то можна отримати (перетворення рівнянь (3.24) та (3.32)) співвідношення:

$$dG \leq -SdT + Vdp, \quad (3.38)$$

звідки $G = f(p, T)$; $(dG)_{p, T} \leq 0$ і висновок про те, що для оборотних ізобарно-ізотермічних процесів $dG = 0$, а для необоротних – $dG < 0$.

Схематично зміну термодинамічних потенціалів як функцій на пряму перебігу процесів (рис. 7) можна описати так. Ділянка *AB* відповідає самодовільному перебігу термодинамічного процесу, ділянка *BC* – несамодовільному, точка *B* – стану стійкої термодинамічної рівноваги, з якого система самостійно вийти не може.

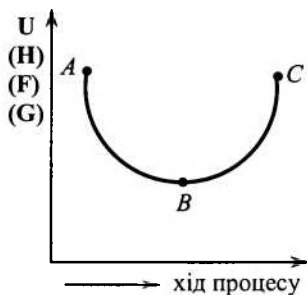


Рис. 7. Критерії перебігу процесу (термодинамічний потенціал)

На останок наведемо термодинамічні рівняння щодо закритих систем:

$$\begin{aligned}
 dU &\leq TdS - pdV \\
 dH &\leq TdS + Vdp \\
 dF &\leq -SdT - pdV. \\
 dG &\leq -SdT + Vdp
 \end{aligned}
 \tag{3.39}$$

Критерії перебігу термодинамічних процесів наведені у табл.3.

Таблиця 3.

Критерії протікання термодинамічних процесів

Системи	Умови проходження	Характеристичні функції	Термодинамічний процес		Напрямок проходження термодинамічного процесу		Стан рівноваги
			оборотний	необоротний	до рівноваги	від рівноваги	
1	2	3	4	5	6	7	8
Ізолювана	V, U = const	S	dS = 0	dS > 0	dS > 0	dS < 0	dS = 0 S = S _{max} d ² S < 0

1	2	3	4	5	6	7	8
Не ізольована	S, V = const	U	dU = 0	dU < 0	dU < 0	dU > 0	dU = 0 U = U _{min} d ² U > 0
	S, p = const	H	dH = 0	dH < 0	dH < 0	dH > 0	dH = 0 H = H _{min} d ² H > 0
	T, V = const	F	dF = 0	dF < 0	dF < 0	dF > 0	dF = 0 F = F _{min} d ² F > 0
	T, p = const	G	dG = 0	dG < 0	dG < 0	dG > 0	dG = 0 G = G _{min} d ² G > 0

3.4. Рівняння Гіббса–Гельмгольца

При аналізі основних властивостей характеристичних функцій (п. 3.3) ми відзначили, що часткові похідні цих функцій за незалежними параметрами (властивість 4) дорівнюють певному параметру стану. При цьому кожна похідна має особистий фізичний зміст. Зупинимося детально на цих положеннях.

Відомо, що $F = f(V, T)$. Тоді:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV; \text{ із рівнянь (3.39) } dF = -SdT - pdV$$

і тоді:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (3.40)$$

Відомо, що $G = f(p, T)$; тоді:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT; \text{ з рівнянь (3.39) } dG = -SdT + Vdp$$

і тоді:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad (3.41)$$

Зробивши аналогічні перетворення для розкриття фізичного змісту похідних інших характеристичних функцій, маємо:

$$U = f(S, V); \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV; \quad dU = TdS - pdV,$$

і остаточно:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (3.42)$$

Для ентальпії $H = f(S, p)$;

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp; \quad dH = TdS + Vdp,$$

і остаточно:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V. \quad (3.43)$$

Маючи ці перетворення та вирази незалежних термодинамічних параметрів через часткові похідні характеристичних функцій, Гіббс та Гельмгольц, незалежно один від одного, зробили такі математичні перетворення. Розглянуто дві характеристичні функції – вільна енергія Гельмгольца F та вільна енергія Гіббса G :

$$F = U - TS; \quad G = H - TS. \quad (3.44)$$

Замість S , підставивши її часткові похідні з виразів (3.40) і (3.41), маємо:

$$F = U + T \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; \quad G = H + T \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (3.45)$$

Відомо, що $\Delta F = F_2 - F_1; \Delta G = G_2 - G_1$. Враховуючи сказане вище, можна записати наступні вирази:

$$\begin{cases} \Delta F = \Delta U + T \cdot \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_V \\ \Delta G = \Delta H + T \cdot \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p \end{cases}. \quad (3.46)$$

Раніше були введені поняття термодинамічних потенціалів у вигляді

$$W'_{MAX} = (-\Delta F)_{V,T}; W'_{MAX} = (-\Delta G)_{P,T};$$

Враховуючи ці записи, систему рівнянь (3.46) можна переписати у вигляді:

$$\begin{cases} W'_{MAX} = -\Delta U + T \cdot \left[\frac{\partial W'_{MAX}}{\partial T} \right]_V; \\ W'_{MAX} = -\Delta H + T \cdot \left[\frac{\partial W'_{MAX}}{\partial T} \right]_P; \end{cases} \quad (3.47)$$

Система (3.47) в історії розвитку хімічної термодинаміки отримала назву *рівнянь Гіббса-Гельмгольца*; вони пов'язують максимально корисну роботу з тепловим ефектом ізобарного ($Q_p = \Delta H$) та ізохорного ($Q_v = \Delta U$) процесів.

З аналізу рівнянь (3.47) отримуємо важливі практично висновки:

1. Якщо $\left(\frac{\partial W'_{MAX}}{\partial T} \right)_P > 0$, то $W'_{MAX} > -\Delta H$, і в даному випадку

мова йде про процес, який протікає з поглинанням теплоти з оточуючого середовища.

2. Якщо $\left(\frac{\partial W'_{MAX}}{\partial T} \right)_P < 0$, то $W'_{MAX} < -\Delta H$, і в даному випадку

тільки частина енергії переходить у корисну роботу, решта енергії розсіюється в навколишньому середовищі.

3. Якщо частинна похідна дорівнює нулю, то $W'_{MAX} = -\Delta H$; у цьому випадку процес відбувається таким чином, що корисна робота не залежить від температури і відповідає тепловому ефекту реакції.

Зробимо маленьку позначку. Із визначення поняття вільної енергії Гельмгольца у вигляді $U = F + TS$ нібито може бути зроблений висновок, що внутрішня енергія розподіляється на дві частини: на вільну енергію F , за рахунок якої можна отримати роботу, та на «зв'язану» енергію TS , яка виділяється лише у вигляді теплоти і не може перетворюватися в роботу. При цьому

зв'язана енергія залежить від ентропії, з іншого боку, ентропію можна вважати мірою зв'язаної енергії системи.

У дійсності це не так. Не можна робити узагальнення тільки на підставі математичної моделі процесу. Помилково вважати, що внутрішня енергія складається з двох частин – корисної і зв'язаної. Незважаючи на те, що максимальна робота ізотермічного процесу визначається зменшенням енергії Гельмгольца, ця величина може бути і меншою, ніж зменшення енергії, і не обов'язково повинна складати лише її частину.

3.5. Хімічний потенціал

Характерним для хімічних реакцій, які належать до термодинамічних процесів, є те, що в ході реакції відбувається не тільки обмін енергією, але і речовиною (так звані відкриті системи). Наприклад, якщо система характеризується внутрішньою енергією, то можна записати вираз: $U = f(S, V, n)$, де n – кількість молів речовини.

Припустимо, що система містить n молів кожного з j компонентів. Якщо ввести в систему певну кількість молів i -го компонента і при цьому залишити незмінними кількість молів інших компонентів, а також не змінювати параметри S і V , то зміну внутрішньої енергії математично можна записати у вигляді:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j-1}} \cdot dn_i. \quad (3.48)$$

Позначення n_{j-1} у частковій похідній $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j-1}}$ означає, що змінюється число молів n_i лише i -го компонента системи, а кількість речовини інших компонентів при знаходженні часткової похідної $\frac{\partial U}{\partial n_i}$ вважається величиною сталою.

Якщо відбувається зміна всіх параметрів, що характеризують систему і процес (S , V і числа молів кожного компонента), то повний диференціал внутрішньої енергії записують у вигляді:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_j} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_j} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{S, V, n_{j-1}} dn_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{S, V, n_{j-1}} dn_2 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_3}\right)_{S, V, n_{j-1}} dn_3 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j-1}} dn_i \quad (3.49)$$

або у дещо скороченому вигляді:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_j} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_j} dV + \sum_{i=1}^j \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j-1}} dn_i. \quad (3.50)$$

Складання виконується від $i = 1$ до $i = j$.

У хімічній термодинаміці параметр $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j-1}} = \mu_i$ називають *хімічним потенціалом*. Його можна записати через усі відомі та раніше введені характеристичні функції (U , H , F , G).

Характерно, що часткові всіх характеристичних функцій за числом молів кожного з компонентів при постійних відповідних параметрах дорівнюють одна одній:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j-1}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_{j-1}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_{j-1}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j-1}} = \mu_i. \quad (3.51)$$

З останнього виразу маємо визначення поняття хімічного потенціалу.

Хімічний потенціал – це величина, яка чисельно дорівнює збільшенню характеристичної функції (U , H , F , G), якщо до даної системи за умов постійності відповідних параметрів ($U \rightarrow S, V, n_{j-1}$; $H \rightarrow S, p, n_{j-1}$; $F \rightarrow T, V, n_{j-1}$; $G \rightarrow T, p, n_{j-1}$) додати 1 моль i -го компонента.

Враховуючи рівняння (3.39), для відкритих термодинамічних систем можна навести рівняння:

$$\begin{aligned} dU &\leq TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \\ dH &\leq TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \\ dF &\leq -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \\ dG &\leq -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \end{aligned} \quad (3.52)$$

Співставивши рівняння (3.39) і (3.52) маємо висновок, що умовою рівноваги для відкритих систем є співвідношення:

$$\sum \mu_i dn_i = 0, \quad (3.53)$$

(хімічна реакція зупинена, зміни числа молів усіх компонентів не спостерігається).

Умову самодовільного проходження процесу у відкритих системах можна записати як

$$\sum \mu_i dn_i < 0. \quad (3.54)$$

Характер перебігу хімічної реакції в будь-якій системі визначається такими параметрами, як парціальний тиск p_i , концентрація C_i і активність кожного з компонентів у системі (докладніше про ці параметри в розділі «Теорія розчинів»). Математично ці залежності можна записати у вигляді наступних рівнянь:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln p_i; \\ \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln C_i; \\ \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln a_i, \end{aligned} \quad (3.55)$$

де μ_i^0 – хімічний потенціал i -го компонента за стандартних умов (тобто $p_i, C_i, a_i \equiv 1$).

Контрольні запитання до теми 3

1. Чим відрізняються оборотні та необоротні процеси? Для чого в термодинаміку введено поняття оборотного процесу?
2. Наведіть формулювання другого закону термодинаміки.
3. Сформулюйте теорему Карно–Клаузіуса та наведіть її математичний вираз. Опишіть цикл Карно.
4. Виведіть рівняння другого закону термодинаміки для оборотних та необоротних процесів.
5. В якому випадку зміна ентропії є критерієм самодовільного процесу? За яких умов для цього використовують інші термодинамічні функції?
6. Дайте визначення характеристичних функцій та термодинамічних потенціалів. Перелічіть властивості термодинамічних функцій.

7. За яких умов характеристичні функції набувають властивості термодинамічних потенціалів? Які термодинамічні потенціали ви знаєте?
8. Назвіть термодинамічні потенціали, характеристичними змінними яких є $p, T; V, T$?
9. Назвіть термодинамічні потенціали, характеристичними змінними яких є $V, S; p, S$?
10. Чому для розрахунку зміни ентропії, енергії Гельмгольца, енергії Гіббса в необоротних процесах користуються рівняннями, виведеними для оборотних процесів?
11. Які функції стану визначають спрямованості процесу в неізольованій системі, якщо процес проходить при сталих $V, T; p, T$?
12. За яких умов внутрішня енергія системи може служити критерієм спрямованості процесу? Як вона змінюється при проходженні самодовільного процесу за цих умов?
13. Виразити умови термодинамічної рівноваги системи за допомогою термодинамічних функцій.
14. Визначити фізичний зміст частковим похідних від термодинамічних функцій за відповідними параметрами.
15. Виведіть рівняння Гіббса-Гельмгольца. Дайте їх аналіз.
16. У чому полягає різниця між хімічним та термодинамічним потенціалами? Наведіть всі способи вираження хімічного потенціалу через термодинамічні потенціали.
17. Виведіть рівняння для розрахунку зміни ентропії ідеального газу при зміні його параметрів.
18. Як визначити зміну ентропії у процесі фазового перетворення?
19. До якого значення наближається ентропія правильно утвореного кристалу при наближенні температури до абсолютного нуля?
20. Як змінюється ентропія речовини при її нагріванні? Зобразити цю залежність графічно.

ТЕМА 4. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

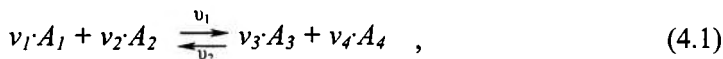
Теоретичні та практичні дослідження різноманітних технологічних процесів харчових виробництв базуються на вивченні хімічних та фізико-хімічних процесів у термодинамічних системах, серед яких особливе значення має стан системи, коли спостерігається певна рівновага. З позицій фундаментальної науки нас цікавитиме стан хімічної рівноваги.

Хімічна рівновага – це термодинамічна рівновага у відкритих системах, коли кількість молів компонентів, що складають систему, залишається незмінною.

З точки зору прикладної науки, цей стан слід розглядати як припинення будь-якої взаємодії між компонентами, які спочатку входили до складу системи, та формування існуючих нових компонентів (кінець хімічної реакції, закінчення певного етапу технологічного процесу тощо). Подібний стан можна охарактеризувати певними закономірностями, дати математичну форму процесам, які характеризують цей стан. Розглянемо основні закономірності, які супроводжують перехід системи до стану хімічної рівноваги, та існування її у цьому стані.

4.1. Основні поняття та визначення. Закон діючих мас

Розглянемо довільну хімічну реакцію:



де v_i – стехіометричні коефіцієнти, v_1 і v_2 – швидкості прямої та зворотної реакцій відповідно.

Відомо, що швидкості прямої і зворотної реакції можна математично записати у вигляді:

$$\begin{cases} v_1 = k_1 \cdot C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2} \\ v_2 = k_2 \cdot C_{A_3}^{v_3} + C_{A_4}^{v_4} \end{cases} \quad (4.2)$$

В останньому виразі k_1 і k_2 – константи швидкості прямої та зворотної реакції відповідно. Коли встановлюється стан рівноваги, величини v_1 і v_2 зрівнюються ($v_1 = v_2$) і з системи (4.2) маємо:

$$k_1 \cdot C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2} = k_2 \cdot C_{A_3}^{v_3} \cdot C_{A_4}^{v_4}.$$

Параметр

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{A_3}^{v_3} \cdot C_{A_4}^{v_4}}{C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2}} \quad (4.3)$$

у хімічній термодинаміці визначають як *константу рівноваги*.

C_{A_i} – це рівноважні концентрації.

Слід відзначити, що напрям проходження хімічних процесів, а також умови встановлення рівноваги повинні відповідати загальним термодинамічним закономірностям. З такої точки зору розглянуті вище поняття та положення можна узагальнити та навести у математичному вигляді. Наприклад, математичним виразом законів термодинаміки для стану хімічної рівноваги є *закон діючих мас*, якому у випадку ідеальних газових реакцій можна дати таке визначення.

Відношення добутків рівноважних концентрацій кінцевих продуктів у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, до добутків рівноважних концентрацій початкових продуктів у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, є величиною сталою, яку називають константою рівноваги.

Аналітично це формулювання закону діючих мас наведено у (4.3). Параметр K_C є однозначною функцією температури. Його можна визначити не тільки через рівноважні концентрації, а й через значення парціальних тисків (K_P), активності (K_a), молярні частки (K_X). Математично ці взаємозв'язки можна записати у вигляді:

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta v} = K_X P^{\Delta v}, \quad (4.4)$$

де Δv – зміна кількості молів газоподібних речовин. Слід відзначити, що у загальному чисельні значення K_P , K_X та K_C не збігаються. Повний збіг спостерігається тільки у випадку реакцій, які проходять без зміни кількості молів.

Закон діючих мас дозволяє зробити наступні висновки:

1. Якщо у рівноважну систему при сталій температурі ввести додаткову кількість речовини, то стан рівноваги порушується, і реакція знову починається; стан рівноваги встановиться при тій самій константі рівноваги.

2. При додаванні у рівноважну систему початкових продуктів реакції або при зменшенні кінцевих її продуктів рівновага зміщується вправо; при додаванні кінцевих продуктів реакції або зменшенні початкових її продуктів рівновага зміщується вліво.

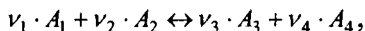
3. Під час проходження процесу швидкість прямої реакції зменшується, а швидкість зворотної реакції збільшується.

4. Якщо константа рівноваги зростає, то рівновага зміщується вправо, вихід кінцевих продуктів реакції зростає, і навпаки.

4.2. Рівняння Вант-Гоффа

Аналіз характеру проходження хімічних реакцій та намагання записати взаємозв'язок умов рівноваги через базові термодинамічні функції дозволили у свій час Вант-Гоффу отримати прості, але дуже важливі рівняння, які допомогли розкрити механізм явищ, що відбуваються під час реакцій в напрямі встановлення рівноваги. В літературі з хімічної термодинаміки ці рівняння отримали назву *рівнянь Вант-Гоффа*. Розглянемо математичні перетворення, які виконав Вант-Гофф при створенні цих рівнянь.

Запишемо знову оборотну газову реакцію (4.1):



і позначимо парціальні тиски компонентів у початковий момент часу через p_1, p_2, p_3, p_4 . Використовуючи поняття енергії Гіббса, процес можна передати таким математичним записом:

$$\Delta G = \nu_3 \cdot G_3 + \nu_4 \cdot G_4 - \nu_1 \cdot G_1 - \nu_2 \cdot G_2. \quad (4.5)$$

Раніше було наведено, що $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$; для одного моля

($n = 1$) $\mu_i = G_i$, тобто μ_i – це молярна енергія Гіббса. Окрім того, $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$; якщо ці вирази підставити у рівняння (4.5), то

після нескладних математичних перетворень можна отримати наступне:

$$\Delta G = \nu_3(\mu_3^0 + RT \ln p_3) + \nu_4(\mu_4^0 + RT \ln p_4) - \nu_1(\mu_1^0 + RT \ln p_1) - \nu_2(\mu_2^0 + RT \ln p_2) \quad (4.6)$$

або у скороченому вигляді:

$$\Delta G = \sum \mu_i \cdot \nu_i + RT \ln \frac{p_3^{\nu_3} \cdot p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2}} \quad (4.7)$$

Позначимо $n_p = \frac{p_3^{\nu_3} \cdot p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2}}$; врахуємо також, що у стані рівноваги $\Delta G = 0$, і для цього моменту позначимо парціальні тиски компонентів через p_1', p_2', p_3', p_4' . Після цього формулу (4.7) можна переписати:

$$\sum \nu_i \cdot \mu_i^0 = -RT \ln \frac{p_3'^{\nu_3} \cdot p_4'^{\nu_4}}{p_1'^{\nu_1} \cdot p_2'^{\nu_2}} \quad (4.8)$$

Позначимо величину, що стоїть під знаком логарифму, через K_p . Тоді розв'язання рівнянь (4.7) та (4.8) дозволяє отримати вираз

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p + RT \cdot \ln n_p \quad (4.9)$$

який має назву *рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа*. З цього рівняння можна зробити певні висновки та узагальнення щодо можливого характеру встановлення стану рівноваги у термодинамічній системі.

Якщо $P_p < K_p$, то $\Delta G < 0$, рівновага у системі зміщується вправо (\rightarrow) (реакція проходить у напрямі утворення продуктів реакції).

1. Якщо $P_p > K_p$, то $\Delta G > 0$, рівновага у системі зміщується вліво (\leftarrow) (реакція у прямому напрямку не проходить).

2. Якщо $P_p = K_p$, то $\Delta G = 0$, і у термодинамічній системі спостерігається стан рівноваги.

3. Нарешті, якщо $p_1 = p_2 = p_3 = p_4$, то $\Delta G = -RT \cdot \ln K_p$, тобто ми отримали вираз для стандартної енергії Гіббса.

Розглянуті закономірності описують процес хімічної реакції при постійній температурі. Якщо розглянути хімічну реакцію при постійному тиску, то, згідно з перетвореннями Вант-Гоффа, можна отримати наступне. Відомо, що

$$W'_{MAX} = -(\Delta G)_{p,T} = -(\Delta F)_{v,T}. \quad (4.10)$$

Враховуючи вираз (4.9), маємо:

$$W'_{MAX} = RT \ln K_p - RT \ln \Pi_p. \quad (4.11)$$

Запишемо рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$W'_{MAX} = -\Delta H + T \left(\frac{\partial W'_{MAX}}{\partial T} \right)_p. \quad (4.12)$$

Після об'єднання двох останніх виразів отримуємо співвідношення:

$$RT \ln K_p - RT \ln n_m = -\Delta H + T \left(R \ln K_p + RT \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} - R \ln n_m \right)_m,$$

яке після нескладних математичних перетворень дозволяє отримати рівняння:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (4.13)$$

Аналогічні перетворення можна зробити і відносно ΔF ; в остаточному варіанті маємо рівняння:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (4.14)$$

Рівняння (4.13) та (4.14) прийнято записувати у повних диференціалах; у такому вигляді вони зустрічаються в літературі як рівняння ізобари та ізохори Вант-Гоффа:

$$\begin{cases} \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \\ \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \end{cases}, \quad (4.15)$$

де перше рівняння – це ізобара Вант-Гоффа, а друге – ізохора.

Аналіз цих рівнянь дає можливість зробити наступні висновки:

1. Якщо процес екзотермічний, тобто $\Delta H < 0$, то $\frac{d \ln K_C}{dT} < 0$; це означає, що підвищення температури викликає зменшення константи рівноваги, що у свою чергу, свідчить про зрушення рівноваги вліво.

2. Якщо процес ендотермічний ($\Delta H > 0$), то $\frac{d \ln K_C}{dT} > 0$, тобто має місце зростання константи рівноваги з підвищенням температури та зрушення стану рівноваги вправо.

Висновок, аналогічний двом останнім, можна зробити, використовуючи принцип Ле-Шательє.

Якщо на систему, що знаходиться у стані рівноваги, діяти ззовні, то рівновага порушується і активізується той процес, який протидіє цій дії.

4.3. Хімічні рівноваги в гетерогенних системах

Розглянуті вище положення щодо константи рівноваги можна використовувати не тільки для розрахунків та аналізу гомогенних систем, а й при дослідженні гетерогенних систем. Гетерогенною хімічною рівновагою називають такі рівноважні стани, які мають місце між речовинами, що перебувають в різних фазах. Якщо при цьому тверді та рідинні речовини (так звані конденсовані фази) – чисті індивідуальні речовини, то можна тиски парів цих речовин вважати залежними тільки від температури.

Розглянемо такий приклад. Нехай має місце реакція



З наведеного прикладу видно, що у реакції беруть участь тверді та газоподібні компоненти. У цьому випадку парціальні тиски твердих речовин можна вважати такими, що дорівнюють одиниці; тоді їх можна виключити з рівнянь для константи рівноваги і вираз набуває вигляд:

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}} = P_{\text{CO}_2}; \quad (P_{\text{CaO}} = P_{\text{CaCO}_3} = 1). \quad (4.16)$$

Аналогічні припущення можна зробити при розгляданні твердих речовин у рідинах.

Рівняння (4.15) використовують для розрахунків хімічних рівноваг. Розглянемо приклад використання ізобари Вант-Гоффа; виконаємо інтегрування в інтервалі температур від T_1 до T_2 та від K_{p1} до K_{p2} . Припустимо, що у даному випадку зміна ентальпії не залежить від температури. Тоді отримаємо:

$$\int_{K_{p1}}^{K_{p2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT. \quad (4.17)$$

Після виконання математичних операцій та врахування граничних умов остаточно маємо:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4.18)$$

Практична цінність останнього рівняння полягає у тому, що за його допомогою можна знайти числові значення ΔH , якщо відомі константи рівноваги K_{p1} та K_{p2} , експериментально визначені при температурах T_1 та T_2 (при цьому $T_1 \neq T_2$). Можна також визначити тепловий ефект хімічної реакції, а якщо відомі тепловий ефект хімічної реакції та значення константи рівноваги при одній температурі, то можна знайти константу рівноваги при іншій температурі.

Другим важливим напрямом практичного використання рівняння (4.16) є можливість розрахунків та оптимізації будь-якого оборотного технологічного процесу. Оптимізація у даному випадку полягає у знаходженні шляхів підвищення виходу кінцевого продукту технологічного процесу.

Наприкінці цього розділу розглянемо *теплову теорему Нернста*. Вона характеризує загальні закономірності поведінки конденсованих систем поблизу абсолютного нуля. Ця теорема є постулатом та не потребує доведення. Базується на узагальненні великого обсягу експериментального матеріалу, який свідчить про незалежність багатьох властивостей систем поблизу температури $T \rightarrow 0$ К. Її також можна розглядати як один із виразів третього закону термодинаміки.

Визначення теореми:

Для реакцій, що відбуваються у конденсованих системах, коли температура наближається до абсолютного нуля, криві залежності максимальної корисної роботи та теплового ефекту від температури з'єднуються та мають загальну дотичну, паралельну осі температур.

Графічно теплову теорему Нернста можна зобразити за допомогою рис. 8. Її аналітичний запис має такий вигляд:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = 0. \quad (4.19)$$

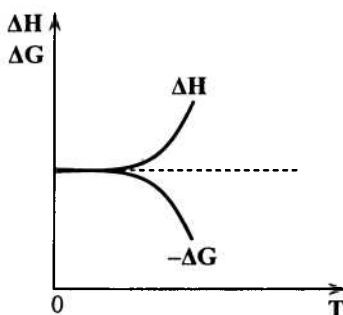


Рис. 8 – Схематичне зображення теплової теореми Нернста

За допомогою теплової теореми Нернста можна розраховувати хімічні реакції, в яких необхідно визначити константу рівноваги, маючи дані теплового ефекту реакції, але за відсутності даних щодо константи рівноваги при іншій температурі. Аналітичне рішення такої задачі можна записати у вигляді:

$$\ln K_P = \frac{\Delta H}{RT} + \int_0^T \frac{C_P \cdot dT}{RT^2}. \quad (4.20)$$

Цей вираз справедливий тільки для ідеальних кристалічних структур, у яких частинки, що складають кристал конкретної речовини, можуть бути розташовані тільки в одному конкретному порядку. Тоді, у відповідності зі статистичним змістом другого

закону термодинаміки, який був наданий Больцманом, термодинамічна імовірність W такого стану дорівнює одиниці, а ентропія такого стану дорівнює нулю:

$$S = k \cdot \ln W; W = 1; W = \ln 1 = 0; S = k \cdot 0 = 0;$$

Є ще одна особливість поведінки речовини, коли температура системи наближається до абсолютного нуля:

Поблизу температур абсолютного нуля ($T \rightarrow 0$) теплоємності правильних кристалічних структур наближаються до нуля.

Якщо використати аналітичний запис теплової теореми Нернста та відомі вирази для C_p та S , то можна отримати такі співвідношення:

$$\begin{aligned} -\lim \Delta S &= \lim \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P = 0 \\ \lim \Delta C_p &= \lim \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = 0 \end{aligned} \quad (4.21)$$

Граничні переходи відповідають умові $T \rightarrow 0$. Таким чином, наведені вище постулати добре співвідносяться з тепловою теоремою Нернста. При цьому вони вказують на рівність нулю S_0 та C_p , а не тільки їх приросту.

Контрольні запитання до теми 4

1. Дайте визначення термодинамічної рівноваги в системі. Що називають хімічною рівновагою? Які умови хімічної рівноваги в системі?
2. Сформулюйте закон діючих мас. Що є основною характеристикою хімічної рівноваги?
3. Виведіть рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа. Проаналізуйте його. Як за допомогою рівняння ізотерми визначають напрям хімічних реакцій?
4. Виведіть рівняння ізобари і ізохори хімічної реакції Вант-Гоффа. Проаналізуйте їх. Як впливає температура на зміщення хімічної рівноваги?
5. У чому полягає зв'язок між рівнянням ізобари хімічної реакції та принципом зміщення хімічної рівноваги Ле-Шательє–Брауна?
6. Як визначають хімічну рівновагу в гетерогенних системах?

5. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

5.1. Основні поняття та визначення

Особливий інтерес викликають системи, які складаються з декількох речовин та фаз. Вони зустрічаються в технологічних процесах харчових виробництв частіше, ніж монофазні однокомпонентні системи. При аналізі поведінки таких систем застосовують не тільки термодинамічний метод, який у багатьох випадках є досить складним, а й фізико-хімічний, основні елементи якого ми розглянемо нижче.

Введемо деякі базові поняття та визначення, необхідні для розв'язання теоретичних та практичних задач розділу. Першим поняттям є *фазові рівноваги*.

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

З цим поняттям пов'язане наступне поняття – *фаза*.

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

За кількістю фаз термодинамічні системи поділяють на одно-, дво-, три- та багатофазні. Для того, щоб охарактеризувати сукупні властивості гетеросистем введемо ще два поняття – *складова та компонент*:

Складова – це індивідуальна хімічна речовина, яку можна виділити із системи, і при цьому вона існуватиме самостійно.

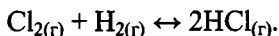
Компонент (К) – це мінімальна кількість складових, необхідна та достатня для утворення всіх можливих фаз даної системи, яка знаходиться у рівновазі.

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

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

2. Якщо, окрім фазових перетворень, мають місце ще й хімічні реакції, то кількість компонентів дорівнює різниці між кількістю складових та кількістю рівнянь, що пов'язують концентрації даних речовин.

Розглянемо приклад:



Кількість складових – 3.

Константу рівноваги визначають рівнянням $K_C = \frac{C_{\text{HCl}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Cl}_2}}$ –

одне рівняння.

Таким чином, число компонентів визначиться як $K = 3 - 1 = 2$.

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

Іноді складові системи неможливо описати за допомогою рівняння стану ідеального газу. У таких випадках звертаються до поняття *ступінь свободи* (в літературі зустрічається також поняття *термодинамічний ступінь свободи* або *варіантність*).

Ступінь свободи – один із декількох параметрів системи, що перебувають у стані рівноваги, зміна якого не викликає утворення інших фаз або знищення вже існуючих.

Але у практичних розрахунках та при аналізі поведінки термодинамічних гетерогенних систем, що перебувають у стані рівноваги, більш важливим параметром є *число ступенів свободи*. Цей параметр визначають так.

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

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

Маючи ці визначення та поняття, можна розглянути найбільш важливі закономірності фазових перетворень.

5.2. Рівняння фазової рівноваги. Правило фаз Гіббса

Умовою існування фазової рівноваги є умова рівняння хімічних потенціалів компонентів в усіх фазах системи; аналітично її можна записати у вигляді

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \quad (5.1)$$

де μ_i^α – хімічний потенціал i -го компонента у фазі α , μ_i^β – хімічний потенціал i -го компонента у фазі β .

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

$$C = K - \Phi + 2. \quad (5.2)$$

Ця формула є математичним записом *правила фаз Гіббса* (його ще називають *фазовим рівнянням Гіббса*):

У термодинамічній системі, що перебуває у стані рівноваги, на яку з усіх можливих факторів діють тільки тиск та температура, число термодинамічних ступенів свободи визначається різницею між кількістю компонентів K та кількістю фаз Φ плюс два.

Якщо кількість факторів, які діють на систему, довільна, то рівняння (5.2) матиме вигляд

$$C = K - \Phi + n. \quad (5.3)$$

5.3. Рівновага в однокомпонентних системах

Розглянемо застосування правила фаз Гіббса для аналізу поведінки термодинамічних однокомпонентних систем. Найбільш типовою та відомою системою цього типу є вода, діаграма стану якої наведена на рис. 9. Лінії AO та BC поділяють площину $p - T$ діаграми на три зони, які відповідають трьом агрегатним станам води: T – тверде тіло (лід), P – рідина та G – газоподібний стан або пара.

Ділянка AO визначає залежність температури замерзання від тиску; ділянка OC описує залежність тиску насиченої пари від

температури над поверхнею твердого тіла. Ділянка OB відповідає залежності тиску насиченої пари від температури над поверхнею рідини. Лінії AO , BO та CO описують стани рівноваги між двома відповідними фазами. Особлива точка – це точка O , яка відповідає стану рівноваги між усіма фазами – твердим тілом (льодом), рідиною та газоподібним станом.

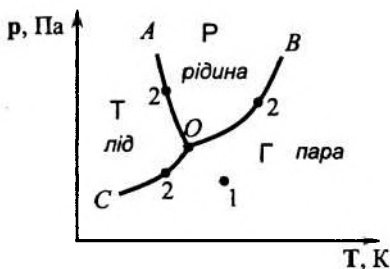


Рис. 9. Діаграма стану води

Використовуючи правило фаз Гіббса, можна записати вирази для розрахунку числа ступенів свободи для будь-якої точки діаграмної площини $p - T$. Наприклад, для точки O маємо:

$$C_0 = 1 - 3 + 2 = 0;$$

для точки 1: $C_1 = 1 - 1 + 2 = 2$; для точки 2: $C_2 = 1 - 2 + 2 = 1$.

5.4. Рівняння Клапейрона–Клаузіуса та його застосування для аналізу фазових діаграм

Розглянемо одне із базових рівнянь теорії фазових рівноваг. Візьмемо однокомпонентну систему ($n = 1$), яка складається з двох фаз; стан рівноважний. Оскільки маємо тільки одну речовину, її хімічний потенціал дорівнює молярній енергії Гіббса: $\mu_i = G_i$. Умову рівноваги у гетерогенній системі записуємо у вигляді

$$\mu_i^I = \mu_i^{II},$$

де позначки I та II визначають фази системи.

Розглянемо перехід речовини з однієї фази в другу; цей перехід можна записати у вигляді:

$$A^I \leftrightarrow A^{II}$$

Оскільки система перебуває у стані рівноваги, то цей перехід можна математично подати у вигляді співвідношення $dG^I = dG^{II}$ або у розгорнутому вигляді:

$$-S^I dT + V^I dp = -S^{II} dT + V^{II} dp, \quad (5.4)$$

де S^I, S^{II}, V^I, V^{II} – молярні ентропії та об'єми речовини A у фазах I і II відповідно.

Зробимо математичні перетворення у виразі (5.4):

$$(S^{II} - S^I) dT = (V^{II} - V^I) dp, \quad (5.5)$$

і позначимо $S^{II} - S^I = \Delta S_{\text{ф.п.}}$ та $V^{II} - V^I = \Delta V_{\text{ф.п.}}$

Тоді отримаємо:

$$\frac{dT}{dp} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta S} \right)_{\text{ф.п.}} \quad (5.6)$$

Запишемо $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ через ΔH у вигляді $\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}$ (розділ 2 – Хімічна термодинаміка).

Остаточно отримаємо:

$$\frac{dT}{dp} = \left(\frac{\Delta V \cdot T}{\Delta H} \right)_{\text{ф.п.}} \quad (5.7)$$

Останній вираз – *рівняння Клапейрона–Клаузіуса*, яке показує зв'язок температури фазового переходу і величини зовнішнього тиску. Воно має велике значення для аналізу широкого класу фазових переходів у однокомпонентних системах. Найбільш характерними процесами цього типу є плавлення та випаровування. Розглянемо обидва процеси з точки зору їх математичних записів. Для процесу плавлення можна записати наступне:

$$A_{(T)} \leftrightarrow A_{(P)}$$

Використаємо рівняння (5.7) та запишемо цей процес у вигляді:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(V_{(P)} - V_{(T)}) \cdot T_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл}}} \quad (5.8)$$

Процес плавлення ендотермічний, тому $\Delta H > 0$.

Аналіз процесів плавлення реальних речовин з використанням рівняння (5.8) показує, що принципово можливі два випадки:

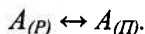
1. Якщо $V_{(P)} > V_{(T)}$, то $\Delta V_{ф.п} > 0$ і тоді $\frac{dT}{dp} > 0$; це означає,

що підвищення тиску супроводжується підвищенням температури плавлення. Це характерно для більшості відомих речовин.

2. Якщо $V_{(P)} < V_{(T)}$, то $\Delta V_{ф.п} < 0$, і тоді $\frac{dT}{dp} < 0$; таке співвід-

ношення є характерним для реального процесу, в ході якого підвищення тиску супроводжується зниженням температури плавлення. Це характерно для льоду, вісмуту, багатьох видів чавуну.

Розглянемо нарешті процес кипіння (випаровування), який схематично можна надати у вигляді:



Процес кипіння, як і процес плавлення, – ендотермічний процес, тобто $\Delta H > 0$. Але, на відміну від процесу плавлення, кипіння завжди супроводжується збільшенням об'єму фазового перетворення: $\Delta V_{ф.п} > 0$ ($V_{(P)} > V_{(П)}$). Використовуючи рівняння Клапейрона–Клаузіуса для процесу кипіння, маємо:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(V_{П} - V_{P}) \cdot T_{кип}}{\Delta H_{кип}} > 0. \quad (5.9)$$

Як бачимо, у процесі кипіння підвищення тиску завжди супроводжується підвищенням температури кипіння, і навпаки. З цих позицій можна з'ясувати відомий факт, що в умовах високогір'я важко приготувати їжу (м'ясо, птицю та ін.) шляхом варіння, оскільки зниження зовнішнього тиску спричинює зниження температури кипіння і порушення температурного режиму приготування харчових продуктів.

Відзначимо, що в теоретичних дослідженнях рівняння Клапейрона–Клаузіуса застосовують при розрахунках фазових переходів, а у практичних цілях – при аналізі процесів, що відбуваються в автоклавах (наприклад, у процесах стерилізації та вологотеплової обробці зерна, при консервуванні овочів, фруктів, риби та інших продуктів тощо).

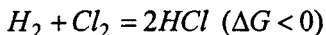
Контрольні запитання до теми 5

1. Дайте визначення поняттям “фаза”, “компонент”, “складова системи”, “ступінь свободи”.
2. Як визначити кількість компонентів системи, кількість ступенів свободи?
3. Виведіть рівняння основного закону фазової рівноваги, виходячи з умов фазової рівноваги у багатофазній багатокомпонентній системі.
4. Скільки фаз і ступенів свободи на площині, лінії і в трійній точці на діаграмі стану води? За яких умов система має мінімум ступенів свободи. Чому він дорівнює?
5. Виведіть рівняння Клапейрона–Клаузіуса, виходячи з умов фазової рівноваги в однокомпонентній двофазній системі.
6. Яка залежність між температурою плавлення та тиском є типовою для більшості речовин? Чому для води та деяких інших речовин ця залежність має інший характер?
7. Наведіть рівняння Клапейрона–Клаузіуса для процесів плавлення та дайте його аналіз. Проінтегруйте наведене рівняння. У чому полягає практичне застосування отриманого рівняння?
8. Наведіть рівняння Клапейрона–Клаузіуса для процесів випаровування та дайте його аналіз. Проінтегруйте наведене рівняння. У чому полягає практичне застосування отриманого рівняння?
9. Застосування правила фаз Гіббса щодо аналізу фазових діаграм.
10. Дайте аналіз діаграм плавкості з простою евтектикою. Наведіть приклади побудови діаграм плавкості за допомогою кривих охолодження. Що називається евтектикою, евтектичною температурою?
11. Дайте аналіз діаграм плавкості зі складною евтектикою. Що називають лініями ліквідусу та солідусу?
12. У чому полягає суть правила важеля?

ТЕМА 6. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

У попередніх розділах курсу «Фізична хімія» використовувався термодинамічний метод аналізу хімічних процесів. Він дозволяє розрахувати хімічну рівновагу та встановити напрям проходження процесу в тих чи інших умовах. Але навіть наявність кількісної інформації, яка характеризує ступінь відхилення системи від стану рівноваги (наприклад, ΔG) не дає можливості зробити будь-які висновки щодо швидкості реакції в конкретних умовах. Так, наприклад, числові значення зміни енергії Гіббса при парціальних тисках (активностях) компонентів, які дорівнюють одиниці, називають *хімічною спорідненістю* (ΔG^0_{298}); це так званий *термодинамічний критерій реакційної здатності*, який є необхідною, але недостатньою умовою для оцінки реальної швидкості проходження процесу (хімічної реакції).

Реальне існування систем та речовин в певних умовах залежить не тільки від термодинамічних, а ще й від кінетичних закономірностей. *Кінетичним критерієм реакційної здатності* є швидкість реакції (v), яка, у свою чергу, визначається багатьма факторами. Наприклад, реакція типу:



При звичайних умовах вона проходить досить повільно: її швидкість практично дорівнює нулю. Але якщо на систему діятиме квантове випромінювання певної енергії $h\nu$, то реакція відбувається миттєво, за – мільйонні долі секунди.

Хімічна кінетика вивчає швидкість хімічних реакцій, її залежність від різних факторів: як впливає на швидкість реакції стан реагуючих речовин, їх концентрація, наявність сторонніх речовин, розмір та форми ємностей, де містяться реагуючі речовини, температури, різноманітні випромінювання на систему тощо.

Хімічна кінетика є теоретичною основою багатьох технологічних процесів харчових виробництв.

6.1. Основні поняття та визначення

Подальший аналіз основ хімічної кінетики базується на деяких положеннях та визначеннях, які є основою формальної кінетики.

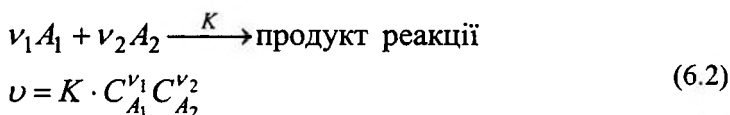
Під *швидкістю хімічної реакції* будемо розуміти параметр, який записують у вигляді:

$$v = \pm \frac{dn}{V \cdot d\tau} = \pm \frac{dC}{d\tau}. \quad (6.1)$$

Він показує зміну кількості частинок одного з компонентів хімічної реакції в одиниці об'єму за одиницю часу.

Основний закон кінетики хімічних реакцій – *закон діючих мас*.

Швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих компонентів у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам:



У цьому виразі K – *константа швидкості реакції*, яка чисельно дорівнює швидкості реакції за умовою $C_1 = C_2 = 1$, тобто одиничних концентраціях усіх реагуючих речовин.

Слід зазначити, що кінетичне формулювання закону діючих мас, на відміну від термодинамічного, має певні особливості. По-перше, в нього входить константа швидкості хімічної реакції, а не константа рівноваги. По-друге, одним із принципів формальної кінетики є положення, згідно з яким для реакцій, які складаються з декількох окремих стадій, окремі стадії проходять незалежно одна від одної, швидкість кожної з них не впливає на швидкість інших.

Закон діючих мас та принцип незалежності окремих стадій не є абсолютними, а їх безумовне використання у формальній кінетиці свідчить про їх обмеженість.

Під *молекулярністю хімічних реакцій* будемо розуміти параметр, який чисельно дорівнює кількості молекул, що беруть участь у елементарному акті хімічної реакції. Розрізняють моно-, бі- та тримолекулярні реакції.

Порядок хімічної реакції – параметр, який чисельно дорівнює сумі показників ступенів концентрації компонентів, що беруть участь у хімічній реакції та входять до закону діючих мас (6.2):

$$n = \nu_1 + \nu_2. \quad (6.3)$$

Порядок реакції по даному компоненту (частинний порядок) – це параметр, який визначається як показник ступеня даної речовини (ν_1 або ν_2 у рівнянні (6.2)). По речовині A_1 частинний порядок дорівнює ν_1 , по речовині A_2 – ν_2 .

Якщо порядок реакції дробовий, то це свідчить про її складність: вона проходить через декілька окремих стадій. Більшість реакцій складна, однак їх можна розглядати як *постадійну комбінацію* простих реакцій *нульового, першого, другого та третього порядків*.

6.2. Реакції різних порядків

Експериментальні дані дозволяють знайти концентрації речовин, які беруть участь у хімічній реакції в різний час. Розглянемо, як ці дана біти використати для визначення кінетичних характеристик хімічних реакцій.

Припустимо, що реакція проходить за *нульовим порядком*. Подібні реакції відбуваються з постійною швидкістю. Використовуючи закон діючих мас, наведемо вираз для швидкості реакції нульового порядку:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = K_0. \quad (6.4)$$

Для визначення константи K_0 зробимо такі математичні перетворення:

$$-dC = K_0 \cdot d\tau. \quad (6.5)$$

Виконаємо інтегрування в останньому рівнянні від 0 до τ за часом та від C_0 ($\tau = 0$) до C_τ ($\tau \neq 0$), де C_0 та C_τ – концентрації реагента у початковий та кінцевий моменти часу.

Тоді маємо:

$$-\int_{C_0}^{C_\tau} dC = \int_0^\tau K_0 \cdot d\tau; \quad C_\tau - C_0 = -K_0 \cdot \tau,$$

$$C_\tau = C_0 - K_0 \cdot \tau \text{ (рівняння прямої)}, \quad (6.6)$$

$$K_0 = \frac{1}{\tau}(C_0 - C_\tau); \quad [K_0] = \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{л}}. \quad (6.7)$$

Останній вираз – *кінетичне рівняння константи швидкості для реакції нульового порядку*.

Розглянемо *реакції першого порядку*. До цих реакцій можна віднести реакції розкладу, які схематично записуємо у вигляді:



У відповідності із законом діючих мас швидкість реакції першого порядку можна записати у вигляді рівняння:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = K_1 \cdot C, \quad (6.8)$$

з використанням якого для знаходження константи швидкості реакції першого порядку зробимо такі математичні перетворення:

$$-\frac{dC}{C} = K_1 \cdot d\tau, \quad (6.9)$$

$$-\int_{C_0}^{C_\tau} \frac{dC}{C} = \int_0^\tau K_1 \cdot d\tau,$$

$$\ln C_\tau = \ln C_0 - K_1 \cdot \tau, \quad (6.10)$$

$$K_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}; \quad [K_1] = \text{с}^{-1}. \quad (6.11)$$

Рівняння (6.10) – це рівняння прямої лінії у системі координат $\ln C_\tau - \tau$. Якщо у момент часу $\tau = 0$ початкова концентрація $C_0 = a$, то у момент часу τ вона визначиться як $C_\tau = a - x$ (x – по-

точна координата: $x = f(\tau)$). Тоді рівняння (6.11) можна записати так:

$$K_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (6.12)$$

Рівняння (6.11) та (6.12) – *кінетичні рівняння константи швидкості для реакції першого порядку*. Окрім того, рівняння (6.10) можна записати у вигляді

$$C_\tau = C_0 \cdot e^{-K_1 \cdot \tau}, \quad (6.13)$$

яке показує, що у випадку проходження реакції першого порядку концентрація реагента зменшується за часом за законом експоненти.

Схематичне зображення *реакції другого порядку* таке:



Відповідно до закону діючих мас, рівняння для швидкості реакції другого порядку має вигляд:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = K_2 \cdot C_A \cdot C_B, \quad (6.14)$$

де K_2 – константа швидкості хімічної реакції другого порядку.

Методом розділення змінних можна отримати вираз, який є базовим для наступного аналізу можливих напрямів проходження хімічної реакції:

$$-\frac{dC}{C_A \cdot C_B} = K_2 \cdot d\tau. \quad (6.15)$$

Принципово можливі два варіанти співвідношення C_A та C_B . Розглянемо їх окремо.

а). *Початкові концентрації компонентів рівні: $C_A = C_B$.*

Тоді рівняння (6.15) набуває такого вигляду:

$$-\frac{dC}{C^2} = K_2 \cdot d\tau, \quad (6.16)$$

$$-\int_{C_0}^{C_\tau} \frac{dC}{C^2} = \int_0^\tau K_2 \cdot d\tau; \frac{1}{C_\tau} = \frac{1}{C_0} + K_2 \cdot \tau. \quad (6.17)$$

або відносно параметра K_2 :

$$K_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} \right), \quad (6.18)$$

$$K_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right). \quad (6.19)$$

б) початкові концентрації компонентів різні: $C_A^0 = a$; $C_B^0 = b$; $C_A \neq C_B$.

Тоді до моменту часу $\tau \neq 0$ концентрації компонентів відповідно дорівнюють $(a-x)$ та $(b-x)$. Після підстановки цих умов у рівняння (6.14) та його інтегрування остаточно маємо:

$$K_2 = \frac{1}{(a-b) \cdot \tau} \ln \frac{a-x}{a-x} \cdot \frac{b}{a}. \quad (6.20)$$

Рівняння (6.18), (6.19) та (6.20) – **кінетичні рівняння константи швидкості для реакції другого порядку**.

Нарешті, для **реакцій третього порядку** вираз для швидкості реакції (для випадку $C_A = C_B = C_C$) записуємо у вигляді:

$$-\frac{dC}{d\tau} = K_3 C^3. \quad (6.21)$$

Виконуючи математичні перетворення, аналогічні наведеним вище, остаточно маємо:

$$\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} = 2K_3 \cdot \tau$$

$$K_3 = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_0^2} \right). \quad (6.22)$$

Останній вираз – **кінетичне рівняння константи швидкості для реакцій третього порядку**.

6.3. Час напівреакції (напівперетворення)

У хімічній кінетиці при аналізі реакційної здатності систем та визначенні порядку реакції суттєве значення має такий параметр, як *час напівреакції* ($\tau_{1/2}$), або *час напівперетворення*. Фізичний зміст параметра:

Час напівреакції (напівперетворення) – це проміжок часу, за який концентрація початкових компонентів зменшується вдвічі, тобто стає рівною $C_0/2$ (або $x = a/2$) (див. п. 6.2.).

Користуючись кінетичними рівняннями констант швидкості для реакцій різних порядків (див. п. 6.2), можна отримати розрахункові формули для обчислення параметра $\tau_{1/2}$:

а) для реакції нульового порядку:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{K_0} \left(C_0 - \frac{C_0}{2} \right) = \frac{C_0}{2K_0}. \quad (6.23)$$

б) для реакції першого порядку:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{K_1} \ln \frac{2C_0}{C_0} = \frac{0,693}{K_1}. \quad (6.24)$$

в) для реакції другого порядку:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{K_2} \left(\frac{2}{C_0} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{K_2 \cdot C_0}. \quad (6.25)$$

г) для реакції третього порядку:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2K_3 \cdot C_0^2}. \quad (6.26)$$

Порівнявши розрахункові формули п.п. 6.2 та 6.3, бачимо, що залежність концентрації початкових компонентів від часу, який пройшов з початку реакції, для різних порядків реакції неоднакова. Відрізняються також і константи швидкості реакції, і час напіврозпаду (напівреакції). Це є важливим показником того, що

знання порядку реакції – необхідна інформація для аналізу характеру проходження реакції, а також для з'ясування причин того, що молекулярність та порядок хімічної реакції не збігаються.

6.4. Методи визначення порядку хімічної реакції

Наявність інформації щодо порядку хімічної реакції дозволяє за допомогою формул п. 8.2 визначити константу її швидкості. Окрім того, зробити припущення щодо її механізму.

Для того, щоб визначити порядок хімічної реакції, спочатку визначають дослідним шляхом кінетику концентрації початкових речовин. Потім, застосовуючи різні методичні прийоми, визначають порядок реакції.

Всі існуючі методи можна умовно поділити на **інтегральні** та **диференціальні**. Розглянемо особливості кожної групи методів.

Інтегральні методи. До цієї групи методів визначення порядку хімічної реакції відносяться методи, у яких використовуються кінетичні рівняння швидкості для K_0 , K_1 , K_2 та K_3 . У свою чергу, інтегральних методів декілька, кожний з них має свої особливості.

а) Метод підстановки

Ідея методу полягає у тому, що спочатку дослідним шляхом визначають характер зміни константи швидкості реакції з використанням рівнянь п. 6.2. Потім порівнюють дослідні та розраховані дані. Якщо при цьому для різних моментів часу чисельні значення константи швидкості реакції близькі, то ця реакція проходить саме за тим порядком, для якого справедливе конкретне рівняння.

б) Графічний метод

У цьому методі використовуються рівняння (6.6), (6.10), (6.18) та (6.19), які у відповідних системах координат є прямими лініями. Експериментально визначають кінетику концентрації реагуючих речовин і потім підбирають відповідні осі координат для побудови залежностей $C_\tau = f(\tau)$ таким чином, щоб експериментальні точки розмістилися на прямій лінії.

Якщо вони лягли на пряму в системі координат $C_\tau - \tau$, то маємо висновок щодо протікання хімічної реакції нульового порядку, якщо розмістилися на прямій лінії у системі координат $\ln C_\tau - \tau$, то це реакція першого порядку. Якщо спостерігається розташування експериментальних точок на прямій лінії у системі координат $1/C_\tau - \tau$, то маємо реакцію другого порядку і т.д.

в) Метод періоду напівперетворень

Цей метод дозволяє визначити дробові порядки хімічних реакцій. Із аналізу рівнянь для часу напівперетворень (п. 6.2) маємо висновок: час напівреакції для реакції n -го порядку можна оцінити за такою формулою:

$$\tau_{1/2} \approx \frac{1}{K \cdot C_0^{n-1}}, \quad (6.27)$$

де C_0 – початкова концентрація, K – константа швидкості реакції. Для практичної реалізації цього методу необхідно провести реакцію двічі при різних початкових концентраціях C_{01} та C_{02} . Для цих концентрацій записують рівняння (6.27):

$$\tau'_{1/2} = \frac{1}{K \cdot C_{01}^{n-1}}, \quad (6.28)$$

$$\tau''_{1/2} = \frac{1}{K \cdot C_{02}^{n-1}}. \quad (6.29)$$

Поділимо (6.29) на (6.28), візьмемо логарифм від результату ділення та розв'яжемо його відносно порядку реакції n . Остаточо маємо:

$$n = \frac{\lg \tau'_{1/2} - \lg \tau''_{1/2}}{\lg C_{02} - \lg C_{01}}. \quad (6.30)$$

Останній вираз дозволяє визначити порядок хімічної реакції.

Диференціальні методи. Ці методи засновані на використанні рівнянь (6.4), (6.8), (6.14) та (6.21). Широко застосовують метод Вант-Гоффа у двох модифікаціях. Розглянемо їх детально.

а) Аналітичний метод Вант-Гоффа

Цей метод полягає у тому, що реакцію проводять з компонентами при двох різних початкових концентраціях C_1 та C_2 . У відповідності із законом діючих мас, можна записати такі вирази для швидкості реакції у кожному випадку:

$$v_1 = K \cdot C_1^n, \quad (6.31)$$

$$v_2 = K \cdot C_2^n. \quad (6.32)$$

Ділимо (6.32) на (6.31), результат ділення логарифмуємо та розв'язуємо його відносно порядку реакції n . Остаточо маємо:

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg C_1 - \lg C_2}. \quad (6.33)$$

Таким чином, для визначення порядку реакції необхідно мати інформацію про швидкість хімічної реакції при двох значеннях початкової концентрації речовини. Слід зазначити, що якщо кожне значення концентрації C_i ($i = 1, 2$) відповідає початку реакції, то визначається *істинний порядок реакції*; якщо значення C_1 та C_2 відповідають різним моментам часу в ході реакції, то отримаємо дещо інше значення n – так званий *тимчасовий порядок реакції*. Це обумовлено тим, що на швидкість реакції впливають продукти, які утворюються.

б). Графічний метод Вант-Гоффа

Для демонстрації можливостей цього методу візьмемо рівняння для швидкості хімічної реакції у вигляді $v = K \cdot C^n$ та його логарифм. Тоді маємо рівняння:

$$\lg v = \lg K + n \cdot \lg C. \quad (6.34)$$

Яке є рівнянням прямої лінії у відповідних координатах з кутим коефіцієнтом α . Іншими словами тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис (до осі $\lg C$) дорівнює порядку реакції n .

Використовуючи графічний метод, можна визначити як цілі, так і дробові порядки хімічних реакцій.

в) Метод ізоляції (метод надлишку)

Цей метод також належить до диференціальних методів; він дає можливість визначити *частинний порядок* хімічної реакції за

кожною речовиною. Загальний порядок визначає як сума частин порядків по всіх речовинах, що беруть участь у хімічній реакції.

Практичну реалізацію цього методу покажемо на прикладі реакції з числом компонентів $i = 2$. Кінетичне рівняння такої реакції можна записати у вигляді

$$v = K \cdot C_D^d \cdot C_B^b. \quad (6.35)$$

Експериментально, використовуючи будь-який розглянутий вище метод, визначаємо порядок даної реакції, використовуючи реагент B у великій кількості порівняно з реагентом D . У цьому випадку реакція проходить практично при незмінній концентрації реагента B , а швидкість її залежить тільки від концентрації реагента D і описується кінетичним рівнянням:

$$v = K \cdot C_D^d \cdot C_B^b \approx K \cdot C_D^d. \quad (6.36)$$

Потім проведемо аналогічний експеримент по відношенню до реагенту D і отримаємо рівняння:

$$v = K \cdot C_B^b \cdot C_D^d \approx K \cdot C_B^b. \quad (6.37)$$

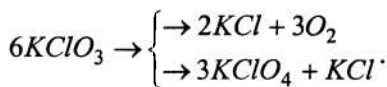
У першому випадку маємо можливість визначити частинний порядок реакції d по компоненту D , у другому – реакції b по компоненту B . Сумарний порядок реакції визначається як сума $b + d$.

Слід відзначити, що цим методом можна визначити порядок хімічної реакції з числом компонентів більш ніж 2 ($i > 2$).

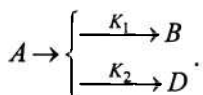
6.5. Механізм хімічних реакцій. Складні реакції

До складних слід віднести реакції, які можна записати у вигляді сукупності простих стадій. Розглянемо найбільш характерні приклади.

Паралельні реакції. До цього типу відносяться реакції, які проходять одночасно в декількох напрямках. При цьому на кожному незалежному напрямі можливе утворення різних продуктів. Наприклад, реакція розкладу бертолетової солі – типовий приклад паралельної реакції:



Розглянемо загальну схему паралельної реакції:



На схемі подано приклад, коли одночасно відбуваються дві мономолекулярні реакції, кожна з них – по першому порядку. У більш складних реакціях таких стадій може бути декілька, а порядок кожної може відрізнятись від 1.

Введемо такі позначення та припущення. Через K_1 та K_2 позначимо константи швидкості кожної стадії. Відлік часу ($\tau = 0$) виберемо таким чином, щоб $C_{B,0} = C_{D,0} = 0$. Припустимо, що $C_{A,0} = C_A = a - x$; $C_B = x_1$; $C_D = x_2$. Враховуючи це, кінетичні рівняння окремих стадій можна записати так:

$$v_1 = \frac{dx_1}{d\tau} = K_1(a - x), \quad (6.38)$$

$$v_2 = \frac{dx_2}{d\tau} = K_2(a - x), \quad (6.39)$$

а швидкість сумарної реакції визначається рівнянням:

$$v = -\frac{d(a - x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau}. \quad (6.40)$$

Очевидно, що число молекул продуктів реакції B і D дорівнює числу молекул початкової речовини A , що розпалися, тобто $x = x_1 + x_2$. Враховуючи це, вираз для сумарної швидкості реакції, який впливає з рівнянь (6.38) та (6.39), набуває такого вигляду:

$$v = \frac{dx}{d\tau} = \frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} = v_1 + v_2. \quad (6.41)$$

Як бачимо, що якщо швидкості окремих стадій дуже відрізняються, то визначальною є більш швидка стадія. Наприклад, якщо $v_1 \gg v_2$, то $v \approx v_1$ і навпаки.

Якщо підставити v_1 і v_2 у вираз для сумарної швидкості, використати метод розділення змінних, проінтегрувати та підставити межі інтегрування, то остаточно отримаємо:

$$\ln \frac{a-x}{a} = -(K_1 + K_2) \cdot \tau. \quad (6.42)$$

Використовуючи останнє рівняння, можна легко визначити наступні співвідношення:

$$a - x = a \cdot e^{-(K_1 + K_2)\tau}, \quad (6.43)$$

$$x = a \cdot \left[1 - e^{-(K_1 + K_2)\tau} \right], \quad (6.44)$$

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (6.45)$$

Останні три формули показують, що закономірності проходження паралельної реакції, яку ми розглядаємо, аналогічні закономірностям простої реакції першого порядку, в якій $K = K_1 + K_2$.

Якщо підставити вираз (6.43) у рівняння (6.38) та (6.39) та провести нескладні математичні перетворення, то можна отримати вирази для K_1 та K_2 :

$$K_1 = \frac{x_1}{x} \cdot \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}, \quad (6.46)$$

$$K_2 = \frac{x_2}{x} \cdot \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (6.47)$$

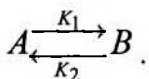
Таким чином, визначивши експериментально концентрації продуктів реакції, можна визначити константу швидкості та кінетичні рівняння окремих стадій паралельної реакції.

Оборотні (двобічні) реакції. У формальній кінетиці до таких реакцій відносять хімічні процеси, які проходять одночасно в обох напрямках.

Слід відзначити, що термін «двобічна реакція» не точно відповідає термодинамічному терміну «оборотний процес». Двобічні хімічні реакції можна віднести до термодинамічних оборотних тільки поблизу положення рівноваги, коли швидкості прямої та зворотної реакцій відрізняються на нескінченно малу величину. У протилежному випадку, якщо швидкості прямого та зворотного процесів неоднакові, у системі відбуваються значні зміни кілько-

сті кожного реагента; тоді неможливо говорити про оборотність реакції.

Розглянемо найбільш простий приклад двобічної реакції – реакції з мономолекулярними стадіями:



Через K_1 та K_2 позначимо константи швидкості прямої та зворотної реакції відповідно; візьмемо початок відліку $\tau = 0$ таким чином, щоб початкова концентрація компонента A дорівнювала a , а концентрація компонента B дорівнювала б нулю. Врахуємо також, що у даній реакції зникнення певної кількості молекул початкової речовини супроводжується утворенням такої ж кількості молекул продукту реакції. Очевидно, що сума концентрацій обох компонентів у ході реакції не змінюється, тобто виконується умова:

$$C_A + x = a, \quad (6.48)$$

де a – початкова концентрація речовини A , x – концентрація продукту B у довільний момент часу τ .

Як бачимо, у випадку рівноваги швидкості прямого та зворотного процесів рівні:

$$K_1 \cdot (a - x_p) = K_2 \cdot x_p,$$

звідки

$$K_1 \cdot a = (K_1 + K_2) \cdot x_p, \quad (6.49)$$

де x_p – концентрація продукту реакції (речовини B) у стані рівноваги.

Якщо записати кінетичні рівняння для прямої та зворотної реакції, та провести нескладні математичні перетворення, остаточно можна отримати вирази для швидкості сумарної реакції $K = K_1 + K_2$ та x у вигляді:

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x}, \quad (6.50)$$

$$x = x_p \cdot \left[1 - e^{-(K_1 + K_2)\tau} \right]. \quad (6.51)$$

Ці рівняння показують, що двобічні реакції з мономолекулярними стадіями проходять за законами одnobічних мономолекулярних реакцій, у яких $K = K_1 + K_2$ та $a = X_p$.

Окрім сумарної константи швидкості K можна визначити також індивідуальні значення констант K_1 та K_2 . Для цього скористаємося рівняннями (6.50) та (6.49), які відповідають умові рівноваги:

$$K_1 = \frac{x_p}{a} \cdot \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x} \quad (6.52)$$

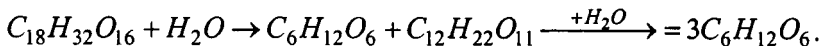
Якщо відняти від рівняння (6.50) рівняння (6.52) та провести певні перетворення, то остаточно отримаємо:

$$K_2 = \frac{a - x_p}{a} \cdot \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x} \quad (6.53)$$

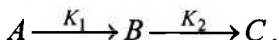
Зробимо підсумки. Слід відзначити, що для визначення основних характеристик двобічних реакцій необхідно мати інформацію про концентрацію реагентів у початковий та довільний момент часу після початку реакції, а також параметр X_p або константу рівноваги $K_C = \frac{K_1}{K_2}$. Зв'язок між X_p та K_C можна визначити із рівняння (6.49) шляхом ділення обох частин на K_2 та наступним розв'язанням результату відносно X_p або K_C :

$$\begin{aligned} K_C \cdot a &= (K_C + 1) \cdot x_p \\ x_p &= \frac{K_C \cdot a}{K_C + 1} \end{aligned} \quad (6.54)$$

Послідовні реакції. Ці реакції складаються з декількох стадій, які проходять одна за другою. Приклад – гідроліз трисахаридів у кислому середовищі:



Визначення характеристичних параметрів послідовних реакцій продемонструємо на прикладі простої реакції, яка складається з двох мономолекулярних стадій:



Концентрації речовин, що беруть участь у реакції, позначимо як a , b і c , а приріст концентрації проміжної речовини B у першій та другій стадіях – через db_1 та db_2 відповідно. Припустимо також, що у початковий момент часу ($\tau = 0$) концентрація речовини A визначається як a_0 , а $b = c = 0$. Враховуючи дані позначення і позначення для K_1 та K_2 по схемі, можна скласти рівняння:

$$v_1 = -\frac{da}{d\tau} = \frac{db_1}{d\tau} = K_1 \cdot a \quad (a);$$

$$v_2 = -\frac{db_2}{d\tau} = K_2 \cdot b \quad (б);$$

$$v_B = \frac{db}{d\tau} = \frac{db_1 + db_2}{d\tau} = K_1 \cdot a - K_2 \cdot b \quad (в).$$

Після нескладних математичних перетворень можна отримати такі вирази для залежностей $a = f(\tau)$, $b = \varphi(\tau)$ та $c = \psi(\tau)$:

$$a = a_0 \cdot e^{-K_1 \cdot \tau}, \quad (6.55)$$

$$b = \frac{K_1 \cdot a_0}{K_2 - K_1} \cdot (e^{-K_1 \tau} - e^{-K_2 \tau}), \quad (6.56)$$

$$c = \frac{a_0}{K_2 - K_1} [K_2(1 - e^{-K_1 \tau}) - K_1(1 - e^{-K_2 \tau})]. \quad (6.57)$$

При отриманні останньої залежності $c = \psi(\tau)$ була врахована умова

$$a + b + c = a_0, \quad (6.58)$$

яка показує, оскільки обидві стадії мономолекулярні, то втрата певної кількості молекул речовини A супроводжується утворенням такої ж кількості молекул речовини B . Такі самі висновки справедливі і для переходу $B \rightarrow C$.

Схематичне зображення рівнянь (6.55)...(6.57), які описують характер зміни концентрацій за часом початкової речовини A , проміжної речовини B та кінцевого продукту послідовної реакції C наведено на рис. 10. Аналіз рівнянь (6.55), (6.56), (6.57) і рис. 10 показує, що сумарна швидкість послідовної реакції визначається найбільш повільною її стадією. Так, наприклад, якщо

$K_1 \ll K_2$, тобто перша стадія проходить значно повільніше, то сумарна швидкість послідовної реакції визначається співвідношенням

$$v \approx K_1 \cdot a_0 \cdot e^{-K_1 \tau} = K_1 \cdot a. \quad (6.59)$$

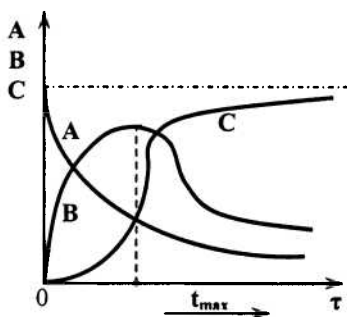


Рис. 10. Залежність концентрації реагентів послідовної реакції від часу

Навпаки, якщо $K_1 \gg K_2$, або те саме, що друга стадія найбільш повільна, сумарна швидкість записується у вигляді

$$v \approx K_2 \cdot a_0 \cdot e^{-K_2 \tau}. \quad (6.60)$$

Залежність концентрації проміжної речовини B від часу, яка визначається рівнянням $b = \varphi(\tau)$, має екстремальну точку b_{\max} у момент часу τ_{\max} . Ці два параметри можна записати за допомогою таких виразів:

$$\tau_{\max} = \frac{\ln \frac{K_2}{K_1}}{K_2 - K_1}, \quad (6.61)$$

$$b_{\max} = \frac{K_1 \cdot a_0}{K_2 - K_1} \cdot \left(e^{-\frac{K_1}{K_2 - K_1} \ln \frac{K_2}{K_1}} - e^{-\frac{K_2}{K_2 - K_1} \ln \frac{K_2}{K_1}} \right). \quad (6.62)$$

з яких видно, що параметр b_{\max} визначається лише відношенням K_2/K_1 і не залежить від констант швидкостей окремих стадій K_1 та K_2 .

Використовуючи рівняння (6.55) та (6.56), можна довести, що якщо від початку реакції пройшов значний проміжок часу ($\tau \rightarrow \infty$), виконується граничний перехід:

$$\frac{b}{a} \rightarrow \frac{K_1}{K_2 - K_1} = const, \quad (6.63)$$

який показує, що в ході реакції через певний період часу встановлюється постійне відношення концентрацій проміжного та початкового продуктів. Якщо виконується умова $K_2 \gg K_1$, то $\frac{b}{a} \rightarrow \frac{K_1}{K_2}$.

Часова залежність $c = \psi(\tau)$ показує, що концентрація кінцевого продукту хімічної послідовної реакції спочатку наближається до нуля (так званий *індукційний період*), потім починає різко зростати. При зниженій концентрації проміжної речовини B швидкість зростання концентрації кінцевого продукту реакції починає зменшуватися.

6.6. Температурна залежність швидкості хімічної реакції. Енергія активації

Температура середовища впливає на характер хімічних реакцій. Як правило, підвищення температури взаємодіючих реагентів супроводжується зростанням її швидкості. Для приблизної оцінки впливу температури на характер перебігу хімічної реакції користуються емпірично встановленим **правилом Вант-Гоффа**:

При підвищенні температури на 10 °C швидкість реакції зростає приблизно у 2...4 рази.

Легко підрахувати, що підвищення температури хімічної реакції на 100 °C супроводжується зростанням швидкості реакції приблизно у $3^{10} \approx 60\,000$ разів.

Більш точно температурну залежність швидкості хімічної реакції можна визначити за допомогою **рівняння Арреніуса**:

$$\ln K = A - \frac{B}{T}, \quad (6.64)$$

або у звичайному вигляді:

$$K = K_0 e^{\frac{E^*}{RT}}, \quad (6.65)$$

де K – константа швидкості реакції; T – абсолютна температура; A і B – емпіричні константи, пов'язані з параметрами рівняння (6.64) співвідношеннями:

$$A = \ln K_0; \quad B = \frac{E^*}{R}. \quad (6.66)$$

У системі координат $\ln K - 1/T$ рівняння Арреніуса – це пряма лінія з негативним кутовим коефіцієнтом.

Вона добре виконується для простих гомогенних та деяких гетерогенних реакцій. Відхилення від цього закону свідчить про складність проходження реакції.

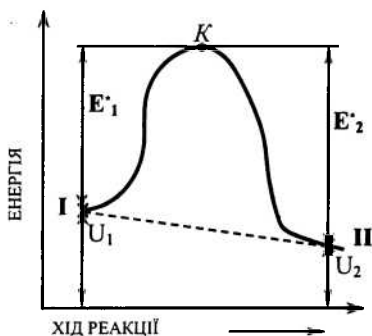


Рис. 11. Зміна енергії в процесі хімічної реакції

Розглянемо енергетичний аспект проходження хімічних реакцій. Схематично зміна енергії реагуючих речовин у процесі хімічної реакції показана на рис.11. Рівень I відповідає енергетичним параметрам початкових речовин, які характеризуються внутрішньою енергією U_1 , а рівень II – енергетичному стану продуктів реакції, якому відповідає значення внутрішньої енергії U_2 . Для того, щоб реакція проходила, необхідно надати реагентам, які знаходяться на енергетичному рівні I, мінімальну додаткову енергію E^*_1 . Кажуть, що під час реакції долається певний енерге-

тичний бар'єр. Величина U_1 визначає середню енергію теплового руху молекул вихідних речовин; величина E^*_1 отримала назву *енергії активації*.

Якщо реакція відбувається у зворотному напрямі, то енергія активації складає величину E^*_2 . Саме цю енергію повинна отримати система, якщо вона знаходиться на енергетичному рівні II, щоб, подолавши енергетичний бар'єр E^*_2 , перейти на енергетичний рівень I. При цьому утворюються речовини з внутрішньою енергією U_1 .

Експериментально встановлений факт існування енергетичного бар'єра свідчить про те, що має місце статистичний механізм проходження хімічної реакції. З точки зору молекулярно-кінетичної теорії, для реалізації тієї чи іншої хімічної реакції молекулам недостатньо зустрітися – вони повинні мати ще й відповідну енергію. Цю додаткову енергію молекули отримують за рахунок дії зовнішніх факторів – температури, випромінювання тощо.

Слід зазначити, що можливість (імовірність) проходження хімічної реакції як у прямому, так і зворотному напрямках відповідає факту існування енергетичного бар'єра, але важко пояснюється простим переходом безпосередньо з рівня 1 (початкова речовина) на рівень II (продукти реакції), і навпаки (пунктирна лінія на рис.11). При цьому в реакції беруть участь тільки «активні» молекули (високоенергетичні), які мають досить великі швидкості. Розрахунки показують, що якби всі зіткнення молекул були активними, то будь-яка хімічна реакція супроводжувалася вибухом. Про імовірний характер перебігу хімічних реакцій за участю тільки «активних» молекул свідчить також сильна залежність швидкості реакції (див. рівняння (6.64) та (6.65)).

Існування енергетичного бар'єра можна обґрунтувати теоретично, виходячи із загальних положень термодинаміки, а також аналізу рівняння Арреніуса. Для прикладу розглянемо двобічну реакцію, яка проходить при постійному об'ємі. Константа рівноваги $K_C = \frac{K_1}{K_2}$ і, окрім цього, $U_1 - U_2 = E^*_2 - E^*_1$ (як видно з рис.11). Використаємо рівняння ізохори

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = -\frac{U_1 - U_2}{RT^2}.$$

Враховуючи те, що $U_1 - U_2 = E_2 - E_1$ та $K_C = \frac{K_1}{K_2}$, отримаємо:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{E_2^* - E_1^*}{RT^2}, \quad (6.67)$$

звідки

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{E_1^*}{RT^2} = \frac{d \ln K_2}{dT} - \frac{E_2^*}{RT^2} = \frac{d \ln K}{dT} - \frac{E^*}{RT^2} = D. \quad (6.68)$$

З іншого боку, із рівняння Арреніуса (6.64) за умовою (6.66) маємо:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E^*}{RT^2}. \quad (6.69)$$

Порівняння двох останніх виразів з врахуванням обох положень термодинаміки та уявлень про існування енергетичного бар'єра дає можливість зробити висновок, що при $D = 0$ існування його узгоджується з дослідом.

6.7. Визначення енергії активації

Використання рівнянь Арреніуса у вигляді (6.64) або (6.65) при аналізі температурної залежності хімічної реакції передбачає знання сталих, що входять у рівняння. Їх можна визначити експериментально, якщо відомі константи K_1 та K_2 швидкостей реакції при двох різних температурах T_1 і T_2 .

Розглянемо цю задачу аналітично. Запишемо рівняння (6.64) для двох різних температур:

$$\begin{cases} \ln K_1 = A - \frac{B}{T_1}; \\ \ln K_2 = A - \frac{B}{T_2}; \end{cases} \quad (6.70)$$

Нескладні математичні перетворення з урахуванням (6.66) дають такі результати:

$$B = \frac{\ln K_1 - \ln K_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}; E = \frac{R(\ln K_1 - \ln K_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}; \quad (6.71)$$

У системі координат $\ln K - 1/T$ рівняння Арреніуса має вигляд прямої лінії з кутовим коефіцієнтом φ ; тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис дає можливість визначити E^* (рис. 12):

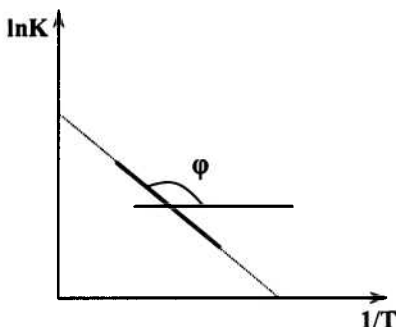


Рис. 12. Визначення енергії активації графічним методом

$$\operatorname{tg} \varphi = -B = -\frac{E^*}{R}; \quad E^* = -R \cdot \operatorname{tg} \varphi. \quad (6.72)$$

При використанні десяткових логарифмів енергія записується у вигляді $E^* = -2,3R \operatorname{tg} \psi$ ($\operatorname{tg} \varphi = 2,3 \operatorname{tg} \psi$; ψ – кут нахилу, еквівалентний куту φ , але у системі координат $\lg K - 1/T$).

Експериментальні дані показують, що енергія активації, як правило, значно менша, ніж енергія розриву хімічних зв'язків при даній реакції, тобто менша енергії дисоціації E_d реагуючих молекул. Це пов'язано з тим, що витрати енергії на розрив старих зв'язків супроводжуються виділенням енергії при утворенні нових у продуктах реакції. Іншими словами, можна розглядати енергетичні перетворення як часткову компенсацію енергетичних витрат. Для кількісної оцінки цього явища використовують величину

$$\chi = \frac{E_d - E^*}{E_d}, \quad (6.73)$$

яка отримала назву *ступеня компенсації*.

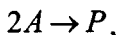
Якщо має місце повний розрив старих зв'язків без компенсації енерговитрат за рахунок утворення нових, енергія E^* збігається з енергією E_d . У цьому випадку параметр $\chi = 0$. Зниження енергії активації відповідає зростанню частки компенсації і при $E = 0$ параметр $\chi = 1$. Іншими словами, має місце повна компенсація. Для некаталітичних реакцій зі стабільними молекулами ступінь компенсації не перевищує 70 %.

6.8. Елементи теорії активних зіткнень. Стеричний фактор

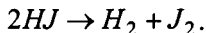
Теорія активних зіткнень базується на основних положеннях молекулярно-кінетичної теорії у припущенні, що існує енергетичний бар'єр, який необхідно подолати в ході хімічної реакції. Ця теорія дозволяє:

- розрахувати кількість активних зіткнень $Z_{\text{АКТ}}$;
- розрахувати швидкість хімічної реакції за відомими значеннями $Z_{\text{АКТ}}$;
- розкрити характер температурної залежності швидкості хімічної реакції;
- розкрити фізичний зміст коефіцієнтів (констант) у рівнянні Арреніуса.

Практичну реалізацію цих положень покажемо на прикладі хімічної газової реакції типу



до якої можна віднести, наприклад, реакцію розкладання йодиду водню



Охарактеризуємо концентрацію параметром « n » – кількістю конкретних молекул в одиниці об'єму суміші, а швидкість реакції – кількістю молекул, які утворилися або прореагували в одиниці об'єму за одиницю часу.

З молекулярно-кінетичної теорії відомо, що загальна кількість зіткнень всіх молекул в одиниці об'єму за одиницю часу визначається за формулою:

$$Z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \cdot d^2 \cdot n^2 \cdot u, \quad (6.74)$$

де d – ефективний діаметр молекул; n – їх концентрація; u – середня арифметична швидкість молекул.

Відповідно до закону Больцмана, кількість активних зіткнень пов'язана із загальною кількістю зіткнень Z (6.74) співвідношенням:

$$Z_{\text{АКТ}} = Z \cdot e^{-\frac{E_u}{RT}}, \quad (6.75)$$

у якому параметр $E_u > E^*$ (E^* – енергія активації з рівняння Арреніуса).

Враховуючи те, що у кожному активному зіткненні витрачається дві молекули, швидкість реакції визначається співвідношенням $v = 2Z_{\text{АКТ}}$ або, за умовою (6.75)

$$v = 2Z \cdot e^{-\frac{E_u}{RT}}. \quad (6.76)$$

Враховуючи вираз для Z (6.74), а також молекулярно-кінетичне визначення n , остаточно маємо:

$$v = 4d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \cdot e^{-\frac{E_u}{RT}} \cdot n^2, \quad (6.77)$$

або у скороченому вигляді:

$$v = k \cdot n^2, \quad (6.78)$$

де

$$k = 4d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \cdot e^{-\frac{E_u}{RT}}. \quad (6.79)$$

В останньому виразі параметр k має фізичний зміст константи швидкості хімічної реакції, оскільки при $n = 1$ отримаємо $k = v$; це впливає з рівняння (6.77).

Поєднуючи (6.77) та (6.76), можна навести вираз для константи K :

$$K = \frac{2Z}{n^2} \cdot e^{-\frac{E_u}{RT}} \quad (6.80)$$

Порівнюючи (6.80) та (6.65), далі можна сформулювати фізичний зміст константи K_0 з (6.65): передекспоненційний множник – це фізична величина, яка пропорційна загальній кількості зіткнень в одиниці об'єму за одиницю часу. У випадку одиничної концентрації ($n = 1$) параметр K_0 відрізняється від Z тільки множником 2. Можна показати, що для бімолекулярних реакцій типу $A + B \rightarrow P$ цей множник дорівнює одиниці. Для таких реакцій рівняння Арреніуса часто записують так:

$$K = Z \cdot e^{-\frac{E_u}{RT}}, \quad (6.81)$$

де Z – кількість зіткнень молекул в одиниці об'єму за одиницю часу.

І останнє. Параметр E_u , який був використаний при розгляданні елементів теорії активних зіткнень, називають *істинною енергією активації*, на відміну від експериментальної, або *ефективної*, яка визначається рівнянням Ареніуса у записі (6.65).

Як бачимо, істинна та ефективна енергії активації не повністю відповідають одна другій. Це можна записати на підставі аналітичних перетворень:

$$E^* = E_u + \frac{RT}{2}. \quad (6.81)$$

З останньої формули видно, що обидві енергії відрізняються на величину середньої енергії теплового руху молекул. Оскільки величина E^* стала, то можна припустити, що $E^* \gg RT/2$. У цьому випадку зміна температури практично не впливає на зміну E^* і з високим ступенем наближення, не роблячи при цьому великої похибки, в усіх практичних та теоретичних розрахунках параметри E^* і E_u вважаються однаковими: $E^* \approx E_u$.

Користуючись теорією активних зіткнень, можна розрахувати і чисельні значення швидкості реакції. Відповідність теорії та експерименту спостерігається у простих реакціях, наприклад в газових реакціях розкладання йодиду водню та для реакції його синтезу.

Однак у більшості випадків фіксуються суттєві розбіжності експериментальних та розрахункових даних. Їх можна довести, якщо припустити, що при зіткненні «активних» молекул взаємодіють тільки ті молекули, які певним чином орієнтовані. Іншими словами, із загальної кількості зіткнень $Z_{\text{акт}}$, розрахованої з використанням теоретичних положень, дійсно ефективною можна вважати тільки певну їх частину. Оскільки ці процеси підпорядковуються статистичним закономірностям, вираз для константи швидкості реакції можна записати так:

$$K = p \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_u}{RT}}, \quad (6.83)$$

де p – так званий *стеричний фактор*, або фактор імовірності.

Вважають, що $p \neq 1$ тільки тому, що для здійснення реакції характерна залежність імовірності реакції від часу взаємодії молекул при зіткненні. Якщо цей час малий, молекули взагалі не встигають прореагувати.

Поняття стеричного фактора не завжди відповідає дослідним даним. Теоретично неможливо розрахувати величину p , якщо в досліді вона більша за одиницю: $p > 1$. Також важко описати реакції, для яких значення p незначне, приблизно 10^{-8} . Усі ці невідповідності обумовлені обмеженістю теорії активних зіткнень, в основу якої покладена модель ідеального газу – молекули взаємодіють між собою за законами пружного удару куль.

Контрольні запитання до теми 6

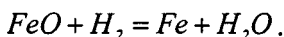
1. Дайте визначення поняття швидкості, константи швидкості, молекулярності, порядку хімічної реакції.
2. Сформулюйте закон діючих мас визначення швидкості хімічної реакції.
3. Що називають часом напівреакції, кінетичним рівнянням хімічної реакції?
4. Наведіть кінетичні рівняння хімічних реакцій першого, другого, третього та нульового порядків. У чому полягає їх практичне застосування?
5. Які ви знаєте диференціальні та інтегральні методи визначення порядку хімічної реакції? Дайте характеристику цим методам.
6. Які реакції називають простими і які складними? Які типи складних реакцій вам відомі?
7. Як залежить швидкість хімічної реакції від температури?
8. Наведіть термодинамічне виведення рівняння Арреніуса. В чому полягає його практичне застосування?
9. У чому полягає фізична сутність енергії активації хімічної реакції?
10. Як можна розрахувати енергію активації хімічної реакції аналітичними та графічними методами?
11. Сформулюйте основні положення теорії активних зіткнень. Що називають стеричним фактором? Чим обумовлюється його виникнення?

ТЕМА 7. КАТАЛІЗ

7.1. Основні положення теорії каталізу

Реакції, які проходять за участю речовин-каталізаторів, що не входять до складу кінцевих продуктів реакції, називають *каталітичними*. Речовини-каталізатори взаємодіють з реагентами даної реакції, створюють з ними ті чи інші проміжні речовини, входять до складу активного комплексу, а після закінчення реакції виділяються у початковому вигляді. Розрізняють *позитивний каталіз* (забезпечує прискорення хімічної реакції), та *негативний каталіз* (забезпечує гальмування хімічної реакції, або *інгібування*).

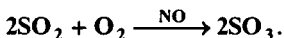
Якщо каталізатором є один з реагентів хімічної реакції, то такі реакції називають *автокаталітичними*. Типовий приклад автокаталітичної реакції – відновлення оксиду заліза воднем:



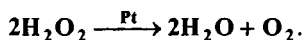
Процес відновлення каталізується залізом, яке є продуктом реакції. Швидкість такої реакції у часі змінюється та проходить через максимум (залежність $v = f(\tau)$ має екстремум). Це пов'язано з одночасним зниженням концентрації початкових речовин та зростанням концентрації каталізатора.

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

Гомогенний каталіз – це такий вид каталітичних реакцій, у яких каталізатор та всі учасники каталітичної реакції складають одну фазу. Приклад – реакція окислення діоксиду сірки киснем за наявності оксиду азоту (каталізатору):



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



Ферментативний каталіз. Цей вид каталітичних реакцій ще називають мікрогетерогенним каталізмом. 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. Наприклад, використання конкретних каталізаторів дозволяє в ході реакції розкладання етилового спирту отримати сім різних продуктів. Платина, як правило, використовується як каталізатор загальної дії.

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 ін.) та від наявності сторонніх речовин.

Речовини, які посилюють дію каталізатора, називаються **про-моторами**. Наприклад, реакція синтезу аміаку на металевому каталізаторі може прискорюватися діоксидом 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.

Каталізатори не змінюють термодинамічну рівновагу системи. Константа рівноваги $K_c = \frac{K_1}{K_2}$ залишається сталою. Тому зміна константи K_1 швидкості прямого процесу супроводжується пропорційною зміною константи K_2 швидкості зворотного процесу.

7.2. Специфіка дії каталізаторів

Різні проміжні сполуки, які утворюються в процесі каталітичних реакцій при взаємодії початкових речовин з каталізатором, підвищують ступінь компенсації та знижують енергію активації за рахунок енергії взаємодії реагентів з каталізатором. Слід відзначити, що механізм реакції за наявності каталізатора також змінюється і може бути досить складним.

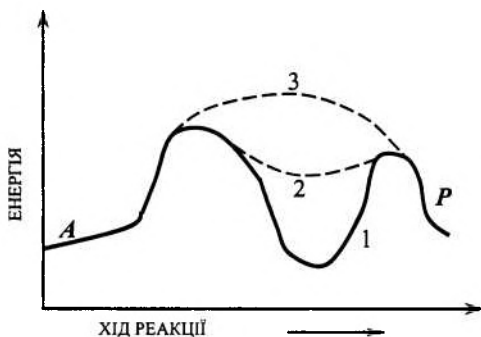


Рис. 13 – Енергетичні перетворення в ході каталітичної реакції:
A – початкові речовини, P – продукти реакції

Компенсація енергії, необхідної для розриву хімічних зв'язків в молекулах реагента може здійснюватися за двома механізмами: стадійним або злитим. Схематично можливі механізми наведені на рис. 13. Стадійний механізм (крива 1) характеризується послідовністю проходження окремих стадій: на кожній стадії утворюються проміжні продукти – сполуки однієї чи декіль-

кох вихідних речовин з каталізатором. Енергетична крива під час реакції має декілька максимумів, які відповідають активним комплексам, а також декілька мінімумів, які відповідають проміжним речовинам (у конкретному прикладі – два максимуми та один мінімум).

Злитий механізм (крива 3, рис.13) характеризується поєднанням стадій каталітичного процесу. Активний комплекс містить каталізатор та всі реагуючі речовини; на енергетичній кривій відзначається тільки один максимум.

Можливим є також третій механізм – так звана проміжстадійна компенсація другого виду (крива 2, рис. 13). При реалізації цього механізму зростає ступінь компенсації та зниження енергії активації однієї із стадій, що обумовлено використанням енергії попередніх.

Ступінь компенсації χ в каталітичних реакціях вищий, ніж у некаталітичних. Він може досягати 85...90 %. Більш високі значення χ та більш низькі значення енергії активації досягаються при злитому механізмі каталізації. Однак при цьому ентропія активного комплексу, а відповідно, і передекспоненційний множник мають більш низькі значення, ніж при реалізації стадійного механізму.

Відзначимо також, що при стадійному механізмі значення енергії активації та ентропії вищі порівняно з тими ж параметрами при злитому механізмі. При цьому підвищення температури

супроводжується зменшенням енергетичного члена $e^{-\frac{E^*}{RT}}$, а ен-

тропійний член $e^{-\frac{\Delta S}{RT}}$ при цьому не змінюється. Тому кажуть, що підвищення температури знижує роль енергетичного фактора і більш вигідним стає стадійний механізм каталізу. При низьких температурах навпаки: більш високі швидкості реакції забезпечують злитий механізм каталізу.

7.3. Гомогенний каталіз

До каталітичних реакцій цього типу відносять реакції, що проходять у газовій фазі та у розчинах. Типові приклади:

– реакція окислення діоксиду сірки киснем, каталізатор – оксид азоту;

– реакція омилення ефірів та інверсія цукру;

– деякі реакції розкладання та полімеризації.

Основним положенням теорії гомогенного каталізу є уявлення про створення проміжних нестійких сполук каталізатора з реагуючими речовинами та наступний розпад цих сполук і регенерація каталізатора. У загальному випадку такі реакції



за участю каталізатора **K** можна показати за допомогою схеми:



де K_1 та K_2 – відповідно константи швидкості утворення проміжної сполуки та її розпаду; K_3 – константа швидкості утворення продуктів реакції.

Можливі також утворення інших проміжних продуктів (AK, BK, ABK та ін.), а також безпосереднє включення каталізатора до складу активного комплексу.

Проміжні сполуки іноді знаходяться у стані рівноваги з вихідними речовинами (так звані *речовини Арреніуса*), тобто $v_1 = v_2$. Враховуючи це, можна записати співвідношення:

$$K_1 \cdot C_A \cdot (C_K - C_{AK}) = K_2 \cdot C_{AK}, \quad (7.4)$$

звідки легко визначити параметр C_{AK} (C_{AK} – аналітична концентрація каталізатора):

$$C_{AK} = \frac{K_1 \cdot C_A \cdot C_K}{K_2 + K_1 \cdot C_A}. \quad (7.5)$$

У свою чергу, рівняння (7.5) дозволяє записати вираз для швидкості реакції. При цьому слід мати на увазі, що продукти останньої стадії одночасно є продуктами реакції і сумарна швидкість даної реакції дорівнює швидкості останньої стадії:

$$v = K_3 \cdot C_{AK} \cdot C_B = \frac{K_1 \cdot K_3 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_K}{K_2 + K_1 \cdot C_A} \quad (7.6)$$

Останній вираз показує суттєву залежність швидкості реакції від співвідношення параметрів K_1 , K_2 та C_A . При цьому можливі два граничних випадки, коли у знаменнику одна із складових настільки мала порівняно з другою, що нею можна знахтувати. Так наприклад, якщо $K_1 \cdot C_A \ll K_2$, то

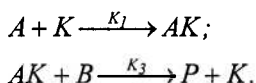
$$v = \frac{K_1 \cdot K_3}{K_2} C_A \cdot C_B \cdot C_K. \quad (7.7)$$

Якщо $K_1 \cdot C_A \gg K_2$, то

$$v = K_3 \cdot C_B \cdot C_K. \quad (7.8)$$

В обох випадках швидкість реакції прямо пропорційна концентрації каталізатора. Порядок реакції за різними речовинами різний та приймає значення, які дорівнюють або 1, або 2. Поза відзначених вище граничних переходів порядок реакції перебуває у межах від 1 до 2 ($1 < n < 2$).

Якщо проміжні речовини не знаходяться у рівновазі з вихідними речовинами, то такі речовини мають назву *речовин Вант-Гоффа*. У цьому випадку при аналізі реакцій можна застосувати метод стаціонарних концентрацій. Він передбачає, що концентрація проміжної речовини не змінюється у часі. Нехтуючи швидкістю зворотного процесу (7.2), можна записати для реакції типу $A + B \rightarrow P$ наступне:



Видно, що $C_{AK} = \text{const}$ у випадку, якщо в ході реакції постійно виконується умова $v_1 = v_3$. Враховуючи це, маємо:

$$\begin{aligned} K_1 \cdot C_A \cdot (C_K - C_{AK}) &= K_3 \cdot C_{AK} \cdot C_B, \\ C_{AK} &= \frac{K_1 \cdot C_A \cdot C_K}{K_1 \cdot C_A + K_3 \cdot C_B}, \\ v &= K_3 \cdot C_{AK} \cdot C_B = \frac{K_1 \cdot K_3 \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_K}{K_1 \cdot C_A + K_3 \cdot C_B}. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Можливі два граничних випадки. Якщо $K_1 \cdot C_A \ll K_3 \cdot C_B$, то

$$V = K_1 \cdot C_A \cdot C_K \quad (7.10)$$

Якщо $K_1 \cdot C_A \gg K_3 \cdot C_B$, то

$$v = K_3 \cdot C_B \cdot C_K \quad (7.11)$$

Швидкість реакції, як і раніше, прямо пропорційна концентрації каталізатора, а реакції в граничних випадках є реакціями першого порядку: у першому випадку по речовині A , у другому – по речовині B .

7.4. Гетерогенний каталіз

Цей тип каталітичних реакцій широко використовується у промисловості, наприклад, для синтезу аміаку, у виробництві сірчаної кислоти, метилового спирту, тощо.

Для гетерогенного каталізу характерними є кілька стадій, найбільш важливими з яких є:

- дифузія початкових речовин до поверхні каталізатора та їх адсорбція на цій поверхні;
- десорбція продуктів реакції;
- відведення продуктів реакції від поверхні каталізатора у глибину відповідної фази за рахунок дифузії.

Швидкість каталітичної реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії, як правило, дифузією чи адсорбцією. Зміна умов проходження реакції (температура, тиск та ін.) може змінити контролюючу стадію.

Енергетична схема проходження гетерогенної реакції за наявності стадій дифузії і десорбції наведена на рис.14. Енергія початкових речовин E_1 після їх адсорбції на поверхні каталізатора стає рівною E_2 . Потім починається хімічна взаємодія, подолання енергетичного бар'єра та створення продуктів з енергією E_3 ; ці продукти також знаходяться в адсорбованому стані. Їх десорбція приводить до зміни їх енергії до E_4 .

Із рис. 14 видно, що стадії адсорбції та десорбції мають свої власні енергетичні бар'єри. Пунктирна лінія відповідає реакції без каталізатора. Окрім того, з енергетичної схеми видно, що на-

Віть якщо енергія активації є найбільш загальмованою стадією і її енергія $E_{\text{ісг}}$ менша за енергію активації E^* без каталізатора, все одно можна відзначити факт прискорення хімічної реакції.

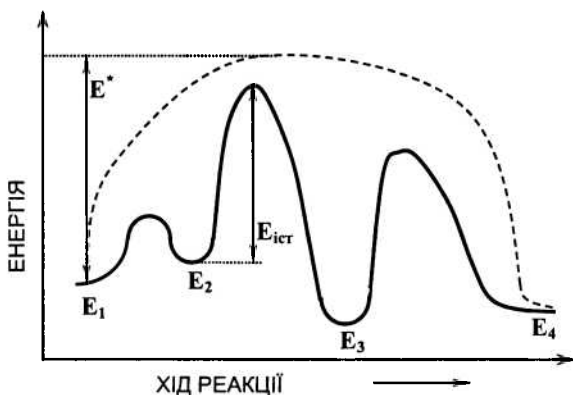


Рис. 14. Стадії гетерокаталітичної реакції

Активність каталізаторів залежить від їх розмірів та стану поверхні. Тому важливим моментом є приготування каталізатора.

На практиці часто використовують так звані *адсорбційні каталізатори*, які готують шляхом нанесення його на спеціальний носій з неактивного матеріалу. Цим матеріалом може бути вугілля, азбест, силікагель, фарфор та ін. Отримані таким способом каталізатори суттєво економлять дорогі матеріали, мають підвищену стійкість проти температури та каталітичної отрути.

7.5. Адсорбція та її роль у гетерогенному каталізі

У більшості випадків для каталітичних реакцій суттєве значення має адсорбція, яка забезпечує підвищення концентрації речовини на поверхні розподілу фаз порівняно з концентрацією тієї ж речовини в об'ємі даної фази.

В аналітичних дослідженнях гетерокаталітичних реакцій та при узагальненні й аналізі експериментальних даних часто корис-

туються теорією адсорбції Ленгмюра. Основними положеннями цієї теорії є:

1. На поверхні адсорбенту (поглинаючої речовини) є обмежена кількість центрів адсорбції – ділянок поверхні, на яких і відбувається адсорбція.

2. На кожному адсорбційному центрі може адсорбуватись тільки одна молекула адсорбату – речовини, що адсорбується.

3. Усі адсорбційні центри однакові.

4. Адсорбовані молекули не впливають одна на одну.

5. Адсорбовані молекули знаходяться у стані динамічної рівноваги з молекулами адсорбату, який знаходиться у середовищі, з якого і відбувається поглинання.

Адсорбція характеризується *ступенем заповнення* ϑ , який визначається відношенням кількості заповнених центрів до загальної кількості центрів на даній поверхні. Позначимо через C концентрацію газу та запишемо вирази для швидкостей адсорбції $v_{\text{АДС}}$ та десорбції $v_{\text{ДЕС}}$ у вигляді

$$v_{\text{АДС}} = K_1 \cdot C \cdot (1 - \vartheta)$$

$$v_{\text{ДЕС}} = K_2 \cdot \vartheta$$

де K_1 та K_2 – коефіцієнти пропорційності. За умови рівноваги $v_{\text{АДС}} = v_{\text{ДЕС}}$ і тоді маємо:

$$K_1 \cdot C \cdot (1 - \vartheta) = K_2 \cdot \vartheta;$$

$$\vartheta = \frac{K_1 \cdot C}{K_2 + K_1 \cdot C} \quad (7.12)$$

Поділимо чисельник та знаменник на K_2 та використаємо нову величину $b = K_1/K_2$ (b – константа рівноваги адсорбції або *адсорбційний коефіцієнт*). Тоді у скороченому вигляді рівняння (7.12) матиме такий вигляд:

$$\vartheta = \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (7.13)$$

яке отримало назву *рівняння ізотерми Ленгмюра*.

Для реакції типу $A \rightarrow P$ вираз для швидкості реакції записується у вигляді

$$v = \frac{K \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C}, \quad (7.14)$$

і коли $bC \ll 1$, отримаємо, що $v \approx K \cdot b \cdot C$. Уявний порядок реакції дорівнює одиниці: $n = 1$. Якщо $bC \gg 1$, то $v \approx K$, а порядок реакції дорівнює нулю: $n = 0$.

Для реакцій типу $A + B \rightarrow P$ за участю каталізатора маємо:

$$\vartheta_A = \frac{b_A C_A}{1 + b_A C_A + b_B C_B}; \quad \vartheta_B = \frac{b_B C_B}{1 + b_A C_A + b_B C_B}; \quad (7.15)$$

і оскільки $v = K \vartheta_A \vartheta_B$, остаточно маємо:

$$v = \frac{K \cdot b_A \cdot b_B \cdot C_A \cdot C_B}{(1 + b_A C_A + b_B C_B)^2}. \quad (7.16)$$

Отже, при малих концентраціях v пропорційна $C_A \cdot C_B$. Уявний порядок реакції дорівнює 2.

Якщо один з газів адсорбується добре, а другий – погано, то у знаменнику виразу (7.16) залишається лише один член, який відповідає газу, що добре адсорбується, наприклад, $(b_A C_A)^2$.

Тоді

$$v = \frac{K \cdot b_B \cdot C_B}{b_A \cdot C_A}, \quad (7.17)$$

з якого видно, що швидкість реакції зворотно пропорційна параметрам газу, що адсорбується добре. За таких умов уявний порядок реакції по речовині A дорівнює -1 . Такі випадки зустрічаються на практиці. Наприклад, швидкість взаємодії оксиду вуглецю з киснем, яка відбувається на платинованому електроді, зменшується із зростанням концентрації оксиду вуглецю. Молекули CO витісняють молекули O_2 , що супроводжується зниженням концентрації адсорбованого кисню.

Рівняння Ленгмюра та зроблені на його підставі припущення не завжди збігаються з дослідом. Існують інші теорії, більш точні рівняння ізотерм, які враховують можливість неоднорідності ад-

сорбційних центрів, взаємодію адсорбованих молекул, порувату структуру поверхні адсорбенту та інші фактори.

Контрольні запитання до теми 7

1. Чим відрізняється гомогенний каталіз від гетерогенного? Що називають ферментативним каталізмом?
2. Що називають каталізатором і чим він відрізняється від ініціатора реакції?
3. У чому полягають особливості каталітичних реакцій?
4. Яка роль адсорбції у гетерогенному каталізі?

Контрольні запитання до модуля 1

1. Назвіть всі теми першого модуля.
2. Сформулюйте перший та другий закони термодинаміки. Наведіть математичні вирази цих законів.
3. Наведіть приклади практичного застосування першого закону термодинаміки до розрахунку теплоти та роботи процесів, а також теплових ефектів хімічних реакцій.
4. Як розраховують теплові ефекти хімічних реакцій за стандартних умов з використанням стандартних теплот згорання та утворення речовин?
5. Наведіть рівняння Кірхгофа в диференціальній формі. Дайте його аналіз. У чому полягає практичне застосування рівнянь Кірхгофа?
6. У чому полягає практичне застосування другого закону термодинаміки щодо розрахунків характеристичних функцій та термодинамічних потенціалів?
7. За допомогою яких рівнянь проводяться розрахунки хімічних рівноваг в гомогенних та гетерогенних системах?
8. Сформулюйте основний закон фазової рівноваги. У чому полягає його застосування до аналізу діаграм стану систем? Наведіть приклади.
9. Як за допомогою рівняння Клапейрона–Клаузіуса описують рівноваги в однокомпонентних системах? Наведіть приклади процесів випаровування та плавлення.

10. Що вивчає хімічна кінетика? Дайте визначення основних понять.
11. Наведіть кінетичні рівняння реакцій нульового, першого, другого та третього порядків в диференціальній та інтегральній формах.
12. У чому полягає практичне застосування кінетичних рівнянь хімічних реакцій різних порядків?
13. Які ви знаєте методи визначення порядку хімічних реакцій?
14. Як впливає температура на константу швидкості хімічної реакції? Наведіть рівняння Арреніуса в диференціальній та інтегральній формах і дайте його аналіз.
15. Які особливості гомогенного та гетерогенного каталізу?

Приклади розв'язання задач (модуль 1)

Задача 1. Для хлорбензолу C_6H_5Cl при $T = 283$ К експериментально минулому знайдені значення щільності $\rho = 1,118 \cdot 10^3$ кг/м³, показника заломлення $n = 1,5248$ і відносної діелектричної проникності $\varepsilon = 12,00$. Визначити молярну поляризацію, молярну рефракцію і радіус молекули хлорбензолу. Порівняти значення молярної рефракції з її значенням, обчисленим за правилом адитивності.

Розв'язок. Молярну поляризацію обчислюють за рівнянням:

$$P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{12 - 1}{12 + 2} \cdot \frac{112,563}{1,118 \cdot 10^3} = 79,108 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Експериментальну молярну рефракцію обчислюють за формулою:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1,5248^2 - 1}{1,5248^2 + 2} \cdot \frac{112,563}{1,118 \cdot 10^3} = 30,845 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Електронну поляризованість визначають з рівняння

$$\alpha_{el} = \frac{3R_m}{4 \cdot \pi \cdot N_A} = \frac{3 \cdot 30,845 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}} = 1,223 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3.$$

Радіус молекули розраховують за формулою:

$$r = \sqrt[3]{\alpha_{el}} = \sqrt[3]{1,223 \cdot 10^{-29}} = 2,304 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

Визначають теоретичну молярну рефракцію за правилом адитивності (за атомними рефракціями та інкрементах зв'язків):

$$R_{C_6H_5Cl} = 6R_C + 5R_H + R_{Cl} + 3R_{п.з.} =$$

$$(6 \cdot 2,418 + 5 \cdot 1,1 + 5,967 + 3 \cdot 1,733) \cdot 10^{-3} = 30,174 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

Одержані величини збігаються з різницею всього 2,2 %.

Задача 2. За відомими значеннями показників заломлення n_1 і n_2 хлороформу і хлорбензолу при 293 К, густини чистих рідин ρ_1 і ρ_2 , показника заломлення n і густини ρ розчину визначити концентрацію хлороформу в розчині.

Речовина	CHCl_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Розчин
n	1,4457	1,5248	1,4930
$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	1,486	1,110	1,260

Розв'язок. Позначимо масову концентрацію хлороформу через x %. Тоді концентрація хлорбензолу визначиться як $(100 - x)$ %. Підставляємо чисельні значення в рівняння:

$$g \cdot r = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{g_1}{\rho_1} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{g_2}{\rho_2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{g}{\rho},$$

де r – питома рефракція розчину; $\text{м}^3/\text{кг}$, n – показник заломлення розчину; g – кількість розчину; ρ – густина розчину; індекси 1 і 2 відносяться до хлороформу і хлорбензолу відповідно.

Одержуємо:

$$g \cdot r = \frac{1,4930^2 - 1}{1,4930^2 + 2} \cdot \frac{100}{1260} = \frac{1,4457^2 - 1}{1,4457^2 + 2} \cdot \frac{x}{1488} + \frac{1,5248^2 - 1}{1,5248^2 + 2} \cdot \frac{100 - x}{1110}.$$

Розв'язуючи останнє рівняння відносно x , отримуємо $x = 46,8$. Отже, концентрація хлороформу дорівнює 46,8 %, а хлорбензолу 53,2 %.

Задача 3. Повітря з початковою температурою 20 °С і тиском 0,1 МПа стискується компресором до 2,5 МПа. Визначити витрату енергії на стиснення і тепловідведення від компресора, якщо процес ізотермічний.

Розв'язок. Ізотермічний процес проходить при постійній температурі: $T = \text{const}$. Робота ізотермічного процесу визначається виразом:

$$W = RT \ln \frac{P_1}{P_2},$$

або, після підстановки числових даних:

$$W = 8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{0,1 \cdot 10^6}{2,5 \cdot 10^6} = -7,87 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Для ізотермічного процесу $\delta Q_T = \delta W$, таким чином, маємо:

$$Q = W = -7,83 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

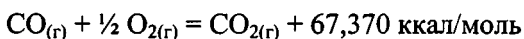
Задача 4. Чому дорівнює робота ізотермічного розширення одного моля ідеального газу (при $T = 273 \text{ К}$) від 2,24 л до 22,4 л?

Розв'язок. Роботу розширення знаходимо за формулою:

$$W_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 8,315 \cdot 273 \cdot \ln 10 = 5230 \text{ Дж/моль.}$$

Задача 5. Теплота згорання окису вуглецю CO у калориметрі при постійному об'ємі дорівнює $-67,370 \text{ ккал/моль}$. Обчислити теплоту згорання в калориметрі при постійному тиску, якщо газу ідеальні.

Розв'язок. Термодинамічне рівняння згорання окису вуглецю має вигляд:



На основі рівняння ідеального газу ($p = nRT$), робота, яка виконується при постійному атмосферному тиску в калориметрі визначиться як

$W_p = (n_2 - n_1)RT$, де n_2 – кількість молів газоподібних продуктів згорання; n_1 – кількість молів газоподібних продуктів вихідних речовин.

Тоді,

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + (n_2 - n_1)RT = -67,370 \cdot 4,19 + (-0,5) \cdot 8,315 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = \\ &= -283,518 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Задача 6. Знайти зміну внутрішньої енергії при випаровуванні 20 г етилового спирту при температурі його кипіння. Питомою теплотою пароутворення спирту при цій температурі дорівнює $858,95 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$, а питомий об'єм пари при температурі кипіння дорівнює $607 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$. Об'ємом рідини знехтувати.

Розв'язок. Для вирішення задачі використовуємо перший закон термодинаміки у вигляді:

$$\Delta U = Q - W.$$

Якщо спирт кипить, то тиск його пари дорівнює атмосферному тиску ($p = 101325 \text{ Па}$). Роботу розширення визначимо так:

$$W = p(V_n - V_p) = 101325 \cdot 0,607 = 61,504 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг.}$$

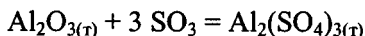
$$\Delta U = (858,95 - 61,504) \cdot 10^3 = 797,446 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг.}$$

Враховуємо масу спирту ($20 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$) і остаточно рівність одержуємо:

$$\Delta U = 20 \cdot 10^{-3} \cdot 797,446 \cdot 10^3 = 15949 \text{ Дж} \approx 16 \text{ кДж.}$$

ΔU – величина додатна, отже, при випаровуванні відбувається збільшення внутрішньої енергії системи.

Задача 7. Визначити тепловий ефект реакції при стандартних умовах



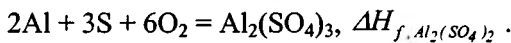
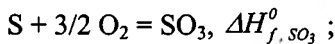
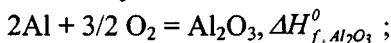
Стандартні теплоти утворення речовин, які беруть участь в реакції (Дж/моль):

$$\Delta H_{f, \text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -1675 \cdot 10^3$$

$$\Delta H_{f, \text{SO}_3}^0 = -395,2 \cdot 10^3$$

$$\Delta H_{f, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0 = -3434 \cdot 10^3$$

Розв'язок. Для визначення ΔH_{X} скористаємося висновком із закону Гесса. Реакції утворення сполук, що беруть участь в реакції, запишемо у виді:

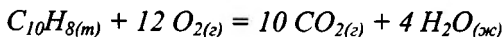


$$\text{Тоді } \Delta H_{\text{X}}^0 = \Delta H_{f, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0 - (\Delta H_{f, \text{Al}_2\text{O}_3}^0 + 3 \cdot \Delta H_{f, \text{SO}_3}^0) ;$$

$$\Delta H_{\text{X}}^0 = (-3434,0 + 1675,0 + 3 \cdot 395,2) \cdot 10^3 = -573,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Задача 8. На яку величину при $T = 298 \text{ K}$ відрізняється тепловий ефект згорання нафталіну при постійному тиску Q_P від теплового ефекту цієї ж реакції при постійному об'ємі Q_V ?

Розв'язок. Рівняння реакції згорання нафталіну має вигляд:



Відомо, що

$$Q_P - Q_V = \Delta H - \Delta U = \Delta nRT,$$

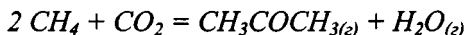
де Δn – кількість молів продуктів реакції мінус кількість молів початкових речовин у газоподібному стані:

$$\Delta n = 10 - 12 = -2.$$

Тоді маємо:

$$Q_P - Q_V = (-2) \cdot 8,315 \cdot 298 = -4955,7 \text{ Дж/моль}.$$

Задача 9. Визначити тепловий ефект реакції утворення газоподібного ацетону з метану і двоокису вуглецю за реакцією:



при стандартному тиску за даними наведеної таблиці. Залежність теплоємності вихідних речовин і продуктів реакції від температури виражені рівняннями:

$$C_p = a + bT + cT^2; \quad C_p = a + bT + c'/T^2$$

Речовина	$\Delta H_f^0 \cdot 10^{-6}$ Дж/кмоль	$a \cdot 10^{-3}$ Дж/ (моль·К)	b Дж/ (моль·К)	$c' \cdot 10^{-8}$ Дж/ (моль·К)	$c \cdot 10^3$ Дж/ (моль·К)
H ₂ O (г)	-242,000	30,146	11,305	—	—
CH ₃ COCH ₃ (г)	-216,796	22,489	201,926	—	-63,576
CO ₂	-393,796	44,173	9,044	-8,541	—
CH ₄	-74,901	17,484	60,502	—	-1,118

Розв'язок. Залежність теплового ефекту реакції від температури визначається рівнянням Кірхгофа:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot (T^3 - 298^3) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

Запишемо температурні залежності теплоємностей для всіх речовин, що беруть участь у реакції:

$$C_{p,H_2O} = 30,146 \cdot 10^3 + 11,05 \cdot T;$$

$$C_{p,CH_3COCH_3} = 22,489 \cdot 10^3 + 201,926 \cdot T - 63,576 \cdot 10^{-3} \cdot T^2;$$

$$C_{p,CO_2} = 44,173 \cdot 10^3 + 9,044 \cdot T - \frac{8,541 \cdot 10^8}{T^2};$$

$$C_{p,CH_4} = 17,484 \cdot 10^3 + 60,502 \cdot T - 1,118 \cdot 10^3 \cdot T^2.$$

Запишемо вирази для Δa , Δb і Δc :

$$\Delta a = \Sigma a_{кин} - \Sigma a_{поч};$$

$$\frac{\Delta b}{2} = \frac{1}{2} (\Sigma b_{кин} - \Sigma b_{поч});$$

$$\frac{\Delta c}{3} = \frac{1}{3} (\Sigma c_{кин} - \Sigma c_{поч});$$

$$\Delta c' = \Sigma c'_{кин} - \Sigma c'_{поч}.$$

Після підстановки відповідних чисельних значень коефіцієнтів за умовами задачі одержуємо:

$$\Delta a = [(30,146 + 22,489) - (44,173 + 2 \cdot 17,484)] \cdot 10^3 = 26,512 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta b/2 = 1/2[(11,305 + 201,926) - (9,044 + 2 \cdot 60,502)] = 41,591 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta c/3 = 1/3(-63,576 + 2 \cdot 1,118) \cdot 10^{-3} = -20,446 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta c' = -(-8,541) \cdot 10^8 = 8,541 \cdot 10^8 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}.$$

Визначаємо тепловий ефект реакції при 298 К, використовуючи висновок із закону Гесса:

$$\Delta H_{298}^0 = \Sigma \Delta H_{f,кин}^0 - \Sigma \Delta H_{f,поч}^0;$$

$$\Delta H_{298}^0 = (\Delta H_{f,H_2O}^0 + \Delta H_{f,CH_3COCH_3}^0) - (\Delta H_{f,CO_2}^0 + 2 \cdot \Delta H_{f,CH_4}^0);$$

$$\Delta H_{298}^0 = [(-242,0 - 216,796) - (-393,796 - 2 \cdot 74,901)] \cdot 10^6 = 84,802 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}.$$

Для теплового ефекту реакції ΔH_T для температури 500 К одержуємо числове рівняння:

$$\Delta H_{500} = \Delta H_{298}^0 + 26,512 \cdot 10^3 \cdot (500 - 298) + 41,591 \cdot (500^2 - 298^2) - 20,446 \cdot 10^{-3} \cdot (500^3 - 298^3) - 8,841 \cdot 10^8 \cdot \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298}\right);$$

$$\Delta H_{500} = 92,176 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль.}$$

Задача 10. Коефіцієнт корисної дії двигуна складає 10 %. На скільки відсотків можна підвищити ККД, якщо температура згорання газів дорівнює 1200 К, а температура вихлопних газів 400 К?

Розв'язок. Величину термічного коефіцієнта корисної дії (максимально можливого) можна розрахувати за формулою:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{1200 - 400}{1200} \cdot 100\% = 66,67\%.$$

Звідси одержуємо, що ККД можна підвищити на величину

$$\Delta\eta = (66,67 - 10) = 56,67\%.$$

Задача 11. Визначити зміну ентропії при переході 2,7 кг води, взятої при $p_1 = 1,013 \cdot 10^5$ Па і $T_1 = 293$ К, у пару при $p_2 = 0,50665 \cdot 10^5$ Па і $T_2 = 373$ К. Прийняти $C_p = C_v = 4,187 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К). Питома теплота випаровування $L_{\text{вип}} = 2260,98 \cdot 10^3$ Дж/кг. Вважати пару води ідеальним газом.

Розв'язок. Зміни властивостей системи не залежать від шляху проходження процесу, а визначаються тільки початковим і кінцевим її станами. Тому оберемо будь-який шлях, що складається з окремих оборотних стадій. Тоді зміна властивості системи в цілому визначатиметься сумою змін властивостей у кожній окремій стадії.

Припустимо, що процес складається з таких оборотних стадій:

1 – нагрівання води при $p_1 = 1,013 \cdot 10^5$ Па від $T_1 = 293$ К до $T_2 = 373$ К;

2 – перетворення води в пару при тому ж тиску і при температурі $T_2 = 373$ К;

3 – ізотермічне розширення пари при $T_2 = 373$ К від тиску p_1 до тиску p_2 .

Загальна зміна ентропії процесу визначиться як сума змін ентропії кожної окремої стадії, тобто $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$. Визначимо кожну зі складових змін ентропії.

Зміна ентропії ΔS_1 при нагріванні води:

$$\Delta S_1 = mC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,7 \cdot 4,187 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{373}{293} = 3,525 \cdot 10^3 \text{ Дж/К.}$$

Зміна ентропії ΔS_2 при перетворенні води в пару:

$$\Delta S_2 = \frac{m \cdot L_{\text{сип}}}{T_2} = \frac{2,7 \cdot 2260,98 \cdot 10^3}{373} = 16,366 \cdot 10^3 \text{ Дж/К.}$$

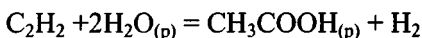
Зміна ентропії ΔS_3 при ізотермічному розширенні:

$$\Delta S_3 = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2,7}{18} \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{1,013 \cdot 10^5}{0,50665 \cdot 10^5} = 0,855 \cdot 10^3 \text{ Дж/К.}$$

Загальна зміна ентропії системи по закінченні всіх розглянутих процесів:

$$\Delta S = 3,525 \cdot 10^3 + 16,366 \cdot 10^3 + 0,855 \cdot 10^3 = 20,756 \cdot 10^3 \text{ Дж/К.}$$

Задача 12. Визначити ΔG^0 за стандартних умов для реакції



скористатися такими даними:

$$\Delta G_{f, \text{H}_2\text{O}}^0 = -237,245 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль,}$$

$$\Delta G_{f, \text{C}_2\text{H}_2}^0 = -209,350 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль,}$$

$$\Delta G_{f, \text{CH}_3\text{COOH}}^0 = 392,741 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль.}$$

Розв'язок. Зміна енергії Гіббса в ході реакції визначається рівнянням:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \Sigma \Delta G_{f, k}^0 - \Sigma \Delta G_{f, n}^0 = [(-392,741) - (209,350 + 2 \cdot 237,245)] \cdot 10^6 = \\ &= -127,251 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль.} \end{aligned}$$

Задача 13. У двох ємностях однакової місткості (по 3 м^3) знаходиться 28 кг азоту і 64 кг кисню. Температура однакова. Знайти зміну ентропії при дифузії в результаті сполучення цих ємностей. Вважати гази ідеальними.

Розв'язок. Знаходимо зміну ентропії при дифузії кожного з газів (ΔS_1 і ΔS_2). Оскільки процес ізотермічний, скористаємося рівнянням для зміни ентропії при ізотермічному процесі:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V}{V_2}; \quad \text{де } V = V_1 + V_2; \quad n = \frac{m}{M}.$$

Підставляємо числові значення:

$$\Delta S = 1 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot \ln 2 + 2 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot \ln 2 = 17,287 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{К}.$$

Задача 14. Визначити максимально можливий термічний ККД для паротурбінної установки, якщо найбільша температура нагрівання пари складає $550 \text{ }^\circ\text{C}$, а мінімальна температура пари, що йде з турбіни, дорівнює $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Розв'язок. Для розрахунку ККД скористаємося рівнянням

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

де $T_1 = 550 + 273 = 823 \text{ К}$, $T_2 = 25 + 273 = 298 \text{ К}$.

Отже

$$\eta = \frac{823 - 298}{823} = 0,6379 \approx 63,8 \text{ \%}.$$

Задача 15. Ідеальна теплова машина, яка працює за оборотним циклом Карно в інтервалі температур $400 \dots 1200 \text{ К}$, за один цикл може виконати роботу $93,02 \text{ кДж}$. Визначити кількість теплоти, що підводиться до машини і віддається нею за один цикл.

Розв'язок. Визначаємо ККД теплової машини:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{1200 - 400}{1200} = 0,667.$$

Знаходимо кількість підведеної до машини теплоти Q_1 з рівняння $\eta = \frac{W}{Q_1}$:

$$Q_1 = \frac{W}{\eta}; \quad Q_1 = \frac{93,02}{0,667} = 139,5 \text{ кДж.}$$

Робота, яку виконує машина за один цикл, визначається за рівнянням $W = Q_1 - Q_2$, звідки $Q_2 = Q_1 - W$. Після підстановки числових значень одержуємо:

$$Q_2 = 139,5 - 93,02 = 46,48 \text{ кДж.}$$

Задача 16. Кисень масою 12 кг охолоджують від 20 °С до -40 °С. Одночасно підвищують тиск від 1 до 60 бар. Чому дорівнює зміна ентропії, якщо молярна ізобарна теплоємність кисню дорівнює 29,2 Дж/(моль·К)?

Розв'язок. Зміну ентропії при зміні стану газу знаходимо за рівнянням:

$$\begin{aligned} \Delta S &= n \cdot \left(R \ln \frac{p_1}{p_2} - C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{12}{32} \cdot 2,303 \cdot \left(\lg \frac{1}{60} - 29,2 \cdot \lg \frac{233}{293} \right) \\ &= -15,28 \text{ Дж / К} \end{aligned}$$

Задача 17. Константа рівноваги реакції $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 1080 К дорівнює одиниці. Вихідна суміш речовин містила 2 молі CO і 3 молі води. Визначити склад рівноважної суміші (у молярних відсотках).

Розв'язок. Константу рівноваги даної хімічної реакції запишемо у вигляді:

$$K = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Нехай до моменту встановлення стану рівноваги утворилося x молів CO_2 . Тоді водню до цього моменту утвориться також x молів. Кількість молів води дорівнюватиме $(3 - x)$, а кількість молів CO - $(2 - x)$:

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{H}_2} = x; \quad n_{\text{CO}} = 2 - x, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 3 - x;$$

Підставляючи ці вираження в рівняння для константи рівноваги, одержуємо:

$$1 = \frac{x^2}{(2-x)(3-x)},$$

звідки $x = 1,2$.

Тобто $n_{CO_2} = n_{H_2} = 1,2$ моль; $n_{CO} = 0,8$ моль; $n_{H_2O} = 1,8$ моль

Оскільки загальна кількість молів дорівнює 5, то процентний склад рівно-важкої суміші буде таким:

$$n_{CO_2} = \frac{1,2 \cdot 100}{5} = 24\%; \quad n_{H_2} = \frac{1,2 \cdot 100}{5} = 24\%;$$

$$n_{CO} = \frac{0,8 \cdot 100}{5} = 16\%; \quad n_{H_2O} = \frac{1,8 \cdot 100}{5} = 36\%.$$

Задача 18. Для реакції $3 Fe_2O_{3(к)} = 2 Fe_3O_{4(к)} + \frac{1}{2} O_{2(г)}$ відомі значення $\Delta H^0_{298} = 223,3$ кДж і $\Delta G = 195,3$ кДж. Розрахуйте константу рівноваги для цієї реакції при: а) $T = 298$ К и б) $T = 398$ К, якщо в інтервалі температур 298...398 К ΔH не залежить від температури.

Розв'язок. а) з рівняння ізотерми хімічної реакції одержуємо:

$$\Delta G = -RT \ln K_p, \text{ звідки}$$

$$\lg K_p = \frac{\Delta G}{2,303 \cdot RT} = \frac{195,3}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298} = -34,1; K_p = 8 \cdot 10^{-35}.$$

б) з рівняння ізобари хімічної реакції:

$$\lg K_{T_2} = \lg K_{T_1} + \frac{1}{2,303 \cdot R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT.$$

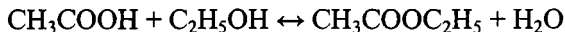
Зміна ентальпії не залежить від температури в температурному інтервалі 299...398 К, тому її можна винести за знак інтеграла. Після проведення інтегрування і підстановки числових даних остаточно одержуємо:

$$\lg K_{T_2} = \lg K_{T_1} + \frac{\Delta H \cdot (T_2 - T_1)}{2,303 \cdot R T_1 T_2};$$

$$\lg K_{398} = -34,1 + \frac{223,3 \cdot 100}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot 398} = -23,9;$$

$$K_p = 1,3 \cdot 10^{-24}.$$

Задача 19. Константа рівноваги реакції



дорівнює 4. Визначити вміст реакційної суміші при рівновазі, якщо в реакцію введено 1 моль кислоти і 2 моля спирту.

Розв'язок. Використовуємо формулу для константи рівноваги через концентрації реагентів K_C . Позначимо кількість молів ефіру в рівноважній суміші через x ; така ж кількість води x виділиться в ході реакції. Кількість молів кислоти до моменту рівноваги визначиться як $(1 - x)$, а кількість молів спирту – через $(2 - x)$. Враховуючи це, можна записати:

$$K_C = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CH}_3} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{x \cdot x}{(1-x)(2-x)} = 4$$

Одержуємо квадратне рівняння

$$3x^2 - 12x + 8 = 0,$$

корені якого: $x_1 \approx 3,153$, $x_2 \approx 0,847$. Перший корінь відкидається, бо він не задовольняє умовам задачі. Таким чином, на момент встановлення рівноваги в реакційній суміші міститиметься: ефіру – 0,847 молів, води – 0,847 молів, оцтової кислоти – 0,153 молів, спирту – 1,153 молів.

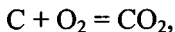
Задача 20. Константа рівноваги K_p реакції $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$ при 350°C дорівнює $2,32 \cdot 10^{-13}$. Обчислити значення K_C для цього процесу при тій же температурі.

Розв'язок. Використовуючи формулу, яка зв'язує K_p і K_C , запишемо вираз для підрахунку Δn : $\Delta n = 2 - 1 - 3 = -2$.

Тоді

$$K_C = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{K_p}{(RT)^{-2}} = K_p (RT)^2 = 2,32 \cdot 10^{-13} \cdot (8,315 \cdot 10^3 \cdot 623)^2 = 6,624$$

Задача 21. Визначити склад суміші в момент рівноваги для реакції



якщо при температурі 1573 К константа її рівноваги дорівнює 0,289.

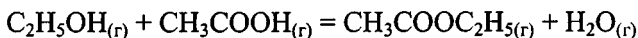
Розв'язок. При розв'язанні цієї задачі парціальний тиск твердого вуглецю можна не враховувати. Оскільки реакція не супроводжується зміною кількості молів газоподібних складових ($\Delta n = 0$), то $K_p = K_c$.

Позначимо через x об'ємний вміст (у %) двоокису вуглецю і, враховуючи, що парціальні тиски газів пропорційні їхньому об'ємному вмісту в суміші, запишемо співвідношення:

$$K_c = K_p = \frac{C_{CO_2}}{C_{O_2}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} = \frac{x}{100 - x} = 0,289.$$

Звідси $x = 22,42$. Отже, у рівноважній суміші при 1573 К міститься 22,42 % вуглекислого газу і 77,58 % кисню.

Задача 22. Константа хімічної рівноваги реакції утворення етилацетату



дорівнює 9,0 при 300 °С, а при 150 °С – 30,0. Визначити тепловий ефект реакції.

Розв'язок. З базового рівняння для оцінки констант рівноваги після нескладних математичних перетворень одержуємо розрахункову формулу для ΔH у вигляді:

$$\Delta H = - \frac{\ln \frac{K_{pT_2}}{K_{pT_1}} \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot R}{(T_1 - T_2)} = - \frac{\lg \frac{30}{9} \cdot 573 \cdot 423 \cdot 8,315 \cdot 2,3}{573 - 423} = -16,2 \cdot 10^3 \text{ Дж / моль}$$

Задача 23. Питома теплота випаровування етилового спирту дорівнює $887,644 \cdot 10^3$ Дж/кг. Тиск насиченої пари при температурі $T_1 = 373$ К дорівнює $0,721 \cdot 10^5$ Па. Визначити тиск пари при температурі $T_2 = 353$ К.

Розв'язок. Припустимо, що в зазначеному інтервалі температур теплота випаровування є постійною величиною. Тоді для визначення тиску p_2 візьмемо інтеграл диференціального рівняння Клапейрона–Клаузіуса:

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

Величина R віднесена до 1 кмоль речовини, тому і теплоту випаровування потрібно віднести до цієї ж кількості речовини. Молярна маса етилового спирту дорівнює 46 кг/кмоль, тому $\Delta H_{\text{вип}} = 887,644 \cdot 10^3 \cdot 46$ (Дж/кмоль). З урахуванням цього одержуємо:

$$\lg p_2 = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) + \lg p_1$$

звідки після підстановки числових значень остаточно маємо:

$$\lg p_2 = \frac{887,644 \cdot 10^3 \cdot 46 \cdot (373 - 353)}{2,303 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 353 \cdot 373} + \lg 0,721 \cdot 10^5 = 4,8755;$$

$$p_2 = 0,75 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Задача 24. Теплота плавлення нафталіну при температурі його плавлення $T = 363,3$ К дорівнює $148,639 \cdot 10^3$ Дж/кг. Знайти зміну температури плавлення при зміні тиску на $1,0133 \cdot 10^5$ Па, якщо різниця об'ємів $\Delta V = \Delta V_p - \Delta V_T = 0,146 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

Розв'язок. З рівняння Клапейрона–Клаузіуса можна записати:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{пл}} \cdot \Delta V}{\Delta H_{\text{пл}}}$$

Замінивши диференціали в лівій частині рівняння на скінченні зміни ΔT і Δp , одержуємо:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T_{\text{пл}} \cdot \Delta V}{\Delta H_{\text{пл}}},$$

$$\text{звідки } \Delta T = \frac{\Delta p \cdot T_{\text{пл}} \cdot \Delta V}{\Delta H_{\text{пл}}}.$$

Підставляючи числові значення параметрів, що входять в останню формулу, одержуємо:

$$\Delta T = \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 363,3 \cdot 0,146 \cdot 10^{-3}}{148,639 \cdot 10^3} = 0,0351 \text{ К.}$$

Задача 25. Використовуючи рис.1, визначте:

а) число ступенів свободи в точках M , e , K ;

б) чи розчиняється кристал B в системі з масовою часткою компонента B 80 % при 250 °С;

в) скільки компонента А необхідно додати до 100 г розчину з масовою часткою компонента В 80 %, охолодженого до 250 °С, щоб компонент В, що випав в осад, знову розчинився;

г) яка речовина й у якій кількості випаде в осад при охолодженні до 200 °С 1 кг рідини з масовою часткою компонента В 60 %.

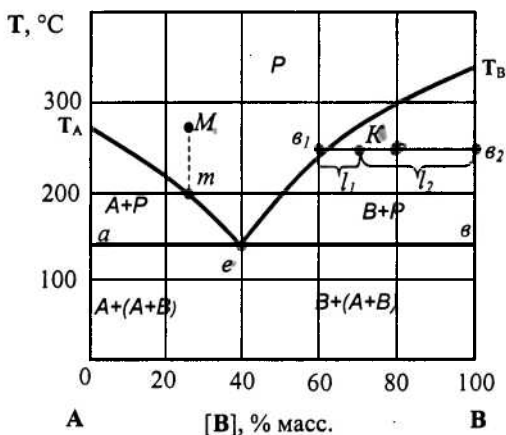


Рис. 1. Діаграма стану двокомпонентної системи (А і В – компоненти системи)

Розв'язок.

а) точка *M* розташована в області однофазної рідини, тому кількість фаз Φ дорівнює 1. Відповідно $C_M = 3 - \Phi = 3 - 1 = 2$.

Аналогічно маємо для точки *K*: $C_K = 3 - 2 = 1$ (точці *K* відповідає рідка і тверда фази).

Для точки *e* маємо: $C_e = 3 - 3 = 0$, бо точці *e* відповідають одна рідка і дві тверді фази.

б) кристал В не може розчинитися за даних умов, тому що точка, яка відображає стан системи, лежить в області, де в стійкому стані знаходяться дві фази – твердий В та розчин.

в) при 250 °С розчинність компонента В складає 64 %. У 100 г розчину з масовою часткою компонента В 80 % міститься 80 г цього компонента. Після розведення 80 г компонента В повинні скласти 64 % всього розчину. Тоді загальна маса його після розведення повинна дорівнювати:

$$\frac{100 \cdot 80}{64} = 125 \text{ г.}$$

Тобто для розчинення солі до 100 г необхідно додати 25 г розчинника.

г) точка m , що характеризує концентрацію системи, розділяє ноду ($T = 200$ °С) на два відрізки. Приймаючи за масштаб вісь складу, маємо довжину правого плеча $l_1 = 9$ од., довжину лівого плеча $l_2 = 31$ од. Маса системи складає 1 кг, тоді $m_{TB} + m_p = 1$ і, відповідно до правила важеля, маємо:

$$\frac{m_{TB}}{(1 - m_{TB})} = \frac{l_1}{l_2} = \frac{31}{9} = 3,44,$$

звідки $m_{TB} = 0,775 \text{ кг} = 775 \text{ г.}$

Задача 26. За діаграмою плавкості неізоморфної системи (рис.1) визначити:

а) при якій температурі починає тверднути розплав, що містить 80% (за масою) компонента В, а також розплав, що містить 80 % (за масою) компонента А;

б) при якій температурі обидва розплави затвердіють цілком;

в) склад перших кристалів, які випали в осад, у першому і другому випадках.

Розв'язок.

а) розплав, що містить 80 % (за масою) компонента В, починає тверднути при 300 °С, а розплав, що містить 80% (за масою) компонента А, при температурі 225 °С;

б) обидва розплави затвердіють цілком при температурі 145 °С.

в) перші кристали, які випали з розплаву, що містить 80 % компонента В, містять чистий компонент В, а з розплаву, що містить 80 % (за масою) компонента А – чистий компонент А.

Задача 27. Для підвищення перетравлюваності зернові культури, що входять до складу комбікормів, піддають вологотепловій обробці, внаслідок якої крохмаль перетворюється в декстрини і мальтозу. Приймавши, що дана реакція є реакцією першого порядку і при 280 °С її константа швидкості дорівнює $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, визначити:

а) час, за який половина вихідного крохмалю піддається перетворенню,

б) час, протягом якого прореагувало 90 % крохмалю.

Розв'язок.

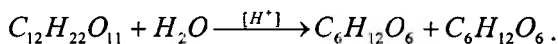
а) визначимо час напіврозпаду, скориставшись рівнянням для визначення часу напівреакції:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_1} = \frac{0,693}{3,1 \cdot 10^{-3}} = 223 \text{ с} = 3,72 \text{ хв.}$$

б) приймаємо умовно вихідну кількість крохмалю за 100 од. (маси, кількості речовини, концентрації і т.д.). Тоді після вологотеплової обробки залишилося крохмалю $100 - 90 = 10$ од. Далі використовуємо формулу для визначення часу τ і після підстановки числових значень одержимо:

$$\tau = \frac{\ln \frac{C_0}{C_\tau}}{K_1} = \frac{\ln \frac{100}{10}}{3,1 \cdot 10^{-3}} = 742 \text{ с} = 12,4 \text{ хв.}$$

Задача 28. З метою економії цукру при виробництві безалкогольних напоїв застосовують інвертний сироп, який одержують гідролізом розчину сахарози в присутності кислоти. Схему процесу можна представити рівнянням



$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$.
Розчин сахарози обертає площину поляризації світла вправо (за годинниковою стрілкою), а суміш глюкози і фруктози – ліворуч (проти годинникової стрілки). Кут обертання в обох випадках пропорційний концентрації розчинених речовин. При 298 К у

розчині з концентрацією HCl $0,5$ моль/л за наявності значного надлишку води зміна кута обертання площини поляризації розчину сахарози з часом була такою:

τ , хв	0	176	∞
α , град	25,6	5,46	-8,38

Розрахувати константу швидкості реакції, яка лежить в основі одержання інвертного сиропу, і кількість сахарози, що інвертується протягом 236 хв. Визначити кут обертання площини поляризації світла до цього моменту часу.

Розв'язок. Нехай x % – кількість гідралізованого цукру. Позначимо кут обертання в початковий момент часу через α_0 , після закінчення інверсії – через α_∞ , у момент спостереження τ – через α_τ . Зміна кута обертання ($\alpha_0 - \alpha_\infty$) від початкового моменту часу до кінцевого пропорційна початковій концентрації цукру C_0 . Концентрація цукру в даний момент часу ($C_0 - x$) пропорційна зміні кута обертання α_τ від даного моменту часу до кінця інверсії, тобто пропорційна ($\alpha_\tau - \alpha_\infty$). Реакція інверсії сахарози в присутності надлишку води є реакцією першого порядку. Розраховуємо константу швидкості реакції, замінивши величини C_0 і C_τ на пропорційні їм величини $\alpha_0 - \alpha_\infty$ і $\alpha_\tau - \alpha_\infty$:

$$K_1 = \frac{2,3}{176} \cdot \lg \frac{25,16 - (-8,38)}{5,46 - (-8,38)} = 0,005028 \text{ хв.}^{-1}.$$

Визначимо кількість цукру, що інвертується протягом 236 хв. Підставимо замість K_1 і τ $0,005028 \text{ хв.}^{-1}$ і 236 хв. відповідно:

$$\lg \frac{C_0}{C_0 - x} = \frac{K_1 \cdot \tau}{2,3} = \frac{0,005028 \cdot 236}{2,3} = 0,5152.$$

$$\text{Тоді } \frac{C_0}{C_0 - x} = 3,275; \quad x = 0,6848 \cdot C_0; \quad C_0 = 100 \%,$$

$$\text{отже } \quad x = 69,48 \%.$$

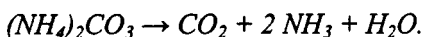
Визначаємо кут обертання площини поляризації, що відповідає моменту часу $\tau = 236$ хв. Коли вся початкова кількість цукру проінвертує, зміна кута обертання становитиме $25,16 - (-8,38) = 33,54^\circ$. Оскільки в момент часу $\tau = 236$ хв залишається ще 30,52 % сахарози, то зміна кута обертання площини поляризації буде меншою. Позначимо його через z .

Тоді

$$\frac{z}{33,54} = \frac{30,52}{100}; \quad z = \frac{33,54 \cdot 30,52}{100} = 10,23^\circ.$$

Якщо $z = \alpha_\tau - (-8,38)$, то $\alpha_\tau = z - 8,38 = 10,23 - 8,38 = 1,85^\circ$. Іншими словами, суміш через 236 хв. після початку реакції матиме праве обертання площини поляризації, яке дорівнює $1,85^\circ$.

Задача 29. Вуглекислий амоній $(NH_4)_2CO_3$, який використовується у хлібопекарському виробництві як розпушувач для створення пористої м'якушки, розкладається за рівнянням:



Період напіврозпаду за даних умов складає 7,93 хвилини. Визначити, протягом якого часу розкладеться 99 % вуглекислого амонію. Вважати порядок реакції за молекулярністю.

Розв'язок. Оскільки дана реакція є реакцією першого порядку, обчислюємо константу швидкості реакції розкладання вуглекислого амонію з використанням рівняння (22):

$$K_1 = \frac{0,693}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{7,93} = 0,0874 \text{ хв.}^{-1}.$$

Знаючи константу швидкості реакції, визначаємо, протягом якого часу розкладеться 99 % вуглекислого амонію на основі рівняння (21), з якого одержуємо формулу для τ :

$$\tau = \frac{1}{K_1} \ln \frac{C_0}{C_\tau} = \frac{2,3}{K_1} \cdot \lg \frac{C_0}{C_\tau}.$$

Після підстановки: $\tau = \frac{2,3}{0,0874} \cdot \lg \frac{100}{1} = 52,7$ хв.

Задача 30. Для поліпшення смакових якостей харчових концентратів застосовують білкові гідролізати. При гідролізі білка соєвого шроту розчином HCl отримано такі дані:

Час, хв..	0	3,74	6,28	10,48	∞
Концентрація білка, кмоль/м ³	0,01206	0,00884	0,00729	0,00549	0,00000
Концентрація HCl, кмоль/м ³	0,0258	0,02257	0,02103	0,01923	0,01374

Прийнявши, що дана реакція є реакцією другого порядку, визначити середнє значення константи швидкості реакції.

Розв'язок. Як видно з умови задачі, початкові концентрації білка і кислоти різні (кислота в надлишку). Тому обчислимо константу швидкості реакції за рівнянням (25), якщо вихідні концентрації задовольняють умову:

$$C_{0,A_1} > C_{0,A_2}.$$

Маємо:

$$K_2 = \frac{1}{\tau(C_{0,A_1} - C_{0,A_2})} \cdot \ln \frac{C_{0,A_2} \cdot C_{\tau,A_1}}{C_{0,A_1} \cdot C_{\tau,A_2}} = \frac{2,3}{\tau(a-b)} \cdot \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \quad (**)$$

де x – зміна концентрацій; a – початкова концентрація речовини, що знаходиться в надлишку, тобто кислоти; b – початкова концентрація другої речовини (білка).

Умови кінетики реакції подамо у вигляді таблиці.

Час, с	0	3,74·60	6,28·60	10,48·60	∞
Концентрація кислоти, кмоль/м ³	a 0,02580	$a - x_1$ 0,02257	$a - x_2$ 0,02103	$a - x_3$ 0,01923	$a - x_4$ 0,01374
Концентрація білка, кмоль/м ³	b 0,0126	$b - x_1$ 0,00884	$b - x_2$ 0,00729	$b - x_3$ 0,00449	$b - x_4$ 0,00000

Підставляючи ці дані в рівняння (**), знаходимо значення константи швидкості реакції:

$$K_{2(1)} = 5,73 \cdot 10^{-2}; \quad K_{2(2)} = 5,76 \cdot 10^{-2}; \quad K_{2(3)} = 5,70 \cdot 10^{-2}.$$

Середнє значення константи швидкості реакції:

$$K_2 = \frac{\sum_{i=1}^3 K_{2(i)}}{3} = 5,73 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$$

Задача 31. Для хімічної реакції $A \rightarrow B$ константа швидкості реакції $K = 0,5$, вихідна концентрація $C_{0A} = 1$ моль/л. Визначити ступінь перетворення речовини A за 1 год., якщо реакція нульового, першого, другого порядку. Як залежить ступінь перетворення від порядку реакції?

Розв'язок. Позначимо ступінь перетворення через α . Для реакції нульового порядку, згідно з рівнянням (19), маємо:

$$0,5 = \frac{1-\alpha}{1}; \quad \alpha = 0,5.$$

Для реакції першого порядку, згідно з рівнянням (21), маємо:

$$0,5 = \frac{2,3}{1} \lg \frac{1}{1-\alpha}; \quad \frac{0,5}{2,3} = -\lg(1-\alpha); \quad \alpha = 0,39.$$

Для реакцій другого порядку, згідно з рівняння (23), маємо ($C_0 = 1$):

$$0,5 = \frac{1}{1} \cdot \left[\frac{1}{(1-\alpha)} - \frac{1}{1} \right]; \quad 0,5 = \frac{\alpha}{1-\alpha}; \quad \alpha = 0,33$$

Як бачимо, чим вищий порядок реакції, тим менший ступінь перетворення α , і тим повільніше проходить реакція.

Задача 32. Визначити порядок реакції для стадії, яка визначає швидкість розкладання $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, за швидкістю збільшення тиску в системі як функції концентрації карбонату амонію:

$C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$, моль/л	2,153	0,433
Швидкість зміни концентрації, моль/л·год	7,4	0,73

Розв'язок: Використовуємо диференціальний метод Вант-Гоффа, враховуючи, що швидкість збільшення тиску пропорційна швидкості зміни концентрації $\frac{dC}{d\tau}$. Тоді маємо:

$$n = \frac{\lg\left(-\frac{dC}{d\tau}\right)_1 - \lg\left(-\frac{dC}{d\tau}\right)_2}{\lg C_1 - \lg C_2} = \frac{\lg 7,4 - \lg 0,73}{\lg 2,153 - \lg 0,433} = 1,44 \approx \frac{3}{2}; \quad n \approx 1,5;$$

Відповідь: порядок реакції дорівнює 1,5.

Задача 33. Крохмаль зернових культур, що застосовуються в комбікормовій промисловості, важко перетравлюється молодими тваринами. Тому зернові культури, які використовуються для готування комбікормів, піддають вологотепловій обробці. При цьому частина крохмалю перетворюється в більш прості вуглеводи, зокрема, у мальтозу. Визначити енергію активації цього перетворення (параметри проходження реакції наведено у таблиці).

Температура, К	413,2	423,1	433,2
К, хв ⁻¹	0,026	0,048	0,089

Розв'язок. Знаходимо енергію активації, враховуючи, що

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = 2,303 \cdot \lg \frac{K_1}{K_2}:$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E^* \cdot (T_2 - T_1)}{2,303 \cdot 8,314 \cdot T_1 \cdot T_2},$$

звідки

$$E^* = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{K_2}{K_1}.$$

Для температур 413,2 К и 423,1 К одержуємо:

$$E^* = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 413,2 \cdot 423,1}{9,9} \cdot \lg \frac{0,048}{0,026} = 101557,2 \text{ Дж/моль.}$$

Аналогічно для температур 423,1 К і 433,2 К:

$$E^* = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 423,1 \cdot 433,2}{10,1} \cdot \lg \frac{0,089}{0,048} = 93030,3 \text{ Дж/моль.}$$

Для температур 413,2 К і 433,2 К:

$$E^* = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 413,2 \cdot 433,2}{20} \cdot \lg \frac{0,089}{0,026} = 102983,3 \text{ Дж/моль.}$$

Середня величина енергії активації складе 99190,3 Дж/моль.

Задача 34. Розчин етилацетату при $C_1 = 0,01$ моль/л і 293 К омилюється розчином NaOH з концентрацією луку 0,002 моль/л протягом 23 хв. на 10 %. Приймавши, що дана реакція є реакцією другого порядку, визначити, як зміниться час омилення, якщо зменшити концентрації реагуючих речовин у 10 разів; збільшити температуру реакції на 15 °С?

Розв'язок. Скористаємося кінетичним рівнянням (***) для реакції другого порядку:

$$K_2 = \frac{1}{\tau \cdot (a-b)} \cdot \ln \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a}$$

Підставимо в це рівняння дані: $\tau = 23$ хв., $a = C_1 = 0,01$ моль/л, $b = C_2 = 0,002$ моль/л; $x = 10\%$ від C_1 , тобто $x = 0,001$ моль/л. Після підстановки й обчислень одержуємо:

$$K_2 = \frac{1}{2,3 \cdot (0,01 - 0,002)} \cdot 2,3 \cdot \lg \frac{(0,01 - 0,001) \cdot 0,002}{(0,002 - 0,001) \cdot 0,01} = 3,19$$

При зменшенні всіх концентрацій у 10 разів будемо мати такі параметри, що входять у кінетичне рівняння (***):

$$C_1 = 0,001 \text{ моль/л, } C_2 = 0,0002 \text{ моль/л, } x = 0,0001 \text{ моль/л.}$$

Після підстановки і проведення обчислень одержуємо:

$$K_2 = \frac{1}{\tau \cdot (0,001 - 0,0002)} \cdot 2,3 \cdot \lg \frac{(0,001 - 0,0001) \cdot 0,0002}{(0,0002 - 0,0001) \cdot 0,001}$$

Підставляючи $K_2 = 3,19$, знаходимо час τ : $\tau = 230$ хв.

Вважаємо, що при підвищенні температури на 10 °С швидкість реакції збільшується в два рази:

$$K_{T+10} = 2K_T$$

Отже, $K_{T+15} = K_T \cdot 2^{1,5} = 3,19 \cdot 2,83 = 9,04$. При омиленні 10 % ефіру при T і $T+15$ $K_T = K_1 \cdot T_1$. Звідси час дорівнює:

$$\frac{3,19}{9,6} \cdot 2,3 = 8,1 \text{ хв} = 486 \text{ с.}$$

Задача 35. Фреон, який використовується як холодоагент у холодильних установках, попадає при витіканні його в атмосферу, де опромінюється світловим потоком потужністю 1500 кВт з ККД 40 %. Скільки фосгену COCl_2 (у кг) при цьому утвориться за 15 хв., якщо енергія зв'язку $\text{C}-\text{Cl}$, розрив якої лежить в основі даного процесу, дорівнює 3,04 еВ, а квантовий вихід реакції дорівнює 0,9? Промені якої довжини хвилі будуть при цьому поглинатися фреоном?

Розв'язок Розраховуємо потужність Φ_e світлового потоку:

$$\Phi_e = \eta \cdot N = 0,4 \cdot 1500 = 600 \text{ Вт.}$$

За 15 хв. у реагуючу систему надходить промениста енергія:

$$Q_n = 600 \cdot 15 \cdot 60 = 5,4 \cdot 10^5 \text{ Дж.}$$

З умови задачі відомо, що на перетворення 1 моля фреону потрібна енергія:

$$E_m = 3,04(\text{еВ}) \cdot 6,02 \cdot 10^{23} (\text{моль}^{-1}) \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} (\text{Дж/еВ}) = 2,93 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} = 293 \text{ кДж/кмоль.}$$

З урахуванням квантового виходу γ реакції енергія Q_m , що необхідна для перетворення 1 моль фреону, дорівнює:

$$Q_m = \frac{E_m}{\gamma} = \frac{293}{0,9} = 325,6 \text{ кДж/моль.}$$

Звідси випливає, що кількість молів фреону, що перетворився у фосген, дорівнює:

$$n = \frac{Q_n}{Q_m} = \frac{5,4 \cdot 10^5}{325,9 \cdot 10^3} = 1,66 \text{ моль.}$$

Враховуючи, що молярна маса фосгену COCl_2 дорівнює 0,099 кг/моль, визначаємо масу фосгену, який утворився:

$$m_{\text{COCl}_2} = n \cdot M_{\text{COCl}_2} = 1,66 \cdot 0,099 = 0,164 \text{ кг.}$$

Відповідь на останнє запитання задачі отримаємо наступним чином:

$$\lambda = \frac{119626,7}{E_m} = \frac{119626,7}{293,3} = 407,8 \text{ нм,}$$

$$\text{або } \lambda = \frac{1239,852}{3,04} = 407,8 \text{ нм.}$$

Задача 36. Знезараження води після технологічного циклу здійснюється хлором. Визначити довжину хвилі світла, яким треба обробити 1 моль хлору, щоб розірвати зв'язок Cl–Cl, якщо енергія її розриву $E = 239\,000$ Дж/моль.

Розв'язок. Знайдемо довжину хвилі, враховуючи, що енергія розриву одного зв'язку Cl–Cl становить E/N_A (N_A – число Авогадро):

$$\lambda = \frac{c \cdot h \cdot N_A}{E} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{239000} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 500 \text{ нм.}$$

Задача 37. Скільки кілограмів етанолу можна одержати за годину гідратацією етилену, якщо апарат, у якому проходить процес, завантажений 10 м^3 каталізатора; продуктивність апарата $200 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год.})$ етанолу. Розрахуйте норму витрати етилену для забезпечення максимальної продуктивності реактора, якщо селективність використовуваного каталізатора дорівнює $94,8\%$.

Розв'язок. Продуктивність установки розраховується за формулою:

$$m_{np} = \Pi_k \cdot \tau \cdot V_k = 200 \cdot 1,0 \cdot 10,0 = 2,0 \cdot 10^3 \text{ кг етанолу за годину.}$$

Витрата етилену визначається у припущенні, що на утворення побічних продуктів, так само як і на основну продукцію, витрачається еквівалентна кількість (молів) етилену.

Тоді одержуємо:

$$n_{et} = \frac{n_{cn}}{S_x} = \frac{m_{cn}}{M_{cn} \cdot S_x} = \frac{2000}{0,046 \cdot 0,948} = 45,86 \cdot 10^3 \text{ моль,}$$

де m_{cn} , M_{cn} , n_{cn} – маса, молярна маса і кількість речовини (молів) спирту, одержаного за 1 годину; n_{et} – кількість речовини (молів) етилену, що витрачається на процес.

Враховуючи, що за нормальних умов 1 моль газу займає об'єм $22,4 \text{ л}$ ($0,0224 \text{ м}^3$), визначаємо норму витрати етилену:

$$V_{et} = n_{et} \cdot 0,0224 = 45,48 \cdot 10^3 \cdot 0,0224 = 1,03 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Задача 38. Для виробництва кормів для сільськогосподарських тварин використовують білково-вітамінний концентрат (паприн), який отримується з *n*-парафінів нафти за наявності каталізатора. Розрахувати семкативність каталізатора, якщо реакційна маса на виході з реактора має такий склад (мас. %): паприн – 51,0; незасвоєвані речовини – 31,0; непрореаговані *n*-парафіни – 18,0.

Розв'язок. Цільовий продукт (паприн) складає 51,0 % від загальної маси отриманих продуктів. Загальна маса становить 82,0 % (51,0 + 31,0 = 82,0). Знаходимо семкативність каталізатора:

$$S_k = m_{\text{ц}}/m_{\text{ц+п}} = 51,0/82,0 = 0,622; S_k = 62,2 \%$$

Задачі для самостійного розв'язання

1. При 298,2 К густина 3,6 %-го розчину C_6H_5COOH у розчиннику $C_6H_5CH_3$ дорівнює $0,856 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Показник заломлення розчину $n = 1,493$. Розрахувати молярну рефракцію речовини C_6H_5COOH , якщо при 298,2 К густина розчинника $C_6H_5CH_3$ $\rho_0 = 0,867 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а його показник заломлення $n_0 = 1,497$.

2. За даними залежності поляризації речовини від температури, розрахованими за зміною показника заломлення n , густини ρ й діелектричної проникності ε , визначити дипольний момент речовини:

Речовина	Параметри	$T=303 \text{ К}$	$T=298 \text{ К}$	$T=293 \text{ К}$
CH_4O	n	1,3246	1,3264	1,3288
Метанол	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	0,783	0,787	0,791
	ε	18,3	23,0	33,7

3. На яку величину відрізняються Q_P і Q_V при реакції згорання рідкого толуолу при $T = 298 \text{ }^\circ\text{C}$ до CO_2 і $H_2O_{(ж)}$?

4. Визначити роботу при ізотермічному стисненні одного кіломоля CO_2 при $T = 298 \text{ К}$ від тиску $p_1 = 10^4 \text{ Н/м}^2$ до $p_2 = 10^5 \text{ Н/м}^2$.

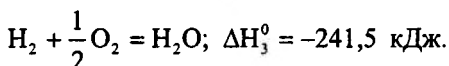
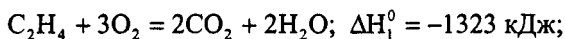
5. Кисень об'ємом 0,5 м³ нагрівають при $p = \text{const} = 98600 \text{ Н/м}^2$. Визначити здійснену роботу, якщо газ при розширенні має об'єм 5,0 м³.

6. Розрахувати стандартну теплоту утворення бензолу, якщо відомі теплота його згорання і теплота згорання простих речовин: $\Delta H^0_{c, C_6H_6} = -326,7 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^0_{c, C} = -393,5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^0_{c, H_2} = -85,8 \text{ кДж/моль}$.

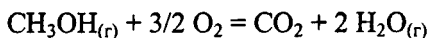
7. Розрахуйте стандартну теплоту утворення антрацену $C_{14}H_{10}$ з простих речовин, якщо теплота його згорання при 298 К і тиску $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ дорівнює $-7067,45 \text{ кДж/моль}$, а теплоти згорання С і Н₂ відповідно дорівнюють $-393,51$ і $-285,84 \text{ кДж/моль}$. Продукти згорання СО₂ – газ, Н₂О – рідина.

8. Розрахувати теплоту згорання таких речовин при $p = \text{const}$ і $T = 298 \text{ К}$: СО, Н₂, С₂Н₆, С₂Н₅ОН, якщо відомі ΔH^0_f (кДж/моль): $\Delta H^0_{f, CO(r)} = -26,416$; $\Delta H^0_{f, CO_2(r)} = -94,052$; $\Delta H^0_{f, H_2O(ж)} = -68,32$; $\Delta H^0_{f, C_2H_2(r)} = -84,67$; $\Delta H^0_{f, C_2H_6O} = -234,32$.

9. Використовуючи прийом алгебраїчного додавання термохімічних рівнянь, визначити ΔH^0 утворення етилену за наступними експериментальними даними:



10. Записати аналітичний вираз залежності теплового ефекту реакції:



від температури та визначити ΔH цієї реакції при 700 К, використовуючи наступні дані:

Речовина	$\Delta H_f^0 \cdot 10^6$, Дж/кмоль	$C_p \cdot 10^{-3}$, Дж/(кмоль·К)
CO ₂	-393,5	31,1
H ₂ O	-241,8	33,6
CH ₃ OH _(г)	-201,2	43,9
O ₂	0	29,4

11. Тепловий ефект реакції згорання графіту при 298 К дорівнює $-393,8 \cdot 10^6$ Дж/кмоль, алмаза при тій же температурі $-395,7 \cdot 10^6$ Дж/кмоль. Значення питомих теплоємностей цих речовин відповідно дорівнюють 720,83 Дж/(кг·К) та 505,53 Дж/(кг·К). Приймаючи теплоємності речовин у невеликому інтервалі температур постійними, визначте тепловий ефект переходу графіту в алмаз при 273 К.

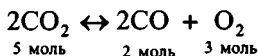
12. Розрахувати зміну ентропії для реакції $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$, якщо $S_{H_2}^0 = 130,59$ Дж/(моль·К); $S_{C_2H_2}^0 = 200,82$ Дж/(моль·К); $S_{CH_4}^0 = 186,19$ Дж/(моль·К).

13. Ідеальна машина Карно, яка працює в інтервалі температур від 200 К до 300 К, перетворює в роботу 83,8 кДж теплоти. Яку кількість теплоти машина віддає холодильнику?

14. Знайти зміну ентропії при нагріванні 25 кг CH₃OH от $T_1 = 175,3$ К до $T_2 = 400$ К, якщо $T_{пл} = 175,3$ К; $\Delta H_{пл} = 3,17 \cdot 10^3$ Дж/моль; $T_{исп} = 337,9$ К; $\Delta H_{исп} = 35,20 \cdot 10^3$ Дж/моль; $C_p^{жс} = 2,5 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К); $C_p^z = 1,37 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К).

15. Розрахуйте ΔU^0 , ΔH^0 , ΔF^0 , ΔG^0 для реакції $2H_2 + CO = CH_3OH_{(г)}$, якщо відомо, що: $\Delta H_{f, CO}^0 = -110,5$ кДж/моль; $\Delta H_{f, CH_3OH}^0 = -201,2$ кДж/моль; $S_{CO}^0 = 197,4$ Дж/(моль·К), $S_{H_2}^0 = 130,59$ Дж/(моль·К); $S_{CH_3OH}^0 = 239,7$ Дж/(моль·К). Визначити напрям проходження реакції при стандартних умовах.

16. Розрахуйте напрямок протікання реакції при двох температурах $T_1 = 2600$ К та $T_2 = 3500$ К, якщо задана вихідна суміш реагуючих речовин:



Тиск у системі складає 1 атм.

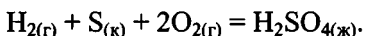
17. Розрахувати рівноважні кількості всіх речовин, які беруть участь в реакції $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ при температурі 1250 К, якщо константа рівноваги при цій температурі $K_p = 1,63$, а початкові кількості реагуючих речовин наступні: $\text{CO}_2 - 4$ моль; $\text{H}_2 - 3$ моль. Тиск у системі дорівнює 1 атм.

18. Для реакції $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ константи рівноваги дорівнюють 0,15 і $3,4 \cdot 10^{-5}$ для температур 298 К та 500 К відповідно. Визначити тепловий ефект реакції у кілоджоулях, враховуючи, що в даному інтервалі температур він постійний.

19. Розрахуйте напрям проходження реакції:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COH} + \text{H}_2$ при температурах 408 К і 548 К, якщо константи рівноваги K_p при цих температурах відповідно дорівнюють $4,3 \cdot 10^{-3}$ і 0,9, а склад вихідної суміші (у молях) становить $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 2$, $\text{CH}_3\text{COH} - 1$ і $\text{H}_2 - 1$.

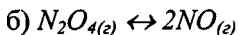
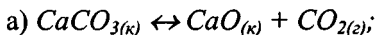
20. Розрахуйте для стандартних умов K_p і K_c реакції



21. За діаграмою стану води визначити, скільки фаз та які саме знаходяться у точках M , ν , z ? Чому дорівнює число ступенів свободи у цих точках?

22. За діаграмою стану води визначити, скільки фаз та які саме у рівновазі в точці M ; чому дорівнює число ступенів свободи у цій точці; що відбудеться, якщо при $T = \text{const}$ збільшувати тиск системи до переходу у стан, який відповідає, точці a , а при $p = \text{const}$ знижувати температуру до переходу системи у точку b . Дайте характеристику системи у точках a і b .

23. Розрахуйте число компонентів, фаз і ступенів свободи у рівноважних системах:



24. Обчисліть енергію активації реакції $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{Br} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ та визначте, яка кількість речовини прореагує до моменту

часу $\tau = 20$ хв., якщо константи швидкості реакції при температурах 298 К і 340 К відповідно дорівнюють $3,5 \cdot 10^{-3}$ і $2,4 \cdot 10^{-2}$; початкові концентрації реагентів однакові і становлять $0,25$ кмоль/м³. Порядок реакції враховувати за молекулярністю.

24. В результаті взаємодії формальдегіду CH_2O і пероксиду водню H_2O_2 утворюється мурашина кислота $HCOOH$ (реакція другого порядку). Якщо змішати рівні об'єми по 1 л розчинів вихідних реагентів, то через дві години при 333 К концентрація $HCOOH$ стає рівною $0,214$ моль/л. Обчисліть константу швидкості реакції та визначте, через який час прореагує 80 % речовини.

26. Перетворення органічної речовини – реакція першого порядку. Вона пройшла при температурі 333 К за 10 хвилин на 72,2 %. Вчисліть константу швидкості реакції.

27. Розчин цукру концентрацією $0,3$ моль/л впродовж 30 хв. інвертується на 33 %. Через який час інвертується 80 і 90 % цукру?

28. Розкладання N_2O_5 є реакцією першого порядку. Константа швидкості цієї реакції дорівнює $0,002$ хв.⁻¹. Визначити, скільки відсотків речовини розкладеться через дві години.

29. Для реакції другого порядку $(C_2H_5)_2NH + CH_3I = [(C_2H_5)_2NH-CH_3]^+ I^-$ визначити середнє значення константи швидкості реакції, якщо відомі такі параметри:

Час, с	1200	1800	2400	3600	4500	5400
Кількість речовини, яка прореагувала моль/л	0,00876	0,01066	0,01203	0,01392	0,01476	0,01538

30. Визначити порядок і значення константи швидкості для реакції $C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$, яка проходить у тетрахлорметані. Початкові концентрації (C_0) бромуглецю та етилену однакові. Час напівперетворення бромуглецю в розчині ($\tau_{1/2}$) змінювався наступним чином:

C_0 , кмоль/м ³	0,05	0,03	0,02	0,01
$\tau_{1/2}$, с	$1,17 \cdot 10^5$	$1,96 \cdot 10^5$	$2,95 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^5$

МОДУЛЬ 2. ВЧЕННЯ ПРО РОЗЧИНИ. ЕЛЕКТРОХІМІЯ НЕРІВНОВАЖНИХ ТА РІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ

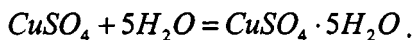
ТЕМА 8. ОСНОВИ ТЕОРІЇ РОЗЧИНІВ

8.1. Типи розчинів, розчинність

Розглянемо теоретичні та практичні аспекти теорії розчинів. Існують різні типи розчинів, але під істинними розчинами ми будемо розуміти гомогенну однофазну систему, яка складається з двох або більше компонентів.

У теоретичних та практичних дослідженнях використовують дві теорії розчинів – фізичну теорію розчинів та хімічну теорію розчинів. *Фізична теорія розчинів* заснована на вивченні фізичних характеристик розчинів. Базовим положенням цієї теорії є те, що поведінку молекул речовини у розчинах слід розглядати як поведінку молекул ідеального газу. Можливі відхилення у поведінці молекул реальної речовини від поведінки молекул ідеального газу треба розглядати з позицій електролітичної дисоціації.

Хімічна теорія розчинів була розроблена Д.І. Менделєєвим. Цю теорію також називають *сольватною теорією розчинів*. Згідно цієї теорії, в процесі розчинення речовини відбувається хімічна взаємодія, яка супроводжується утворенням сольватів. Прикладом реакції утворення сольватів є розчинення мідного купоросу:



Процес утворення розчинів можна проаналізувати з позицій обов'язкового виконання двох умов: термодинамічних та кінетичних умов. З позиції термодинамічних умов процес розчинення слід розглядати як довільний, виконується умова $\Delta G < 0$; якщо розчин насичений, то $\Delta G = 0$; якщо пересичений – то $\Delta G > 0$.

Розглянемо деякі найбільш суттєві моменти практичного використання основних положень теорії розчинів. При проведенні фізико-хімічних досліджень залежно від завдань експерименту суттєвим моментом є знання складу взаємодіючих об'єктів – їх

концентрацій. Існують декілька способів вираження концентрацій взаємодіючих речовин. Експериментатор залежно від очікуваних результатів, методів опрацювання експериментальних даних та використовуваного обладнання може застосувати такі способи:

– у масових частках

$$\omega = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^n m_j};$$

– молярна концентрація

$$C_{M_i} = \frac{n_i}{V},$$

де n_i – кількість молів i -го компонента в об'ємі розчину $V = 10^{-3} \text{ м}^3$;

– еквівалентна молярна концентрація

$$C_{iEKВ} = \frac{E_i}{V},$$

де E_i – кількість еквівалентів розчиненої речовини в об'ємі розчину $V = 10^{-3} \text{ м}^3$;

– молярність – кількість речовини, розчиненої в 1000 мл розчинника;

– молярна частка

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^K n_j},$$

де K – кількість компонентів у розчині; для двокомпонентної системи має місце співвідношення

$$X_A + X_B = 1; \quad X_A = 1 - X_B$$

– розбавлення (розведення) – це кількість молів розчинника, що приходить на 1 моль розчиненої речовини

$$V_i = \frac{n_0}{n_i}.$$

- розчинність – максимальна кількість грамів (молів), яка може бути розчинена у 100 г розчинника при певній температурі.

Існують також декілька способів розподілу розчинів на типи. Наприклад, існують тверді розчини (сплави), рідинні (вода-спирт) та газоподібні (повітря).

Розчини можна також розрізняти за здатністю компонентів змішуватися:

- розчинена речовина та розчинник змішуються необмежено;
- розчинена речовина та розчинник змішуються обмежено;
- розчинена речовина та розчинник не змішуються.

Таким чином, розчинність як процес у фізико-хімічних дослідженнях є одним з найбільш важливих параметрів, який характеризує конкретну речовину. Розчинність залежить від багатьох факторів, але експериментально встановлена певна загальна закономірність: подібне добре розчиняється у подібному. Характерним є також те, що розчинність твердих речовин залежить від температури; характер цієї залежності неоднозначний. Так, наприклад, розчинність KNO_3 з підвищенням температури зростає, а розчинність $(CH_3COO)_2Ca$ – зменшується. Для усіх газів характерним є зниження розчинності з підвищенням температури.

Для газів характерним є те, що, на відміну від твердих та рідинних речовин, їх розчинність залежить від тиску: підвищення тиску збільшує розчинність газів.

Це відповідає принципу Ле-Шательє, про який ми згадували вище.

Закономірності розчинності більшості газів у рідинах в області помірних тисків вивчав Генрі; він сформулював емпіричний закон, який пов'язує розчинність газів у рідинах із зовнішнім тиском.

При постійній температурі розчинність газів у рідинах лінійно зростає із зростанням тиску:

$$X_G = K \cdot p_G, \quad (8.1)$$

де K – константа Генрі;

x_{Γ} і p_{Γ} – молярна частка та тиск газу відповідно.

Як бачимо, фізичний зміст константи Генрі полягає у наступному.

Константа Генрі – це фізична величина, яка чисельно дорівнює зміні молярної частки розчиненого газу при зміні його тиску на одиницю.

Розвиваючи роботи Генрі про розчинність газів у різноманітних рідинних середовищах, Сеченов вивів правило, яке дозволяє якісно оцінити вплив деяких факторів на розчинність газів у рідинах.

Розчинність газів та неполярних речовин у рідинах зменшується, якщо додати до розчину електроліт.

У фізико-хімічній літературі (у теорії розчинів) ця закономірність отримала назву *правила Сеченова*.

8.2. Фазові рівноваги у двокомпонентних системах. Закон Рауля

Використовуючи наведені вище закономірності та положення, розглянемо деякі закономірності поведінки двокомпонентних систем. Нехай є розчин, який складається з двох речовин A і B , які добре розчиняються одна в одній. Над рідинною фазою існує газоподібна фаза, яка містить ті ж самі компоненти, що й рідина. Через деякий час після розчинення над поверхнею встановлюється рівновага між рідинною та газоподібною фазами. При цьому склад обох фаз неоднаковий. Умовою рівноваги у гетерогенних системах є рівність хімічних потенціалів у рідинній (μ_a^P, μ_b^P) та газоподібній (μ_a^{Π}, μ_b^{Π}) фазах:

$$\mu_a^P = \mu_a^{\Pi}, \mu_b^P = \mu_b^{\Pi}. \quad (8.2)$$

Змінюючи значення μ_i^k на повні диференціали, отримаємо:

$$d\mu_a^P = d\mu_a^{\Pi}, d\mu_b^P = d\mu_b^{\Pi}. \quad (8.3)$$

Вище ми показали (див. визначення поняття хімічного потенціалу), що $\mu = \mu_0 + RT \cdot \ln C$, звідки $d\mu = RT \cdot d(\ln C)$; враховуючи це, рівняння (8.3) можна переписати:

$$\begin{aligned} d(\ln C_a)^P &= d(\ln C_a)^n \\ d(\ln C_b)^P &= d(\ln C_b)^n \end{aligned} \quad (8.4)$$

або після деяких математичних перетворень:

$$\left| \frac{d(\ln C_a)}{d(\ln C_b)} \right|^P = \left| \frac{d(\ln C_a)}{d(\ln C_b)} \right|^n \quad (8.5)$$

Зробимо наступні заміни. Замість концентрацій у газоподібній фазі введемо пропорційні їм величини – парціальні тиски компонентів p_a і p_b , а замість концентрацій компонентів у рідинній фазі – молярні частки. Для компонента B: $X = \frac{n_b}{n_a + n_b}$,

для компонента A: $1 - X = \frac{n_a}{n_a + n_b}$.

Відзначимо також, що під *парціальним тиском* пара компонента (іноді у літературі зустрічається термін *пружність пари*) слід розуміти такий тиск, який би мала пара компонента, що входить до складу суміші, якщо б він займав об'єм, рівний об'єму парової суміші.

Враховуючи це, рівняння (8.5) можна переписати у наступному вигляді:

$$\left| \frac{d[\ln(1-x)]}{d(\ln x)} \right| = \left| \frac{d(\ln p_a)}{d(\ln p_b)} \right| \text{ або } \left| \frac{d(\ln p_a)}{d[\ln(1-x)]} \right| = \left| \frac{d(\ln p_b)}{d(\ln x)} \right| \quad (8.6)$$

Припустимо, що останнє рівняння при зміні x залишається незмінним, тобто

$$\left| \frac{d(\ln p_a)}{d[\ln(1-x)]} \right| = \left| \frac{d(\ln p_b)}{d(\ln x)} \right| = k \quad (8.7)$$

У такому випадку очевидні співвідношення:

$$d(\ln p_a) = k \cdot d[\ln(1-x)]; \quad d(\ln p_b) = d(\ln x); \quad (8.8)$$

k – стала величина.

Інтегрування останнього виразу дає наступне:

$$\begin{aligned} \ln p_a &= \ln(1-x)^k + i_a; \\ \ln p_b &= \ln x^k + i_b. \end{aligned} \quad (8.9)$$

Постійні інтегрування знаходимо з граничних умов:

$$\begin{aligned} \text{при } X = 0 \quad i_a &= \ln p_A, \\ \text{при } X = 1 \quad i_b &= \ln p_B. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Параметри p_A та p_B визначають пружності парів чистих компонентів A і B .

Далі, дослідним шляхом було встановлено, що для ідеальних та сильно розбавлених розчинів $k = 1$ і тоді

$$\begin{cases} p_a = p_A \cdot (1 - x) \\ p_b = p_B \cdot x \end{cases} \quad (8.11)$$

Остання система рівнянь – математичний запис закону Рауля.

Парціальний тиск пари даного компонента пропорційний його молярній частці у суміші.

Якщо компонент B (як правило – домішка) має достатньо малу леткість, то із закону Рауля маємо важливий у практичному відношенні висновок.

При постійній температурі відносне зниження тиску пари чистого розчинника (компонент A) над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини (компонент B):

$$X = \frac{p_A - p_a}{p_A} \quad (8.12)$$

Вирази (8.11) та (8.12) справедливі для ідеальних та сильно розбавлених розчинів. З точки зору будови реальних систем та характеру міжмолекулярної взаємодії, для ідеалізованої моделі реального розчину є характерною, по-перше, відсутність теплового ефекту реакції та будь-яких змін об'єму в процесі проходження реакції, а по-друге – рівність сил міжмолекулярної взаємодії між будь-якими молекулами, що входять до складу системи:

$$F_{A-A} = F_{B-B} = F_{A-B} \quad (8.13)$$

де при $X = 0$ $i_a = \ln p_A$, F_{A-A} , F_{B-B} , F_{A-B} – відповідно сили міжмолекулярної взаємодії між молекулами розчинника, молекулами домішки та між молекулами розчинника і домішки.

Над поверхнею розчину існує парова фаза, яка складається з молекул розчиненої речовини (домішки) та молекул розчинника. Позначимо концентрацію розчиненої речовини B у паровій фазі

як y , а концентрацію розчинника A як $(1 - y)$; використовуючи рівняння (8.11), отримаємо:

$$\frac{y}{1-y} = \frac{p_B \cdot x}{p_A(1-x)} \quad (8.14)$$

Аналіз останнього рівняння показує, що якщо тиски парів чистих компонентів рівні ($p_A = p_B$), то склад рідинної та парової фаз рівний. Такий стан характерний для розчинів гомологів (наприклад, бензол – толуол).

Використовуючи відомий закон Дальтона щодо парціальних тисків та закон Рауля у вигляді (8.11), шляхом нескладних математичних перетворень можна отримати наступні вирази:

$$p = p_a + p_b = p_A(1-x) + p_Bx \quad (8.15)$$

$$p = p_A + (p_B - p_A) \cdot x \quad (8.16)$$

Очевидно, що останні два рівняння – це рівняння прямих. Використовуючи граничні умови та припускаючи, що компонент B більш леткий, можна отримати графічну інтерпретацію закону Рауля (рис. 15). Якщо леткість компонента A вища, ніж леткість компонента B , то пряма 3 буде мати негативний кутовий коефіцієнт.

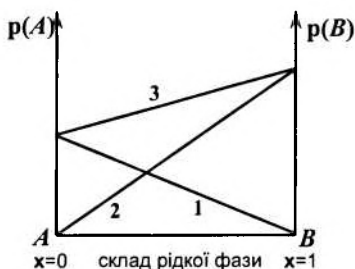


Рис. 15. Графічна інтерпретація закону Рауля:

$$1 - p_a = p_A(1-x);$$

$$2 - p_b = p_Bx;$$

$$3 - p = p_a + p_b.$$

8.3. Закон Рауля для реальних розчинів

Якщо ми маємо справу з реальними розчинами, тобто при розчиненні спостерігаються теплові ефекти, зміна об'єму системи, а також реальний характер міжмолекулярної взаємодії ($F_{A-A} \neq F_{B-B}$; $F_{A-B} \neq F_{A-A} \neq F_{B-B}$), то експеримент показує певні відхилення від закону Рауля (рис. 11 та 12). При цьому для кожної бінарної системи характер відхилення специфічний, залежності $p_a = f(x)$, $p_b = f(x)$ та $p = f(x)$ можна знайти тільки експериментальним шляхом, а математичні моделі цих відхилень побудувати неможливо.

Принципово можливі два варіанти відхилення від закону Рауля: позитивне (рис. 16) та негативне (рис. 17). Характерним для систем з позитивним відхиленням є те, що в процесі формування розчину спостерігається поглинання теплоти, яка йде на формування дрібніших частинок з великих (йдеться про процес розчинення домішки у розчиннику). Дрібні частинки відповідно до феноменологічної теорії броунівського руху, мають більш високу рухливість, легше випаровуються з поверхні розчину. Це обумовлює підвищення тиску пари компонента над реальним розчином (суцільні лінії) порівняно з тиском пари компонента над ідеальним розчином (пунктирні лінії).

Для систем з негативним відхиленням від закону Рауля характерним є процес утворення розчину з виділенням теплоти. Цей ефект обумовлений формуванням більших частинок у системі з дрібних. Більші частинки мають знижену рухливість, погано випаровуються з поверхні розчину, що обумовлює хід кривих $p_a = f(x)$, $p_b = f(x)$ та $p = f(x)$ над реальним розчином (суцільні лінії на рис. 17).

Слід відзначити, що запропонована модель є приблизною, добре описує системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів та не враховує можливу взаємодію між молекулами розчинника та речовини, що розчиняється.

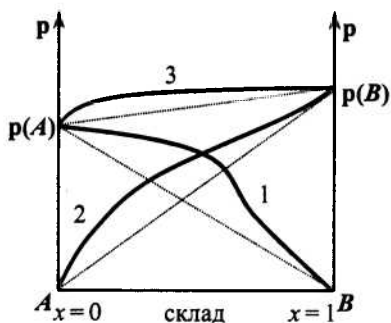


Рис. 16. Позитивне відхилення від закону Рауля

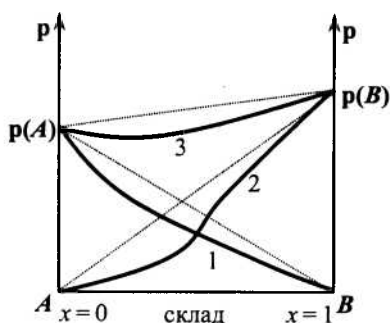


Рис. 17. Негативне відхилення від закону Рауля

8.4. Закони Коновалова

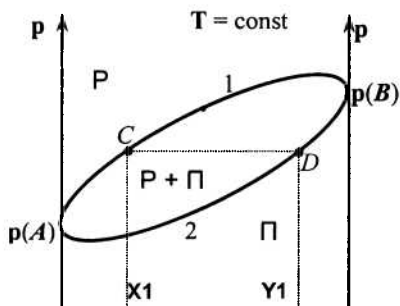
Закон Рауля дає можливість в окремих випадках проаналізувати поведінку реальних розчинів, а саме у тих випадках, коли в системі не спостерігається формування сполук у процесі розчинення, а також коли системи – сильно розбавлені розчини.

В основу вивчення поведінки реальних розчинів покладено закони Коновалова. Ці закони, а також сучасні теорії базуються на комплексі фізико-хімічних методів аналізу, запропонованих Курнаковим. У свою чергу, в основу методів Курнакова покладено фазові діаграми та методи їх аналізу. При розгляді закону Рауля ми аналізували залежності тиску насиченої пари над розчином від складу рідинної фази. Але експеримент показує, що тиск насиченої пари над розчином залежить не тільки від складу рідинної фази (розчину), а й від складу газоподібної фази над розчином. У більшості випадків склад рідинної та газоподібної фаз різко відрізняються.

Розглянемо ці положення на дуже простому прикладі. Візьмемо двокомпонентну систему $A - B$ і припустимо, що леткість компонента B вища за леткість компонента A . Нехай для системи характерним є слабке позитивне відхилення від закону Рауля. Для такої системи діаграма, що описує залежність тиску насиче-

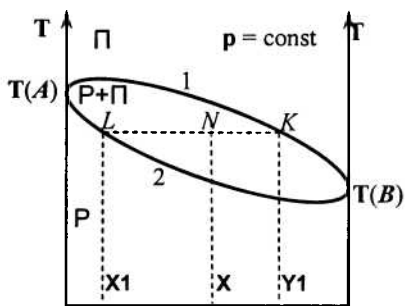
ної пари від складу рідинної та парової фаз [$p = f(x, y)$], наведена на рис. 18. Позначення наступні: крива 1 – залежність тиску насиченої пари над розчином від складу рідинної фази (так звана *крива рідини*); крива 2 – залежність тиску насиченої пари над розчином від складу газоподібної фази (так звана *крива пари*).

Обидві криві поділяють площину діаграми на три зони – дві гомогенні (рідина (P) і пара (Π)) та одну гетерогенну (P+Π). Точки перетинання ізобари CD з кривими 1 і 2 визначають відповідно склад рідинної (X_1) та парової (Y_1) фаз.



$x = 0$	склад (рідина)	$x = 1$
$y = 0$	склад (пара)	$y = 1$

Рис. 18. Діаграма «склад – тиск насиченої пари»



$x = 0$	склад (рідина)	$x = 1$
$y = 0$	склад (пара)	$y = 1$

Рис. 19. Діаграма «склад – температура кипіння»

На рис. 19 показана діаграма «склад – температура кипіння» для систем, зображених на рис.18, тобто для систем, які мають слабке позитивне відхилення від закону Рауля та більш високу леткість компонента B. Крива 1 показує залежність температури кипіння від складу парової фази (так звана *крива пари*), крива 2 – залежність температури кипіння від складу рідини (*крива рідини*).

Коновалов встановив два закони, які дозволяють проаналізувати поведінку реальних систем. Згідно з **першим законом Коновалова**:

а) *концентрація того з компонентів у паровій фазі більша, додавання якого до рідинної фази підвищує загальний тиск парів,*

тобто знижує температуру кипіння розчину при фіксованому тиску;

б) підвищення концентрації даного компонента у рідинній фазі (відносні одиниці) підвищує його концентрацію у паровій фазі.

Використовуючи наведені діаграми, наприклад діаграму «склад – температура кипіння» (рис.19), можна визначити не тільки склади рівноважних фаз, а й абсолютні кількості компонентів. Для цього використовують так зване *правило важеля*, суть якого полягає у наступному (рис.19). Нехай ми маємо суміш, склад і температура якої визначені положенням точки N . Проведемо через цю точку ізотерму (пунктирна лінія, паралельна осі абсцис) до перетинання з кривими 1 і 2 у точках K і L відповідно. Тоді правилу важеля можна надати такого вигляду:

Кількість пари, що утворюється при температурі кипіння рідини, так відноситься до кількості рідини, як відрізок LN до відрізка NK :

$$\frac{m_p}{m_r} = \frac{LN}{NK} \quad (8.17)$$

Слід також відзначити, що рідини, для яких виконується перший закон Коновалова, можна повністю поділити на складові компоненти шляхом ректифікації.

Системи, для яких характерним є слабе негативне відхилення від закону Рауля, мають фазові діаграми, подібні діаграмам рис.18 та 19, але з протилежним напрямом згинання кривих. Якщо системи мають дуже сильні відхилення (позитивні чи негативні), то криві рідини та пари мають максимуми або мінімуми на фазових діаграмах (рис. 20 та 21). При цьому також обумовлюються умови рівності тисків та температур кипіння компонентів. Фазові діаграми рис. 20 і 21 відповідають вищій леткості компонента B .

Для систем, приклади фазових діаграм яких наведені на рис. 20 і 21, можна дати аналіз, використовуючи **2-й закон Коновалова**.

Точки максимуму та мінімуму на кривих загального тиску та температури кипіння відповідають розчинам, склад яких у рідинній та у паровій фазах однаковий.

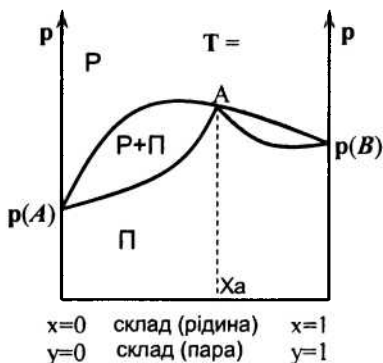


Рис. 20. Діаграма «склад – тиск насиченої пари» для систем з сильним позитивним відхиленням від закону Рауля

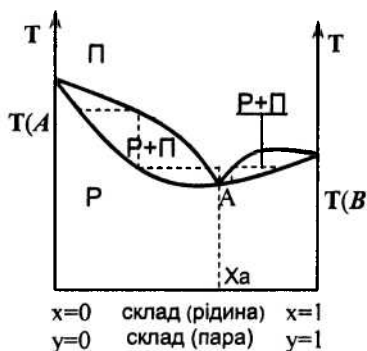


Рис. 21. Діаграма «склад – температура кипіння» для систем із сильним позитивним відхиленням від закону Рауля

Розчини, які описуються другим законом Коновалова, називають *азеотропними*. Із рис. 21 видно, що розчини, для яких виконується другий закон Коновалова, неможливо поділити на складові шляхом ректифікації, тобто отримати компоненти A і B у чистому вигляді. Теоретично можна отримати тільки один з компонентів (наприклад, A) та *азеотроп*, тобто поєднання компонентів A і B . Це обумовлено тим, що склад рідинної та парової фаз, а також пружності парів компонентів у точці екстремуму однаковий.

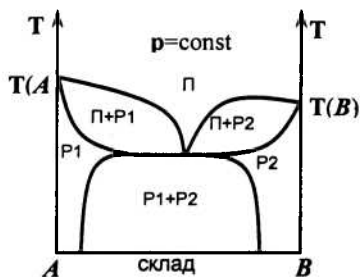


Рис. 22. Діаграма «склад – температура кипіння» для систем із обмеженою розчинністю рідин

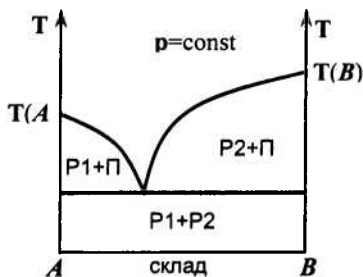


Рис. 23. Діаграма «склад – температура кипіння» для систем, компоненти яких взаємно не розчиняються

Наведемо ще типові діаграми для систем з обмеженою розчинністю компонентів (рис. 22) та для систем, компоненти яких взаємно не розчиняються (рис. 23). У першому випадку (рис. 22) зі зміною температури та загального складу системи може спостерігатися або одна фаза (P_1 чи P_2), або обидві ($P_1 + P_2$). Кількісні співвідношення між насиченою парою та рідиною можна визначити за правилом важеля.

Другий варіант (рис.23) реалізується на практиці у тих випадках, коли звичайна перегонка неможлива, оскільки температура розпаду однієї з речовин нижча, ніж температура кипіння системи при атмосферному тиску. У цих випадках використовують так звану *перегонку з водяною парою*. Температура кипіння такої системи нижча, ніж температура кипіння чистої речовини. Кількісним показником процесу перегонки з парою є коефіцієнт витрат

$$K = \frac{m_0}{m_i},$$

де m_0 – маса водяної пари; m_i – маса рідини.

8.5. Властивості розчинів твердих речовин у рідинах

Основу теорії розчинів твердих тіл у рідині складає важливе положення.

Тиск пари над чистим розчинником завжди більший, ніж тиск пари над розчином.

З точки зору теорії міжмолекулярної взаємодії, це положення очевидне, оскільки наявність твердої речовини у розчині знижує кількість молекул розчинника в одиниці об'єму, що у свою чергу знижує кількість молекул розчинника, які можуть перейти з рідинної фази у газоподібну за одиницю часу.

Позначимо пружність пари над чистим розчинником як p_0 , а пружність пари розчинника над розчином за наявності твердої речовини, розчиненої у розчиннику, як p . Тоді, використовуючи закон Рауля, можна записати вираз:

$$X = \frac{p_0 - p}{p_0}, \quad (8.18)$$

де X – молярна частка твердої розчиненої речовини.

Закон Рауля також дає можливість зробити висновок, що температура кипіння такого розчину вища за температуру кипіння чистого розчинника.

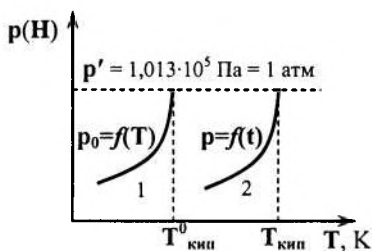


Рис. 24. Діаграма
«тиск насиченої пари – температура кипіння».
Варіант твердої розчиненої речовини

Розглянемо типову діаграму « $p - T$ » для випадку «тиск насиченої пари – температура кипіння» (рис.24). Крива 1 показує залежність тиску насиченої пари розчинника над поверхнею чисто-

го розчинника від температури, крива 2 – залежність тиску пари розчинника над поверхнею розчину (тобто за наявності твердої розчиненої речовини).

Маємо висновок:

Температура кипіння – це така температура, при якій тиск насиченої пари над розчином дорівнює атмосферному тиску.

Це значить, що температурі кипіння відповідає перетинання ізобари $p' = 1,013 \cdot 10^5$ Па з кривими 1 і 2. Підвищення температури кипіння $\Delta T_{\text{кип}}$ визначається співвідношенням:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0,$$

де $T_{\text{кип}}$ – температура кипіння розчину; $T_{\text{кип}}^0$ – температура кипіння чистого розчинника.

Стосовно процесу кипіння виконується **перший висновок із закону Рауля**, а саме:

Підвищення температури кипіння $\Delta T_{\text{кип}}$ неелектроліту пропорційне його моляльній концентрації

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m, \quad (8.19)$$

де m – моляльна концентрація розчиненої речовини; E – ебуліоскопічна константа.

Фізичний зміст ебуліоскопічної константи – це фізична величина, яка чисельно дорівнює збільшенню температури кипіння розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини в 1000 мл розчину; при цьому виконується співвідношення:

$$m = \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot M_1},$$

де m_1 – маса розчиненої речовини; m_2 – маса розчинника; M_1 – молярна маса розчиненої речовини.

Ебуліоскопічна константа залежить тільки від природи та властивостей розчинника. Так, наприклад, для води вона складає величину 0,513 град/моль. У загальному випадку ебуліоскопічну константу можна визначити за формулою:

$$E = \frac{R \cdot T_{\text{кип}}^0{}^2 \cdot M^0}{\Delta H \cdot 1000}, \quad (8.20)$$

де ΔH – ентальпія фазового переходу.

Розглянемо тепер процес змерзання розчинів, використовуючи діаграму рис. 25. Наведені залежності – криві $p_0 = f(T)$ та $p = f(T)$ відповідають кривим 1 і 2 рис. 24. Крива 3 – залежність тиску насиченої пари над твердим розчином від температури.

Коли відбувається процес змерзання, твердий розчин перебуває у стані рівноваги з твердим розчинником.

Тому **температура змерзання** – це температура, при якій тиск пари над твердим розчином дорівнює тиску пари над чистим твердим розчинником. Тобто температуру змерзання знаходять як точки перетину кривої 3 з кривими 1 і 2.

Діаграма на рис. 25 показує, що температура $T_{зм}$ розчину нижча, ніж температура $T_{зм}^0$ чистого розчинника; при цьому $\Delta T_{зм} = T_{зм}^0 - T_{зм}$.

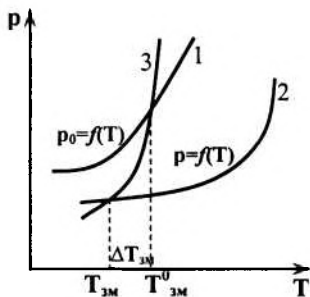


Рис. 25. Діаграма «тиск насиченої пари – температура змерзання». Варіант твердої розчиненої речовини

Щодо змерзання справедливий другий висновок із закону Рауля:

Зниження температури змерзання розчину у порівнянні з температурою змерзання чистого розчинника пропорційне його молярній концентрації:

$$\Delta T_{зм} = K_{кр} \cdot m, \quad (8.21)$$

де $K_{кр}$ – криоскопічна константа, тобто фізична величина, яка чисельно дорівнює зниженню температури змерзання одномолярного розчину.

Величина $K_{кр}$ залежить тільки від природи розчинника, тобто її можна розрахувати за формулою:

$$K_{кр} = \frac{R \cdot T_{3M}^0 \cdot M^0}{\Delta H \cdot 1000}, \quad (8.22)$$

де ΔH – ентальпія фазового переходу.

8.6. Закон розподілу. Екстракція. Осмотичний тиск

Розглянемо систему, яка складається з двох рідин, що не змішуються одна з одною (рис. 26). Введемо в цю систему третій компонент (позначений на рис. 26 чорними точками). Експеримент доводить, що деякий час у системі спостерігається певна рівновага. Цей стан описує *закон Нернста–Шилова*:

Відношення концентрації третього компонента в обох фазах при фіксованій температурі є величиною сталою, яка не залежить від концентрації третього компонента:

$$K = \frac{C_1}{C_2}, \quad (8.23)$$

де K – константа розподілу;

C_1 і C_2 – концентрації третього компонента у першій та другій фазах відповідно.

У деяких випадках аналітичний запис закону розподілу дещо ускладнюється:

$$K = \frac{C_1}{C_2^m}, \quad (8.24)$$

що обумовлено дисоціацією або асоціацією молекул третього компонента у розчині.

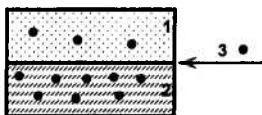


Рис. 26. До закону розподілу Нернста–Шилова

Закон розподілу Нернста–Шилова – теоретична основа процесу екстракції:

Екстракція – процес виділення розчиненої речовини з розчину за допомогою розчинника (екстрагенту), який не змішується з розчином, але розчинена речовина, в екстрагенті розчинюється краще.

Процес екстракції можна обґрунтувати теоретично. Розглянемо кількісні його критерії. Позначимо об'єм речовини, яка екстрагується, як V_0 , об'єм екстрагенту – як V_e , масу компонента, що екстрагується та знаходиться початково у розчині – як m_0 . Припустимо, що зроблено n екстракцій. Тоді у розчині залишиться маса m_n компонента, що екстрагується, яку можна оцінити за формулою:

$$m_n = \left[\frac{k \cdot V_0}{k \cdot V_0 + V_e} \right]^n \cdot m_0, \quad (8.25)$$

де k – константа розподілу у відповідності із законом Нернста–Шилова.

З останнього рівняння маємо, що ступінь виділення компонента з розчину визначається об'ємами екстрагента V_e та рідини V_0 , що екстрагується.

Але у значно більший вплив на ступінь екстракції має вплив кількість екстракцій.

Розглянемо наступний момент. У процесі розчинення змінюються властивості не тільки розчиненої речовини, а й властивості розчинника за рахунок зменшення концентрації його молекул в одиниці об'єму. Таке зменшення концентрації молекул розчинника обумовлює явище **осмосу**.

Осмос – це явище довільного проникнення ($\Delta G < 0$) молекул розчинника через напівпроникну мембрану.

Як фізико-хімічне явище, осмос обумовлений ентропійним фактором – прагненням системи до рівноважного розподілу компонентів внаслідок теплового руху молекул речовини. В реальних умовах довільно проходять процеси у напрямі зрівнювання таких параметрів, як температура T , тиск p , концентрація C , хі-

мічний потенціал μ . Це знаходиться у повній відповідності з другим законом термодинаміки.

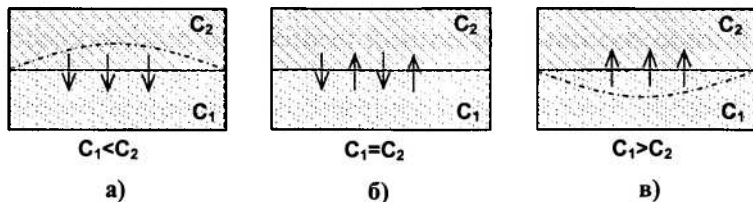


Рис. 27. Схематичне зображення явища осмосу

Розглянемо схематично явище осмосу (рис. 27). Нехай є два розчини, які розділені напівпроникною мембраною. Позначимо через C_1 та C_2 концентрації розчиненої речовини у розчинах 1 і 2 відповідно. Рис. 27а відповідає випадку $C_1 < C_2$. Внаслідок цього розчинена речовина з шару, де її концентрація більша, переходить через мембрану в шар, де її концентрація менша. Оскільки розчинник отримає підвищений тиск, мембрана прогинається у бік, позначений пунктирною лінією. Процес продовжується до тих пір, доки концентрації розчиненої речовини не зрівняються. Додатковий тиск розчинника, завдяки якому мембрана прогинається, отримав назву *осмотичного тиску*. Осмотичний тиск розбавлених розчинів можна описати за допомогою закону Вант-Гоффа.

Осмотичний тиск розбавлених розчинів прямо пропорційний концентрації і температурі:

$$\pi = C \cdot R \cdot T . \quad (8.26)$$

З цього закону видно, що його математичний запис аналогічний рівнянню стану ідеального газу:

$$pV = \nu RT; \quad p = \frac{\nu RT}{V}; \quad \frac{\nu}{V} = C;$$

$$p = C \cdot R \cdot T.$$

Таким чином, використовуючи останні перетворення, можна дати таке визначення осмотичному тиску:

Осмотичний тиск дорівнює такому тиску газу, який мала б розчинена речовина, якби вона знаходилась у газоподібному стані та займала такий об'єм, який займає розчин.

Розчини, які мають однаковий осмотичний тиск, називають **ізотонічними** (рис. 27,б).

Осмо́с як явище має велике значення для життєдіяльності живих організмів, а також у деяких технологічних процесах харчових виробництв (наприклад, набухання та сушіння зерна). При проростанні зерна у сухій землі (вологість приблизно 6 %) розвиваються величини осмотичного тиску близько 40 МПа, що забезпечує проривання зовнішньої оболонки зерна та його проростання.

Якщо на клітину діє високий тиск, то спостерігається виділення води. Це явище отримало назву **зворотного осмосу**. Воно широко використовується у багатьох технологічних процесах.

8.7. Діаграми розчинності (плавкості). Обмежено розчинні рідини

Методи хімічного аналізу не завжди дають можливість встановити склад багатьох сполук. У цих випадках на допомогу дослідникам приходять фізичні методи, які побудовані на аналізі фазових діаграм.

Якщо використати криві охолодження (нагрівання) тих чи інших систем, то факт наявності того чи іншого фазового переходу відповідатиме появі площин або випуклостей на кривих залежності $T = f(\tau)$ (рис. 28). Ділянка АВ на кривій охолодження розчину (рис.28,б) відповідає процесу кристалізації – виділенню з розчину розчиненої речовини. Площина ВС на рис. 23,б та горизонтальні площини на рис. 28,а відповідають фазовим переходам.

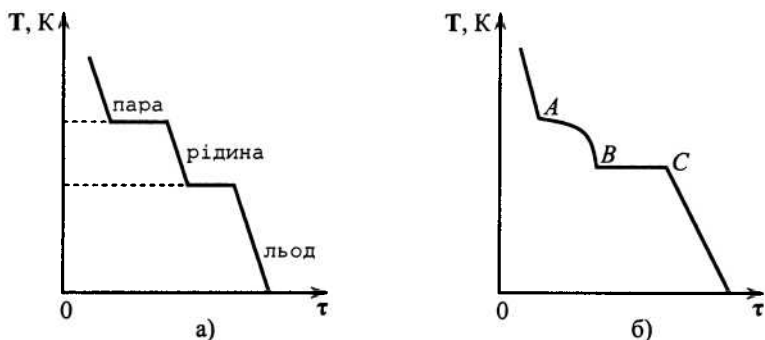


Рис. 28. Криві охолодження (нагрівання) води (а) та розчину (б):
 $T = f(\tau)$, τ – тривалість процесу

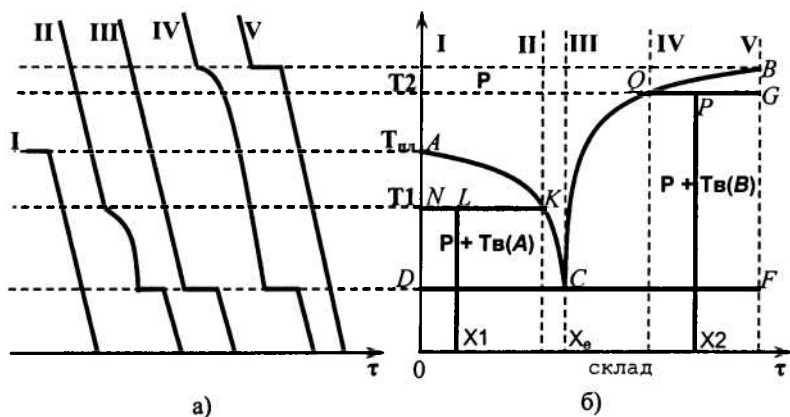


Рис. 29. Методика побудови фазових діаграм (б)
 із використанням кривих охолодження (а)

Щоб наочно показати методику використання фізичних методів при аналізі складу деяких сполук, розглянемо діаграму системи, компоненти якої не утворюють ізоморфних розчинів (роз-

чинів у твердому стані). Подібні діаграми будують з використанням кривих охолодження (рис. 29). Лінія ACB показує залежність температури початку кристалізації від складу суміші; вона називається *лінією ліквідуса*. Лінія DCF визначає умови кінця кристалізації та називається *лінією солідуса*. Нижче лінії солідуса система перебуває у твердому стані.

Стан системи, при якому рідинна фаза перебуває у стані рівноваги водночас з двома твердими фазами, називається *евтектикою* (на рис. 29 це точка C). Склад X_E називається *евтектичним*, а температура, при якій існує цей рівноважний стан – *евтектичною температурою* T_E . Якщо це система «сіль – вода», то точка C називається *кріогідратною*.

Щоб визначити число ступенів свободи, використовують правило Гіббса; для знаходження відносної кількості фаз використовують правило важеля (див. вище). Так, наприклад, при температурі T_1 і складі X_1 (точка L) відношення мас рідин (m_P) до мас твердої речовини (m_T) визначаються виразами:

$$\frac{m_P}{m_T} = \frac{NL}{LK} \quad (\text{точка } L); \quad \frac{m_P}{m_T} = \frac{PG}{QP} \quad (\text{точка } P).$$

Фазові діаграми широко застосовуються при перегонці з парою (розглянуто вище), очищенні речовин методом перекристалізації (виділення цукру з цукрового сиропу), при готуванні охолоджуючих сумішей. Використання водно-сольових розчинів дозволяє отримати достатньо великі негативні температури. Так, наприклад, для розчину $NaCl$, концентрація якого складає 22,43 % (за масою) евтектична температура $t_E = -21,2$ °C. Для водного розчину HBr , який містить 41,3% солі (за масою), $t_E = -41,3$ °C.

Розглянемо обмежено розчинені рідини. До цієї категорії систем відносяться рідини, які при змішуванні не утворюють однофазну систему. Їх рівноважна суміш складається з двох окремих рідинних шарів. Часто ці рідинні суміші є розчинами з переважаючим вмістом одного із компонентів. Склад рівноважних рідинних шарів визначається температурою. Температура, при досягненні якої спостерігається необмежена взаємна розчинність, називається *критичною температурою розчинності* T_K .

Крива, яка показує залежність складу рівноважних шарів від температури, називається *кривою розширення*. Характерний

вид подібної кривої зображено на рис. 30. Ліва гілка (ділянка AK) описує склад водного шару від температури, права гілка кривої AKB (ділянка KB) – склад анілінового шару від температури. За межами цієї кривої система гомогенна – це звичайний розчин. Область діаграми, що знаходиться в середині кривої розшарування (штрихована область), відповідає двофазній системі, яка складається з двох розчинів. Склад цих розчинів визначається точками, які лежать на кривій розшарування. Наприклад, суміш, яка відповідає точці c (визначається температурою T_1), розшарується на розчин аніліну у воді (склад визначається точкою a) та на розчин води в аніліні (склад визначається точкою b). Ділянки ac і bc характеризують кількості цих розчинів.

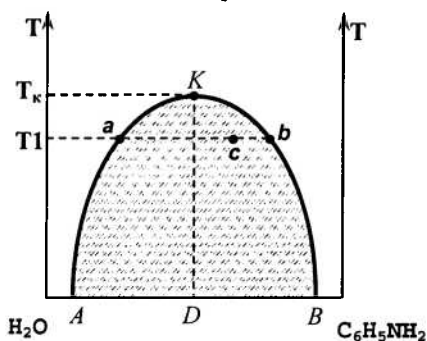


Рис. 30. Крива розшарування суміші «вода – анілін»

Нарешті, розглянемо основні положення методів аналізу трикомпонентних систем. Для зображення складу подібних систем використовують рівнобічний трикутник концентрацій (рис. 31,а; 31,б). Склад трикомпонентної системи можна позначити за допомогою точки (наприклад M), розміщеної всередині трикутника концентрацій. Відрізки, проведені з точки M , дозволяють охарактеризувати склад довільної трикомпонентної системи.

Справедливі співвідношення:

а) для методу Гіббса

$$\frac{h_A}{h} + \frac{h_B}{h} + \frac{h_C}{h} = 1; \quad (8.27)$$

б) для методу Розебума

$$\frac{L_A}{L} + \frac{L_B}{L} + \frac{L_C}{L} = 1. \quad (8.28)$$

Вибір того чи іншого методу оцінки складу трикомпонентної суміші не має впливу на остаточний результат, оскільки справедливі співвідношення:

$$\frac{h_A}{h} = \frac{L_A}{L}; \quad \frac{h_B}{h} = \frac{L_B}{L}; \quad \frac{h_C}{h} = \frac{L_C}{L}.$$

Ці співвідношення можуть бути використані для характеристики молярної частки відповідного компонента (*A*, *B* або *C*).

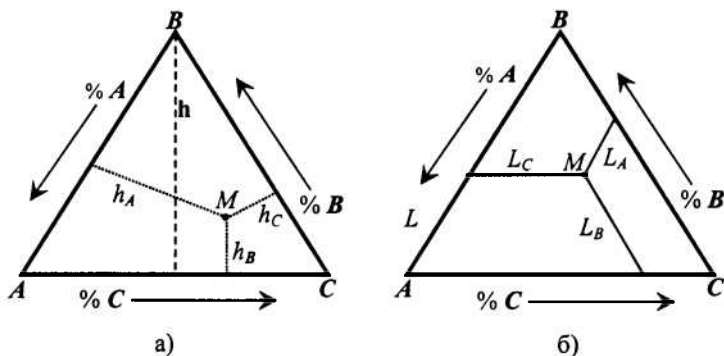


Рис. 31. До методики визначення складу трикомпонентної системи:

а) метод Гіббса;

б) метод Розебума

При проведенні аналізу складів трикомпонентних систем доцільно наносити на площину рівнобічного трикутника концентрацій сітку ліній, паралельних сторонам трикутника, а на сторонах трикутника наносити поділкі, що характеризують концент-

рації компонентів. Усі точки, розташовані на будь-якій стороні трикутника концентрацій, позначають склад відповідних бінарних систем – AB , AC або BC .

Контрольні запитання до теми 8

1. Які ви знаєте способи вираження концентрації розчинів?
2. Виведіть рівняння закону Рауля, виходячи з умов фазової рівноваги у двофазних двокомпонентних системах.
3. Дайте формулювання закону Рауля для розчинів летких компонентів та для твердих речовин в розчинниках. Дайте графічне зображення закону. В чому полягають додатні та від'ємні відхилення від закону Рауля для реальних розчинів?
4. Сформулюйте перший закон Коновалова. Дайте графічне пояснення закону за допомогою діаграми стану системи “тиск пари – склад” при $T = \text{const}$.
5. Сформулюйте другий закон Коновалова. Дайте графічне пояснення закону за допомогою діаграми стану системи “тиск пари – склад” при $T = \text{const}$. Які розчини називають азеотропними?
6. У чому полягає застосування законів Коновалова щодо фракційної перегонки летких сумішей? Дайте пояснення за допомогою аналізу діаграм стану систем “температура кипіння склад” при $P = \text{const}$.
7. Охарактеризуйте основні властивості розчинів твердих речовин у рідинах.
8. Як залежить підвищення температури кипіння розчину від його концентрації? На чому заснований ебуліоскопічний метод дослідження? Що називають ебуліоскопічною сталою та як вона визначається?
9. Як залежить зниження температури замерзання розчину від його концентрації? На чому заснований кріоскопічний метод дослідження? Що називають кріоскопічною сталою та як вона визначається?
10. Охарактеризуйте явище осмосу. Що називають осмотичним тиском? Сформулюйте закон осмотичного тиску Вант–Гоффа.
11. Сформулюйте закон розподілу Нернста–Шилова. Поясніть застосування закону розподілу до вивчення процесів екстракції.

ТЕМА 9. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ЕЛЕКТРОЛІТАХ

Електроліти – це речовини, розчини та розплави, які здатні проводити електричний струм, тобто ці речовини характеризуються електропровідністю. Електропровідність електролітів обумовлена наявністю у середовищі заряджених частинок – іонів, які є носіями електричного струму. Цим електроліти принципово відрізняються від інших матеріалів, що проводять електричний струм – металів, напівпровідників, у яких носіями електричного струму є електрони (метали та напівпровідники), а також псевдозаряди – «дірки» (напівпровідники р-типу).

З точки зору фізико-хімічних характеристик, електроліти суттєво відрізняються від розбавлених розчинів. У першу чергу це стосується тиску насиченої пари, осмотичного тиску, температури кристалізації та кипіння, інших фізико-хімічних властивостей. Розглянемо деякі основні закони поведінки електролітів.

9.1. Основні положення теорії Арреніуса

При утворенні електролітів молекули електроліту дисоціюють на іони; дисоціація йде не до кінця, її можна охарактеризувати ступенем дисоціації α :

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{заг}}}; \quad \alpha < 1. \quad (9.1)$$

Експеримент показує, що співвідношення температур кипіння електроліту та неелектроліту при однакових концентраціях суттєво більше за одиницю. Аналогічно, більше одиниці і відношення зниження тисків насиченої пари, температури кристалізації, осмотичного тиску електролітів та неелектролітів.

Розрахункові формули, які описують ці явища та розглянуті у попередніх розділах підручника, Вант-Гофф запропонував дещо змінити та ввести так званий коефіцієнт, який у наступному отримав назву *ізотонічного коефіцієнта Вант-Гоффа*. Математичний вираз для цього коефіцієнта має вигляд:

$$i = \frac{N_c}{N} = 1 + (v - 1) \cdot \alpha; \quad i > 1, \quad (9.2)$$

де N_c – кількість іонів та молекул, які не продисоціювали;

N – загальна кількість молекул;

ν – кількість іонів, що утворюється при дисоціації 1 моля речовини;

α – ступінь дисоціації за рівнянням (9.1).

Для електролітів концентрація частинок у розчині завжди більша, ніж концентрація усіх молекул речовини. Тому для розрахунків, пов'язаних з використанням концентрації частинок електролітів, у відповідні формули слід вносити додатки – ізотонічний коефіцієнт i , визначений за рівнянням (9.2). Тоді для розчинів електролітів наведені вище формули можна переписати у вигляді:

$$\begin{aligned}\pi &= i \cdot C \cdot R \cdot T \\ \Delta T_K &= i \cdot E \cdot m \\ \Delta T_{3M} &= i \cdot K_{KP} \cdot m \\ \Delta p &= i \cdot p^0 \cdot x\end{aligned}\tag{9.3}$$

Основну ідею теорії електролітичної дисоціації Арреніуса можна сформулювати так: при утворенні розчину електроліту відбувається дисоціація розчинюваної речовини. При цьому ступінь дисоціації тим вищий, чим більший ступінь розбавлення електроліту. Ця теорія була сформульована як феноменологічна у другій половині XIX століття. Вона досить проста, у ній не розглядаються причини дисоціації, не враховуються сили взаємодії між частинками (електричні та міжмолекулярні), не враховується утворення сольватів та інші явища. Разом з тим, ця теорія розкриває фізичний зміст багатьох дослідних явищ, які супроводжують процеси утворення електролітів.

Ступінь дисоціації можна визначити дослідним шляхом при вивченні різноманітних властивостей розчинів: тиску насиченої пари, температури кристалізації та кипіння, осмотичного тиску, електричної провідності розчинів електролітів та ін. Вивчення ступеня дисоціації електролітів дало можливість поділити всі відомі електроліти на дві групи – *сильні* та *слабкі*.

Для розчинів слабких електролітів, які дисоціюють на однозарядні іони ($KA \rightarrow K^+ + A^-$), константа дисоціації записується у вигляді:

$$K_{d,c} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad (9.4)$$

Останній вираз – математичний запис *закону розведення Освальда*.

Константа дисоціації розбавлених розчинів слабких електролітів не змінюється при розбавленні.

Слід відзначити, що константи рівноваги реакцій, які мають місце у розчинах електролітів, необхідно записувати через активності компонентів. Іншими словами, рівновагу дисоціації слід характеризувати постійністю величини $K_{d,a}$, в яку замість концентрації входять активності, а не величиною $K_{d,c}$, в яку входять концентрації.

9.2. Термодинамічна активність

У попередньому параграфі ми зазначали, що при вивчанні поведінки реальних розчинів, до яких можна віднести і електроліти, слід у відповідних формулах та виразах використовувати не концентрації, а активності. Під цим поняттям ми будемо розуміти наступне.

Термодинамічна активність a_i компонента розчину – це така фізична термодинамічна величина, підставивши яку в формулу для хімічного потенціалу замість концентрації робить її справедливою для реального розчину.

Математичний запис цього має вигляд:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}, \quad (9.5)$$

де p_i , p_i^0 – тиск насиченої пари над розчином і над чистим розчинником відповідно.

Щодо розрахунків та аналізу результатів експерименту поряд з активністю використовують поняття *коефіцієнта активності*, математичний запис якого має вигляд:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{C_i}, \quad (9.6)$$

де C_i – один із способів вираження концентрації.

Очевидно, що параметр γ_i визначається та залежить від способу вираження концентрації.

Коефіцієнт активності γ_i характеризує ступінь відхилення властивостей компонента у реальному розчині від його властивостей в ідеальному розчині. Якщо $\gamma_i = 1$, то із виразу (9.6) маємо: $a = C$. Аналогічний висновок справедливий також і для сильно розведених розчинів.

Стосовно розчинів електролітів можна відзначити що, якщо розчин електроліту дисоціює на p катіонів та на g аніонів, то термодинамічну активність можна розрахувати за формулою:

$$a = a_+^p \cdot a_-^g . \quad (9.7)$$

Середня активність електроліту визначається як:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+^p \cdot a_-^g} . \quad (9.8)$$

Так само можна визначити коефіцієнт активності та середній коефіцієнт активності:

$$\gamma = \gamma_+^p \cdot \gamma_-^g ; \quad \gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+^p \cdot \gamma_-^g} . \quad (9.9)$$

Коефіцієнти активності аніонів та катіонів можна розрахувати за формулами:

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{p \cdot m} ; \quad \gamma_- = \frac{a_-}{g \cdot m} , \quad (9.10)$$

де m – молярна концентрація.

У не дуже концентрованих розчинах електролітів спостерігаються певні відхилення. У першу чергу це стосується коефіцієнтів активності. Фізична природа цих відхилень – електростатична взаємодія іонів. Чисельні значення коефіцієнтів активності залежать тільки від концентрації іонів та їх зарядів. Сукупний вплив цих факторів можна охарактеризувати *іонною силою розчину* J , яка визначається як напівсума добутків концентрацій іонів на другий ступінь їх зарядів:

$$J = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot Z_i^2 , \quad (9.11)$$

де m_i – молярна концентрація іонів;
 Z_i – їх валентність.

Як бачимо, для електроліту, який містить тільки одновалентні іони, іонна сила розчину чисельно дорівнює його молярній концентрації: $J = m$.

Для сильно розбавлених розчинів електролітів дослідним шляхом був встановлений **закон іонної сили розчину**, який можна визначити так:

Середній коефіцієнт активності електроліту визначається тільки іонною силою розчину і не залежить від природи та концентрації окремих іонів.

Раніше було визначено, що коефіцієнт активності нескінченно розбавлених розчинів дорівнює 1. З підвищенням концентрації параметр γ_{\pm} спочатку зменшується, що пов'язано із зростанням сил тяжіння між іонами, а потім, коли сили відштовхування переважають сили тяжіння і стають домінуючими, він зростає і його чисельні значення перевищують 1.

Наприкінці цього розділу розглянемо деякі основні положення **теорії сильних електролітів**, яка була запропонована Дебаєм та Гюккелем у 1923 році. В основу цієї теорії покладені такі положення:

1. Іони електроліту взаємодіють між собою. Сили взаємодії електростатичні, їх можна розрахувати за законами електростатики.

2. Розчинник впливає на характер взаємодії між іонами. Цей вплив можна врахувати, якщо ввести у відповідні формули та рівняння діелектричну проникність розчинника як ізотропного суцільного середовища.

3. Характер взаємодії окремого іона з оточуючими його іонами (у теорії сильних електролітів такий іон називають **центральним**) рівнозначний його взаємодії з уявною **іонною атмосферою**, для якої характерним є неперервний рівномірний розподіл електричного заряду в просторі.

4. Розмірами центрального іона можна знехтувати та вважати його точковим зарядом.

Друге припущення щодо електростатичної природи взаємодії іонів розкриває різницю між розчинами сильних електролітів та ідеальних розчинів. Дебай та Гюккель запропонували кількісну

оцінку ступеня відхилення розчину сильного електроліту від ідеального розчину та метод знаходження коефіцієнта активності електроліту. Вони запропонували рівняння (пізніше це рівняння отримало назву *рівняння граничного закону Дебая–Гюккеля*), яке справедливе та виконується для дуже розбавлених бінарних розчинів сильних електролітів; це рівняння має вигляд:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot Z_{+} \cdot Z_{-} \cdot \sqrt{J} , \quad (9.12)$$

де γ_{\pm} – середній коефіцієнт активності електроліту;

Z_{+} і Z_{-} – заряди іонів;

J – іонна сила розчину;

A – коефіцієнт, який залежить від температури та діелектричної проникності розчинника.

Так, наприклад, для розбавлених водних розчинів сильних електролітів при температурі 298 К параметр $A = 0,5$; формула (9.12) перетворюється і має такий вигляд:

$$\lg \gamma_i \approx \frac{Z_i^2 \cdot \sqrt{J}}{2} . \quad (9.13)$$

Два останні вирази теоретично обґрунтовують закон іонної сили, бо стверджують, що при постійній іонній силі розчину параметр γ_{\pm} для усіх електролітів однаковий і не залежить від природи електроліту.

9.3. Нерівноважні процеси в електрохімічних системах. Закони Фарадея. Електроліз

Експериментально був встановлений тісний взаємозв'язок між електричними та хімічними явищами, при яких відбуваються взаємні перетворення електричної та хімічної енергії. Процеси, які відбуваються на межі поділу фаз, здатних обмінюватися зарядженими частинками, властивості систем, у яких ці перетворення спостерігаються, а також умови реалізації та закономірності перебігу подібних процесів вивчає *електрохімія*.

Електрохімічні системи можна розподілити на дві групи:

1. *Гальванічні елементи* – це такі електрохімічні системи, у яких відбувається самочинна електрохімічна реакція, внаслідок якої в системі з'являється електричний струм.

2. **Електролізери** – це такі електрохімічні системи, в яких хімічні реакції відбуваються за рахунок електричного струму.

Умовою рівноваги в електрохімічних системах є відсутність електричного струму.

Розглянемо нерівноважні процеси в електрохімічних системах, найбільш характерним з яких є процес електролізу. Проходження електричного струму через електрохімічну систему обумовлює окислювально-відновні реакції на електродах. Були встановлені певні кількісні закономірності наслідків цих реакцій; вперше ці закономірності встановив Фарадей.

Перший закон Фарадея.

Маса речовини, в якій відбуваються хімічні перетворення під дією електричного струму, прямо пропорційна кількості електрики, який проходить через електролізер:

$$m = K_e \cdot q; q = J \cdot \tau, \quad (9.14)$$

де K_e – **електрохімічний еквівалент речовини**, або **маса речовини, що виділяється при проходженні через систему 1 кулона електрики**.

У рівнянні (9.14) маємо такі позначення: q – кількість електрики, J – сила струму, τ – час проходження електричного струму через систему.

Маса речовини, яка виділяється на катоді (цей процес відбувається під дією електричного струму), певним чином залежить від фізико-хімічної природи речовини; ця залежність визначається **другим законом Фарадея**:

Маси різних речовин, що виділяються при проходженні однакової кількості електрики, пропорційні їх хімічним еквівалентам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}. \quad (9.15)$$

Із зазначеного вище маємо:

*Для електрохімічних перетворень 1-го еквівалента будь-якої речовини потрібна однакова кількість електрики; це так зване **число Фарадея**:*

$$F = 96500 \text{ Кл/моль} = 26,8 \text{ (А}\cdot\text{год)/моль.}$$

Об'єднаний закон Фарадея має вигляд:

$$m = \frac{E \cdot J \cdot \tau}{96500} \quad (9.16)$$

Слід відзначити, що при проходженні електричного струму через електролізер велике значення має густина струму – величина струму, віднесена до одиниці площі поверхні електрода: $j = J/S$.

9.4. Електропровідність розчинів електролітів

У теоретичних та експериментальних дослідженнях нерівноважних процесів у електрохімічних системах суттєву роль відіграють електричні властивості розчинів електролітів. У розрахунках часто використовують електричний опір розчину, або зворотну йому величину – електричну провідність. Слід відзначити, що при вивченні електричних властивостей металевих провідників основним параметром є опір, у той час як при дослідженні розчинів електролітів – електрична провідність. Застосування цього параметра дозволяє найкраще розкрити природу явищ, які спостерігаються, докладніше вивчити ті чи інші закономірності.

Розглянемо основні електричні характеристики розчинів електролітів, які використовуються при побудові різних моделей розчинів, формулюванні основних закономірностей та при розв'язанні практичних завдань.

Числа переносу. Проходження постійного струму через розчин електроліту обумовлює зміну характеру руху заряджених частинок розчину (іонів) – хаотичний рух змінюється спрямованим упорядкованим рухом. При цьому абсолютна швидкість руху іонів однозначно визначається напруженістю електричного поля.

Коли йдеться про абсолютну швидкість руху іонів, то цей параметр слід віднести до якої-небудь базової величини електричного поля. Домовимося, що абсолютна швидкість руху заряджених частинок – це швидкість, яку могли б мати частинки, якби напруженість електричного поля дорівнювала одиниці: $E = 1 \text{ В/м}$.

Очевидним є те, що кожний іон рухається зі своєю швидкістю та переносить певну кількість електрики. Щоб охарактеризу-

вати участь кожного з типу іонів у цьому процесі, використовують поняття **числа переносу** t – параметр, який чисельно дорівнює відношенню кількості електрики, що переноситься іонами даного типу (q_i), до загальної кількості електрики (q):

$$\begin{aligned} t_+ &= \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}; \\ t_- &= \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}, \end{aligned} \quad (9.17)$$

де v_+ та v_- – абсолютні швидкості іонів;

λ – еквівалентна електропровідність.

Слід відзначити, що у водних розчинах числа переносу більшості іонів за чисельними значеннями дуже близькі. Винятком є іони H^+ (H_3O), OH^- . Рухливість цих іонів значно вища за рахунок ефекту естафетної передачі електрики: $t_{H^+} > t_{OH^-}$.

Електропровідність. Відомо, що електропровідність – величина, яка зворотна електричному опору, тобто

$$\sigma = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{L}. \quad (9.18)$$

Іншими словами, **електропровідність** – це фізична величина, яка чисельно дорівнює кількості електроенергії, яка проходить через поперечний зріз електродів з площею S , розташованих в електроліті на відстані L один від одного, коли напруженість електричного поля між електродами складає $E = 1$ В/м.

Але в багатьох розрахунках використовують нормований параметр – питому електропровідність – величину, зворотну питомому електричному опору: $\chi = 1/\rho$. Використовуючи загальні положення щодо визначення питомих величин, можна дати таке визначення питомої електричної провідності:

Питома електропровідність – це електропровідність розчину, який знаходиться між електродами площею 1 м^2 , розташованими на відстані $L = 1 \text{ м}$ один від одного.

Якщо використати попередні поняття та визначення, можна дати таке визначення питомої електропровідності:

$$\chi = C \cdot \alpha \cdot F \cdot (v_+ + v_-), \quad (9.19)$$

де F – число Фарадея.

Враховуючи, що $\lambda_+ = v_+ \cdot F$ та $\lambda_- = v_- \cdot F$, вираз (9.19) можна подати в іншому вигляді:

$$\chi = C \cdot \alpha \cdot (\lambda_+ + \lambda_-). \quad (9.20)$$

Окрім питомої електропровідності, у фізичній хімії застосовують ще один параметр для характеристики електричних властивостей розчинів – еквівалентну електропровідність λ .

Еквівалентна електропровідність – це електропровідність розчину, який містить 1 кг-екв електроліту, розташованого між двома електродами площею $S = 1 \text{ м}^2$, відстань між якими $L = 1 \text{ м}$.

Очевидно, що між параметрами χ і λ існує певний зв'язок:

$$\lambda = \frac{\chi}{C}; \quad [\lambda] = \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{кг} - \text{екв}}. \quad (9.21)$$

Враховуючи вираз (6.20), можна отримати:

$$\lambda = \alpha \cdot (\lambda_+ + \lambda_-). \quad (9.22)$$

Якщо між електродами, які мають площу $S = 1 \text{ м}^2$ і розташовані на відстані $L = 1 \text{ м}$, розмістити розчин однонормального електроліту, то виконується співвідношення:

$$\lambda = \frac{1000}{C} \cdot \chi. \quad (9.23)$$

Концентраційна залежність електропровідності. Експериментальні дослідження електропровідності електролітів дали можливість визначити характерні закономірності у залежності електропровідних властивостей розчинів від концентрації. Слід також відзначити суттєві розбіжності електричних властивостей сильних та слабких електролітів. Типові концентраційні залежності питомої електропровідності сильних і слабких електролітів наведені на рис. 32.



Рис. 32. Концентраційні залежності питомої електропровідності сильних та слабких електролітів

Подібний характер залежності $\chi = f(C)$ можна пояснити так. У випадку розбавлених розчинів сильних електролітів електропровідність різко зростає із зростанням концентрації іонів, які є носіями електричного струму. Коли досягається певна концентрація (права частина кривої), між іонами починають діяти сили взаємного тяжіння, зростає в'язкість розчину. Кінцевим результатом є зниження електропровідності розчину.

У випадку розчину слабого електроліту концентраційна залежність питомої електропровідності позначена нечітко: можна відзначити незначне зростання параметра χ в області малих концентрацій, його стабільність в діапазоні середніх концентрацій та слабе зниження при великих концентраціях електроліту. Цю обставину можна пов'язати із зниженням ступеня дисоціації слабких електролітів при високих концентраціях.

Феноменологічні залежності $\lambda = f(C)$ і $\lambda = \varphi(V)$ ($V = 1/C$) наведені на рис. 33. Характерним є зниження еквівалентної електропровідності із зростанням концентрації (рис. 33,а). Для сильних електролітів це пов'язано із зниженням рухомості іонів, для слабких – із зниженням ступеня дисоціації.

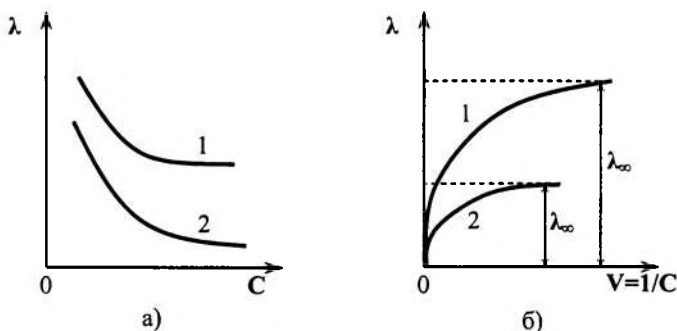


Рис. 33. Залежність еквівалентної електропровідності сильних (1) та слабких (2) електролітів від концентрації (а) та ступеня розведення (б)

Еквівалентну електропровідність можна розглядати і як функцію розведення V (рис. 33,б). При добавлянні великої кількості розчинника еквівалентна електропровідність за рахунок повної дисоціації зростає і досягає максимального значення λ_{∞} . Цю величину називають *граничною еквівалентною електропровідністю при нескінченному розведенні*. Враховуючи рівняння (6.20), для випадку $\alpha = 1$ можна записати:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-}. \quad (9.24)$$

Останній вираз є математичним записом *закону незалежного руху іонів*, який був встановлений Кольраушем. Згідно з цим законом, при нескінченному розведенні розчину електроліту іони рухаються незалежно один від одного, а електрична провідність його складається з окремих частин, обумовлених кожним з видів іонів.

Для надмірно розбавлених розчинів сильних електролітів ($\alpha = 1$) можна записати рівняння:

$$\lambda_{\infty} = F \cdot (\nu_{+} + \nu_{-}). \quad (9.25)$$

Для розчинів сильних електролітів вводять поняття *коефіцієнта електропровідності* f_{λ} . Він визначається як відношення еквівалентної електропровідності розчину до його граничної еквівалентної електропровідності:

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{\lambda_{+} + \lambda_{-}}{\lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}} \quad (9.26)$$

Параметр f_{λ} за своїм фізичним змістом дуже близький до поняття ступеня дисоціації слабких електролітів:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (9.27)$$

В теорії Арреніуса експериментальні залежності еквівалентної електричної провідності від концентрації для розчинів слабких електролітів описуються рівнянням:

$$\lg \lambda = a - \lg C. \quad (9.28)$$

Поведінку сильних електролітів незалежно один від одного вивчали Дебай, Гюккель та Онзагер (у фізичній хімії ці розробки отримали назву *теорії Дебая–Гюккеля–Онзагера*), які встановили, що зниження електропровідності при переході від нескінченно розбавлених електролітів до розчинів кінцевої концентрації (рис. 33,б, значення λ при $V \rightarrow 0$) можна з'ясувати з позицій електрофорезу та релаксаційного гальмування. Розрахунки електричної провідності розчинів сильних електролітів слід проводити за *рівнянням Онзагера*:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - b\sqrt{C}. \quad (9.29)$$

Константи a та b у рівняннях (9.28) та (9.29) відповідно залежать від природи електроліту та розчинника і не залежать від концентрації розчинів. Слід також відзначити, що обидва рівняння справедливі та виконуються тільки при невисоких концентраціях електроліту. З підвищенням концентрації спостерігаються не тільки кількісні відхилення від наведених рівнянь, а й принципова зміна закономірностей, які визначаються наведеними рівняннями.

Експериментально встановлений факт залежності електричної провідності розчинів сильних електролітів від напруженості електричного поля (ефект Віна) та від частоти зовнішнього електричного поля (ефект Дебая-Фалькенгагена), а також аномальна поведінка неводних розчинів сильних електролітів (наявність екстремальних точок на концентраційних залежностях електропровідності) свідчать про те, що теорія Дебая–Гюккеля–Онзагера

має суттєві обмеження. Пов'язані вони, по-перше, з припущеннями, які були покладені в основу цієї теорії. Основним з них є – наявність тільки електростатичної взаємодії між молекулами електроліту та усереднений вплив оточуючого середовища на характер поведінки молекул електроліту в зовнішніх електричних полях. У сучасних теоріях концентрованих розчинів сильних електролітів розглядаються і інші фактори, що обумовлюють поведінку іонів в електричних полях: імовірність утворення різноманітних асоціатів, сольватацію та кінцеві розміри іонів, асиметрію розподілу концентрації в іонній атмосфері та ін. Більш детальне вивчення поведінки розчинів сильних електролітів можливе лише при урахуванні всіх особливостей структурної будови електролітів та різноманітних взаємодій.

9.5. Вивчення властивостей розчинів за даними вимірювання електропровідності

Вимірювання електричної провідності розчинів електролітів дозволяє розв'язати деякі теоретичні та практичні задачі. Кондуктометричні вимірювання виконуються досить точно і швидко. За допомогою кондуктометрії можна визначити константу та ступінь дисоціації слабкого електроліту, розчинність та добуток розчинності важкорозчинних речовин. В умовах виробництва кондуктометричні вимірювання використовують для вибору розчину електроліту з досить високою провідністю, що дає можливість заощадити енерговитрати, швидкого і точного визначення складу розчиненої речовини, автоматичного контролювання якості різноманітних рідин тощо.

Розглянемо деякі приклади вивчення властивостей розчинів електролітів за допомогою вимірювання електричної провідності.

Кондуктометричне титрування. У процесі кондуктометричного титрування за перебігом електрохімічної реакції можна слідкувати за даними вимірювання електричної провідності після кожного добавляння реагенту (титранту). Цей метод не потребує використання індикаторів, за його допомогою можна вивчати різноманітні середовища, у тому числі й непрозорі.

У процесі кондуктометричного титрування відбувається заміна іонів речовини, що титрується, іонами титранту. Точка еквівалентності визначається за різкою зміною електропровідності розчину. Характер зміни залежить від режиму титрування. Характерні залежності електричної провідності як функції об'єму доданого реагенту (титранту) наведені на рис. 34. Залежності $\chi = f(V)$, де V – об'єм доданого титранту, можна описати наступним чином. Крива 1 відповідає титруванню сильної кислоти (лугу) сильним лугом (кислотою). Мінімальні значення електропровідності відповідають заміні іонів водню або гідроксилу на менш рухомі іони солі, що утворюється.

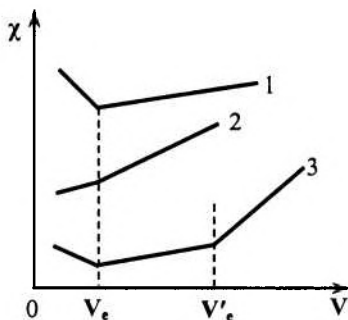


Рис. 34. Криві кондуктометричного титрування (типові приклади)

При титруванні слабкої кислоти сильним лугом (крива 2) можна відзначити характерну зміну крутизни залежності $\chi = f(V)$ у точці еквівалентності. Це може бути пов'язано з підвищенням ступеня дисоціації солі, що утворюється, порівняно з дисоціацією базової речовини.

Крива 3 схематично показує зміну питомої електропровідності залежно від об'єму титранту для випадку титрування суміші слабкої та сильної кислот сильним лугом. Наявність двох зломів на кривій $\chi = f(V)$ можна пов'язати з поетапними механізмами, які характерні для кривих 1 і 2.

Визначення розчинності важкорозчинної солі. Таку задачу можна розв'язати, якщо поєднати рівняння (9.21) та (9.24); остаточно отримаємо формулу:

$$C = \frac{\chi_c}{\lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}}; \chi_c = \chi_p - \chi_{H_2O}. \quad (9.30)$$

В останньому виразі параметри χ_p та χ_{H_2O} – питомі електропровідності розчину та розчинника (у конкретному випадку – води) відповідно.

Визначення ступеня та константи дисоціації слабкого електроліту. Для розв'язання цієї задачі слід використати закон розведення Оствальда, відповідно до якого:

$$K_{d,c} = \frac{\lambda^2 \cdot C}{\lambda_{\infty}^2 \cdot \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}\right)}. \quad (9.31)$$

Перепишемо це рівняння у дещо іншому вигляді:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} + \frac{\lambda \cdot C}{\lambda_{\infty}^2 \cdot K_{d,c}}. \quad (9.32)$$

Введемо такі позначення:

$$\frac{1}{\lambda} = y; \quad \frac{1}{\lambda_{\infty}} = a; \quad \frac{1}{\lambda_{\infty}^2 \cdot K_{d,c}} = b, \quad (9.33)$$

тоді рівняння (9.32) набуває вигляду:

$$y = a + bx. \quad (9.34)$$

Це рівняння Оствальда у лінійному вигляді.

Таким чином, ми маємо можливість визначити константу дисоціації, не маючи чисельних значень рухомості іонів. Для цього слід виконати такі операції. Визначають експериментально залежність $\lambda = f(C)$. Потім у координатах $1/\lambda - \lambda \cdot C$ перебудовують залежність еквівалентної електропровідності $\lambda = f(C)$ (рис.35); це буде відрізок прямої 1–2 у координатах $1/\lambda - \lambda \cdot C$. Якщо продовжити відрізок прямої 1–2 до перетину її з віссю ординат, то можна отримати відрізок $a = 1/\lambda_{\infty}$. При цьому кут α нахилу відрізка 1–2 до осі абсцис дозволяє визначити параметр b з рівняння (9.34) і, відповідно, значення параметра $K_{d,c}$. Ще раз зазначимо, що

подібний підхід дозволяє визначити параметри λ_{∞} , $K_{d,c}$ та ступінь дисоціації, не використовуючи рухомість іонів $\lambda_{+\infty}$ та $\lambda_{-\infty}$.

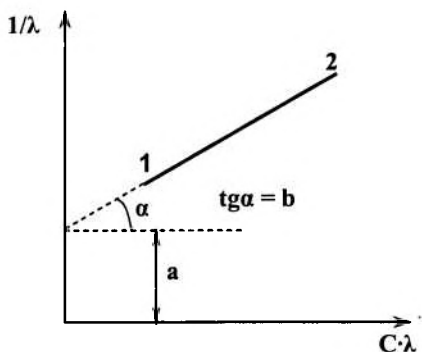


Рис. 35. До методики визначення ступеня та константи дисоціації слабого електроліту

Вимірювання електропровідності. Суттєвим моментом вивчення електропровідності розчинів електролітів, які ми розглядали у даному параграфі, є вимірювання електричної провідності. Розглянемо найбільш простий метод її визначення за допомогою містка Кольрауша (рис. 36).

Сам метод заснований на використанні законів Кірхгофа для розгалужених електричних ланцюгів. Генератор ГСС (генератор стандартних сигналів) подає змінний струм високої частоти (характерна частота 1150 Гц) у точки *A* і *B* схеми. Використання високочастотних генераторів обумовлено необхідністю запобігання ефектів електролізу та поляризації вимірювальної комірки R_x .

Елементи містка R_1 і R_2 – активні опори, їх сума стала, а відношення кратне 10. Два других плеча містка містять невідомий опір R_x та магазин опорів R_m . Оскільки на високих частотах опір R_x має не тільки активну складову, а й реактивну, то для компенсації останньої послідовно з магазином R_m добавляється змінний конденсатор C_x , який виконує функцію компенсації ємності.

Балансування містка виконується підбором комбінацій $R_1/R_2 = 10^2, 10, 0,1, 10^{-2}$ і R_m . Контроль за балансуванням виконується за допомогою нуль-індикатора *G*. У момент встановлення

рівноваги (нуль-індикатор показує «0») виконується співвідношення

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} \cdot R_m = R_m \cdot 10^n, \quad (9.35)$$

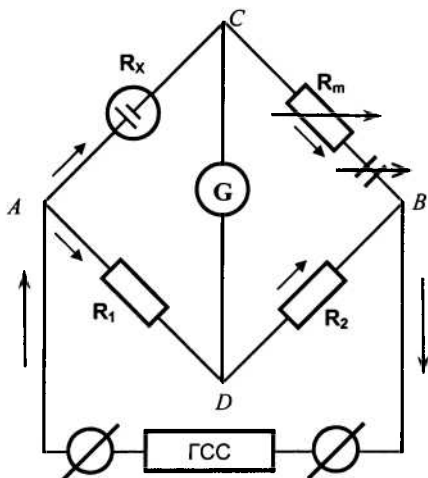


Рис. 36. Схема пристрою для визначення електропровідності електrolітів за допомогою містка Кольрауша

Визначивши R_x відомого розчину (наприклад, KCl) за формулою (9.35), знаходимо його електропровідність у таблицях довідкової літератури. Потім визначають константу комірки $K_{\text{я}}$ за рівнянням:

$$R_x(KCl) \cdot \chi(KCl) = K_{\text{я}}. \quad (9.36)$$

Далі за відомим значенням $K_{\text{я}}$ можна розрахувати параметр χ для будь-якого розчину: $\chi = \frac{K_{\text{я}}}{R_x}$.

Параметр $K_{\text{я}}$ показує, у скільки разів опір розчину, який знаходиться між електродами комірки, відрізняється від величини його питомого опору.

Контрольні запитання до теми 9

1. Сформулюйте основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса. Дайте визначення поняття ступеня дисоціації, константи дисоціації, слабких та сильних електролітів.
2. Сформулюйте закон розведення Оствальда. Чи застосовується цей закон до розчинів сильних електролітів?
3. Дайте визначення термодинамічної активності компонента, термодинамічного коефіцієнта активності.
4. Що називають середньоіонною термодинамічною активністю, середньо-іонним коефіцієнтом активності?
5. Сформулюйте основні положення теорії сильних електролітів Дебая і Гюккеля.
6. Наведіть рівняння граничного закону Дебая–Гюккеля. Що називають іонною силою розчину?
7. Сформулюйте перший закон Фарадея. Дайте визначення електрохімічного еквівалента речовини.
8. Сформулюйте другий закон Фарадея. У чому полягає фізична сутність числа Фарадея?
9. Які умови переходу електрохімічної системи до нерівноважного стану?
10. Дайте визначення електропровідності розчинів електролітів. Що називають питомою та еквівалентною електропровідностями?
11. Наведіть схему установки для експериментального визначення електропровідності розчинів електролітів.
12. Які властивості розчинів електролітів досліджують за допомогою метода вимірювання електропровідності?

ТЕМА 10. РІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

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 електричному 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.

10.1. 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*. Детально механізм формування подвійного електричного шару розглядається у наступному розділі (див. Розділ «Колоїдна хімія»). Розглянемо основні причини 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 межах ПЕШ наведений на рис. 37. 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 обкладінок якого нібито «розмита».

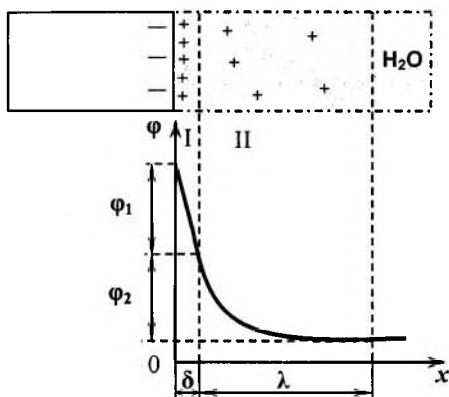


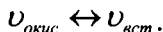
Рис. 37. Схема подвійного електричного шару (ПЕШ) та розподіл потенціалу в ньому

Міжфазний стрибок потенціалів визначається сумою величин φ_1 та φ_2 :

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2. \quad (10.1)$$

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 $v_{\text{окис}}$ характеризує швидкість процесу $\text{Me} = \text{Me}^{\text{nt}} + \text{ne}$ окислення, а $v_{\text{вст.}}$ – швидкість реакції встановлення $\text{Me}^{\text{nt}} + \text{ne} = \text{Me}$. 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-

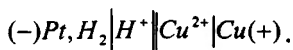
якого металу – це не ідеальна геометрична поверхня. Вона складається з окремих іонів з конкретним просторово розподіленим електричним зарядом. Це, у свою чергу, обумовлює певну електрохімічну гетерогенність поверхні системи та спричиняє суттєві зміни у реальному характері перебігу електрохімічних процесів.

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.

Зупинимося 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 та практичних дослідженнях.

Стрибок потенціалів між поверхнею металу та розчином називають *абсолютним електродним потенціалом*. Виміряти його експериментально неможливо, оскільки неіснує 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 $\varphi_{H^+/H_2, Pt}^0$, 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 записується 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 ($\alpha_{H^+} = 1$ 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 встановлюються в конкретних умовах.

10.2. 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 рис. 38. Цей елемент складається з мідної та цинкової пластинок, які занурені у сірчаноокислі розчини солей цих металів. Розчини з'єднані між собою сольовим містком KCl , 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.

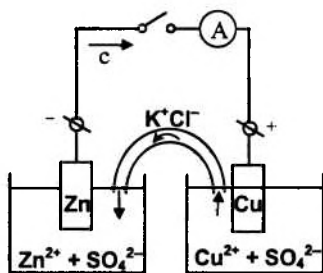


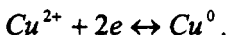
Рис. 38. Гальванічний елемент Даніеля-Якобі

В основі роботи будь-якого гальванічного елемента лежать окислювально-відновні реакції, які проходять окремо: на негативному електроді – окислення, на позитивному – відновлення.

Щодо гальванічного елемента Данієля–Якобі маємо наступне. На цинковому електроді, більш негативному (аноді), йде процес окислення за схемою:



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

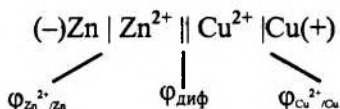


Сумарна реакція, яка проходить у такому гальванічному елементі, має вигляд:



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

Схематично гальванічний елемент Данієля–Якобі можна зобразити так:



На схемі використані такі позначення та схематична символіка:

| – межа розподілу фаз «метал–розчин»;

|| – межа розподілу розчинів ZnSO_4 та CuSO_4 ;

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

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

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

Величину ЕРС гальванічного елемента Данієля–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 Данієля–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 розчинів у таких елементах або самі електроди різні.

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

$$E = \varphi_K - \varphi_A.$$

10.3. Електрорушійна сила гальванічного елемента. Рівняння Нерста

Це поняття можна вивести, використовуючи основні положення термодинаміки. Розглянемо гальванічний елемент, у якому проходять електрохімічні процеси при постійних значеннях тиску та температури. Використаємо рівняння Гіббса–Гельмгольца (розд. 3) та запишемо вираз для W'_{max} у вигляді $W'_{\text{max}} = n \cdot F \cdot E$; тоді рівняння Гіббса–Гельмгольца можна переписати:

$$n \cdot F \cdot E = -\Delta H + T \cdot n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (10.2)$$

У фізичній хімії рівняння (10.2) отримало назву *рівняння Гіббса–Гельмгольца для гальванічного елемента*. Тут n – число електронів, що беруть участь у окислювально-відновній реакції.

Величину в дужках $\beta = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ називають *температурним коефіцієнтом ЕРС гальванічного елемента*. Залежно від знака β в процесі роботи гальванічний елемент або поглинає енергію ($\beta > 0$), або виділяє її ($\beta < 0$), або працює за рахунок теплового ефекту хімічної реакції ($\beta = 0$).

Оскільки відомо, що

$$W'_{MAX} = -\Delta G = -\Delta H + T \cdot \Delta S = -\Delta H + T \cdot \left(\frac{\partial W'_{MAX}}{\partial T} \right)_P,$$

то, враховуючи вираз (7.2), можна записати наступні співвідношення:

$$\begin{cases} \Delta S = n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \\ \Delta H = -n \cdot F \cdot E + T \cdot n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \\ \ln K_a = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{n \cdot F \cdot E}{RT} \end{cases} \quad (10.3)$$

Для гальванічного елемента рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа можна записати у вигляді

$$-\Delta G = W'_{MAX} = RT \cdot \ln K_a - RT \cdot \ln \Pi_a - n \cdot F \cdot E, \quad (10.4)$$

звідки маємо

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \ln \Pi_a. \quad (10.5)$$

Припустимо, що активності всіх речовин, які беруть участь у електро-хімічній реакції, дорівнюють 1. Тоді $\ln \Pi_a = 0$. Введемо наступне позначення:

$$\frac{RT}{nF} \ln K_a = E^0. \quad (10.6)$$

Тоді вираз (10.5) можна переписати так:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \Pi_a, \quad (10.7)$$

де

$$E^0 = \varphi_K^0 - \varphi_A^0.$$

Повернемося до гальванічного елемента Даніеля–Якобі, в якому проходить хімічна реакція:



Кількість електронів, що беруть участь у окислювально-відновній реакції, $n = 2$, оскільки цинк залишає електрони, а мідь їх отримує. Тоді з рівняння (10.7) маємо:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu^0}}{a_{Zn^0} \cdot a_{Cu^{2+}}}. \quad (10.8)$$

Активності металів $a_{Zn^0} = a_{Cu^0} = 1$, і оскільки система гетерогенна, маємо очевидне співвідношення:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}. \quad (10.9)$$

Враховуючи наведене вище, для гальванічного елемента Даниеля–Якобі можна записати:

$$E = \left(\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \right) - \left(\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \right). \quad (10.10)$$

У загальному випадку, коли $n_1 \neq n_2$, вираз для ЕРС записується у вигляді:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_K^{\frac{1}{n_2}}}{a_A^{\frac{1}{n_1}}}. \quad (10.11)$$

Останній вираз іноді називають *рівнянням Нернста для ЕРС гальванічного елемента*.

Електродний потенціал металу, який обмінюється з розчином іонами за рівнянням $Me^{n+} + ne = Me^0$, у відповідності з рівнянням Нернста можна записати у вигляді:

$$\varphi_{Me^+/Me} = \varphi_{Me^+/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}.$$

Розглянемо два можливих варіанти визначення ЕРС гальванічного елемента.

а) *ЕРС гальванічного елемента з переносом типу:*



$$a_1 < a_2$$

Очевидно, що для такого елемента:

$$E^0 = \varphi_K^0 - \varphi_A^0 = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 - \varphi_{Ag^+/Ag}^0 = 0, \quad (10.12)$$

і остаточно формула (10.11) приймає вигляд:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (10.13)$$

б) ЕРС гальванічного елемента без переносу типу:



$$a_1 < a_2$$

Для такого елемента ЕРС визначиться за формулою:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (10.14)$$

10.4. Класифікація електродів

Розглянемо основні типи електродів, що зустрічаються в гальванічних елементах. Незалежно від типу електрода, його схематичне зображення однакове – $(Me^+ | Me^-)$. Вертикальна риска показує межу розподілу фаз, зліва записують іон металу, справа – метал електрода. У подальших розділах домовимося записувати електродну реакцію у напрямі процесу відновлення.

Електроди першого виду. До цього типу електродів відносяться належать, 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:

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = \varphi_{Cu^{2+}|Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}. \quad (10.15)$$

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

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

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

Потенціал такого електрода знаходять за формулою:

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}(\text{Hg})} = \varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}(\text{Hg})}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}}. \quad (10.16)$$

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

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 ($\text{H}^+ | \text{H}$, Pt) проходить реакція $\text{H}^+ + 1e = \frac{1}{2} \text{H}_2$, а його потенціал визначається як:

$$\varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}}^0 = 0; \ln a = 2,3 \lg a; pH = -\lg[a_{\text{H}^+}]; p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм.}$$

$$\varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}} = 2,31 \lg a_{\text{H}^+} = -2,31 \lg pH. \quad (10.17)$$

На хлорному електроді ($\text{Cl}^- | \text{Cl}_2$, Pt) проходить реакція $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + 1e = \text{Cl}^-$, а його потенціал визначиться як:

$$\varphi_{\text{Cl}^- | \text{Cl}_2, \text{Pt}} = \varphi_{\text{Cl}^- | \text{Cl}_2, \text{Pt}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (10.18)$$

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

Електроди другого виду. До цього типу електродів відносять системи, які складаються з металу, покритого шаром важкорозчинного сполучення (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 хлорсрібний електрод та каломельний електрод. Розглянемо їх основні властивості.

1. Хлорсрібний електрод $\text{Cl} | \text{AgCl} | \text{Ag}$

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:

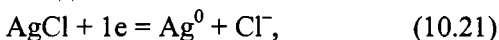


У свою чергу, ця реакція визначається концентрацією іонів срібла у насиченому розчині хлориду срібла та пов'язана з реакцією:



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

Сумарна реакція має вигляд:



що підкреслює участь у роботі хлорсрібного електрода, катіонів та аніонів. Із рівняння (10.19) можна визначити потенціал хлорсрібного електрода:

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

Рівняння (10.20) дає можливість визначити такий самий потенціал у дещо іншому вигляді:

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

Два останніх вирази в узагальненому вигляді дають формулу:

$$\varphi_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}} = \varphi^0_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \Pi P_{\text{AgCl}}, \quad (10.22)$$

де ΠP_{AgCl} – добуток розчинностей AgCl .

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

2. Каломельний електрод $Cl^- | Hg_2Cl_2 | Hg$

Робочий розчин цього електрода – хлорид калію, електрод – ртуть, покрита каломеллю Hg_2Cl_2 . За аналогією із хлорсрібним електродом можна записати окремі електродні реакції:



і сумарну реакцію



Відповідно, електродні потенціали можна подати у вигляді:

для реакції (10.23) $\varphi_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg} = \varphi_{Hg^{2+}|Hg}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Hg^{2+}}$,

для реакції (10.24) $\varphi_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg} = \varphi_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$.

Нарешті, в узагальненому вигляді маємо:

$$\varphi_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg} = \varphi_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \Pi P_{Hg_2Cl_2}. \quad (10.26)$$

де $\Pi P_{Hg_2Cl_2}$ – добуток розчинності каломелі Hg_2Cl_2 .

Окислювально-відновні (Red-Ox) 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 платинованої пластинки, зануреної у розчин, що містить іони заліза різної валентності (наприклад, FeCl_3 та FeCl_2). Платинована пластинка здобуває певний потенціал внаслідок того, що іони заліза різної валентності перетворюються один в одного; при цьому вони або віддають електрони платинованій пластинці, або беруть їх від неї.

Електродна реакція записується у вигляді:



а електродний потенціал розраховується за формулою:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}. \quad (10.28)$$

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

2. Хінгідронні електроди $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{H}^+ | \text{Pt}$

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 хінону $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ та гідрохінону $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Сумарну електродну реакцію можна записати у вигляді:



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

$$\varphi_{\text{x.g.}} = \varphi_{\text{x.g.}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}} = \varphi_{\text{x.g.}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}, \quad (10.30)$$

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

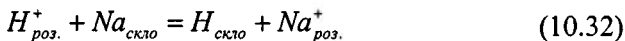
$$\varphi_{\text{x.g.}} = \varphi_{\text{x.g.}}^0 - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}. \quad (10.31)$$

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 виконаний у вигляді скляної кульки, заповненої стандартним розчином, у який занурений хлорсрібний електрод. Схематично цей електрод має вигляд:



На поверхні скла проходить обернена реакція:



Потенціал скляного електрода визначається так:

$$\varphi_{скло} = \varphi_{скло}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{роз.} = \varphi_{скло}^0 - 2,3 \frac{RT}{F} pH \quad (10.33)$$

10.5. Електродні ланцюги. Вимірювання ЕРС

Електродний ланцюг, як правило, складається з двох електродів: індикаторного електрода та електрода порівняння.

Потенціал *індикаторного електрода* однозначно залежить від концентрації певних іонів і змінюється при зміні їх концентрації. Для визначення рН розчинів використовують скляний, водневий та хінгідронний електроди.

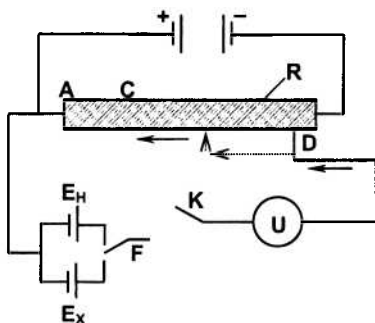


Рис. 39. Компенсаційна схема вимірювання невідомої ЕРС E_x :
R – реохрд, U – індикатор, E_n – нормальний елемент

Потенціал *електрода порівняння* точно відомий, має добру повторюваність та не залежить від концентрації будь-яких іонів,

тобто залишається постійним у часі. Приклади: хлорсрібний та каломельний електроди.

Всі існуючі електродні ланцюги можна поділити на *хімічні* (приклад – елемент Даніеля–Якобі) та концентраційні (приклад – концентраційний елемент $Ag | AgNO_3 | AgNO_3 | Ag$).

Розглянемо компенсаційний метод вимірювання ЕРС. Вимірювання проводять в обернених умовах за допомогою компенсаційної схеми, наведеної на рис. 39. У схемі присутній нормальний елемент Вестона.

ЕРС невідомого джерела знаходять за формулою:

$$E_x = E_H \cdot \frac{AD}{AC}, \quad (10.34)$$

де AD і AC – опори, пропорційні відріzkам на реохорді R при двох положеннях перемикача F.

Нарешті, зупинимося на практичному застосуванні гальванічних елементів. Передусім, вони широко використовуються як джерела електричного струму (батареї або акумулятори), а також у різноманітних дослідженнях: визначення активності, концентрації, добутків розчинності, буферної ємності, при потенціометричному титруванні.

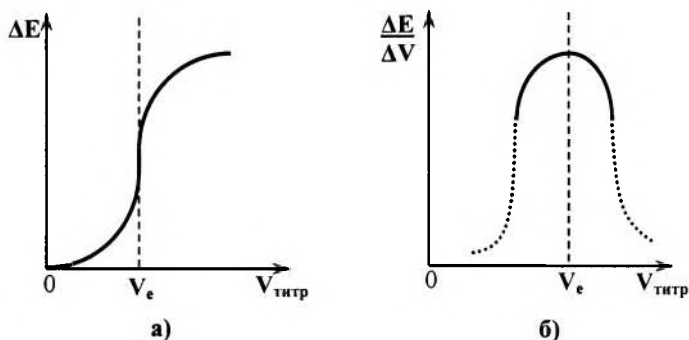


Рис. 40. До питання використання гальванічних елементів при потенціометричному титруванні

Так, наприклад, точку еквівалентності V_E (рис. 40, а, б) знаходять або за точкою перегину на інтегральній кривій залежності

потенціалу від об'єму титранту (рис.40, а), або за точкою максимуму диференціальної кривої (рис. 40, б).

Контрольні запитання до теми 10

1. Що є предметом вивчення електрохімії? Чим відрізняються хімічні процеси від електро-хімічних?
2. Що називають подвійним електричним шаром? Які існують сучасні уявлення про його будову?
3. Охарактеризуйте поняття електродного потенціалу, стандартного електродного потенціалу.
4. Зобразити будову гальванічного елемента Якобі–Данієля. Запишіть рівняння електродних реакцій, що проходять при його роботі.
5. Що називають електрорушійною силою гальванічного елемента? Дайте термодинамічне виведення рівняння Нернста.
6. Охарактеризуйте електроди першого та другого видів. Запишіть рівняння Нернста для визначення електродних потенціалів цих електродів.
7. Які ви знаєте газові електроди. Дайте схематичне зображення водневого та кисневого електродів. Запишіть електродні реакції та рівняння Нернста для визначення електродних потенціалів цих електродів.
8. Наведіть схему установки для експериментального вимірювання ЕРС гальванічних елементів.

Контрольні запитання до модуля 2

1. Яким законом описуються фазові рівноваги у двокомпонентних системах?
2. Сформулюйте закон Рауля щодо розбавлених розчинів твердих речовин у рідинах, наведіть його математичний вираз та назвіть наслідки.
3. Сформулюйте перший та другий закони Коновалова. Зобразити діаграми стану систем, що підпорядковуються цим законам.
4. У чому полягає практичне застосування законів Коновалова щодо процесів фазової перегонки?
5. Наведіть основні властивості розведених розчинів твердих речовин.
6. Сформулюйте основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса.
7. Сформулюйте перший та другий закони Фарадея. Які процеси називають електролізом?
8. Дайте класифікацію електродів. Наведіть рівняння Нернста для визначення потенціалів електродів за даною класифікацією.

Приклади розв'язання задач

(Модуль 2)

Задача 1. Тиск пари водного розчину, що містить нелетку розчинену речовину, на 2 % нижчий від тиску пари чистої води. Визначити молярність розчину.

Розв'язок. Оскільки нелетка розчинена речовина не утворює пари, тиск пари розчину збігається з тиском пари розчинника над розчином. Тому можна скористатися законом Рауля у вигляді:

$$\frac{P_{1,0} - P_1}{P_{1,0}} = x_2.$$

Маємо за 100 % тиск пари чистого розчинника $p_{1,0}$ і підставляємо 98 % замість p_1 :

$$\frac{100 - 98}{100} = x_2; \quad x_2 = 0,02.$$

Для визначення молярності m знаходимо число молів розчиненої речовини на 1000 г води за рівнянням:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

де n_1 – число молів води. У даному випадку $n_1 = 1000/18 = 55,56$ моль (18 г/моль – молярна маса води).

Після підстановки одержуємо:

$$\frac{n_2}{55,56 + n_2} = 0,02, \quad \text{звідки } n_2 = m = 1,134 \text{ моль.}$$

Задача 2. Бензол і толуол утворюють майже ідеальний розчин. При 30 °С тиск пари бензолу дорівнює $16 \cdot 10^3$ Па, а тиск пари толуолу – $5 \cdot 10^3$ Па. Чому дорівнює загальний тиск пари розчину, який містить по 100 г кожної речовини?

Розв'язок. Для ідеальних розчинів закон Рауля має вигляд:

$$p_v = p_B \cdot x,$$

де p_v – тиск пари компонента В (бензолу) над розчином; p_B – тиск пари чистого компонента В (чистого бензолу); x – молярна частка бензолу в розчині.

Загальний тиск пари визначається співвідношенням:

$$p = p_B x + p_A (1 - x).$$

Молярні частки компонентів В (бензолу) і А (толуолу) у розчині обчислюємо за формулами:

$$x = \frac{n_b}{n_a + n_b}; \quad (1 - x) = \frac{n_a}{n_a + n_b};$$

де n_b – число молів бензолу; n_a – число молів толуолу.

Обчислимо молярну частку бензолу:

$$x = \frac{\frac{100}{78}}{\frac{100}{78} + \frac{100}{92}} = 0,54,$$

де 78 і 92 – молярні маси бензолу і толуолу відповідно, г/моль.

Молярна частка толуолу визначиться як $(1 - x) = 1 - 0,54 = 0,46$. Тоді загальний тиск пари після підстановки числових значень дорівнює:

$$p = 16 \cdot 10^3 \cdot 0,54 + 5 \cdot 10^3 \cdot 0,46 = 10940 \text{ Па.}$$

Задача 3. Тиск пари діетилового ефіру ($C_2H_5OC_2H_5$) при 298 К становить 537 мм.рт.ст. Чому дорівнює тиск пари над розчином 2 г бензальдегіду (C_6H_5CHO) в 100 г ефіру при цій температурі (бензальдегід при цій температурі практично не випаровується)?

Розв'язок. Використовуємо закон Рауля у вигляді:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n_0 + n},$$

де p_0 – тиск насиченої пари над чистим розчинником; p – тиск насиченої пари розчинника над розчином; n – число молів розчиненої речовини; n_0 – число молів розчинника ($n = 2/106$ г/моль; $n_0 = 100/74$ г/моль).

У розчині дуже малої концентрації числом молів n розчиненої речовини в знаменнику можна знехтувати і тоді:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n_0}; \quad \frac{537 - p}{537} = \frac{\frac{2}{100}}{\frac{100}{74}}; \quad p = 537 - \frac{0,019 \cdot 100}{1,35} = 529,5 \text{ мм.рт.ст.}$$

Таким чином, тиск пари над розчином складе 529,5 мм.рт.ст., або $0,706 \cdot 10^5$ Па.

Задача 4. Питома теплота випаровування води при температурі кипіння дорівнює $2,464 \cdot 10^6$ Дж/кг. Визначити температуру кипіння водного розчину, який містить 0,05 кмоль нелеткої речовини в 200 г води.

Розв'язок. Визначаємо підвищення температури кипіння розчину, використовуючи рівняння (7):

$$\Delta T_K = K_K \cdot m.$$

Розрахуємо ебуліоскопічну константу:

$$K_K = \frac{R \cdot T_{K,1} \cdot M_1}{\Delta H_{\text{вип},1} \cdot 1000} = \frac{8,315 \cdot 10^3 \cdot 373^2 \cdot 18}{2,464 \cdot 10^6 \cdot 1000} = 0,513 \text{ К/кмоль.}$$

Розрахуємо моляльність розчину: $m = 0,05 \cdot 5 = 0,25$ кмоль.

Тоді $\Delta T_K = 0,513 \cdot 0,25 = 0,128$ К.

Визначимо температуру кипіння розчину:

$$T_K = 373 + 0,128 = 373,128 \text{ К.}$$

Задача 5. Водний розчин, який містить нелетку розчинену речовину, замерзає при 271,5 К. Визначити температуру кипіння розчину і тиск пари над розчином при 298 К. Кріоскопічна константа води дорівнює 1,86 ебуліоскопічна – 0,513. Тиск пари води при 298 К дорівнює 3167,2 Па.

Розв'язок. Зниження температури замерзання складає $273 - 271,5 = 1,5$ К. За зниженням температури замерзання і за відомою кріоскопічною константою визначаємо моляльність розчину:

$$m = \frac{\Delta T_3}{K_E} = \frac{1,5}{1,86} = 0,807 \text{ моль}$$

Визначаємо підвищення температури кипіння розчину:

$$\Delta T_K = 0,513 \cdot 0,807 = 0,414 \text{ К,}$$

звідси температура кипіння розчину дорівнює:

$$T_K = 373,2 + 0,414 = 373,614 \text{ К.}$$

Тиск пари над розчином знаходимо, замінюючи x_i відношенням $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$, а p_i на p_1 : $p_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot p_{1,0}$,

$$n_1 = \frac{1000}{18} = 55,56; \quad n_2 = m = 0,807.$$

Отже, після підстановки одержуємо:

$$p_1 = \frac{55,56}{55,56 + 0,807} \cdot 3167,2 = 3121,6 \text{ Па.}$$

Задача 6. Визначите температуру кипіння чотирихлористого вуглецю CCl_4 , якщо в нього додати 5 % (за масою) сірки. Температура кипіння CCl_4 дорівнює 349,8 К, його питома теплота випаровування складає $195,72 \cdot 10^3$ Дж/кг.

Розв'язок. Визначаємо ебуліоскопічну константу:

$$K_K = \frac{R \cdot T_{K,1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{\text{вип},1} \cdot 1000} = \frac{8,315 \cdot 10^3 \cdot 349,8^2}{195,72 \cdot 1000 \cdot 10^3} = 5,198.$$

Обчислимо моляльність розчину сірки в чотирихлористому вуглеці:

$$m = \frac{n_i}{m_0} \cdot 1000 = \frac{5 \cdot 1000}{95 \cdot 32} = 1,64 \text{ моль.}$$

Визначимо зміну температури кипіння розчину за рівнянням:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_K \cdot m = 5,198 \cdot 1,64 = 8,55 \text{ К.}$$

Таким чином, розчин чотирихлористого вуглецю, що містить 5 % сірки, кипить при температурі:

$$T_{\text{кип}} = 349,8 + 8,55 = 358,35 \text{ К.}$$

Задача 7. Обчислити температуру змерзання твердого розчину цукру з масовою часткою 15 %. Зниження температури замерзання дорівнює 1,86 К.

Розв'язок. Застосуємо рівняння для визначення молярної маси неелектроліту:

$$M = \frac{g_1 \cdot K \cdot 1000}{g_0 \cdot \Delta T_3},$$

де K – криоскопічна константа, $K = 1,86$ К; M – молярна маса розчиненої речовини, г/моль; g – маса розчиненої речовини, г; g_0 – маса розчинника, г.

З формули для M випливає, що

$$\Delta T_3 = \frac{g_1 \cdot K \cdot 1000}{M \cdot g_0} = \frac{15 \cdot 1,86 \cdot 1000}{342 \cdot 85} = 0,96.$$

Температура змерзання розчинника дорівнює 0 °С; отже, температура замерзання розчину цукру складає:

$$T_3' = T_3^0 - \Delta T_3 = 0 - 0,96 = -0,96 \text{ °С},$$
$$T_3 = 272,04 \text{ К}.$$

Задача 8. Визначити осмотичний тиск розчину з масовою часткою глюкози 2 % при 273 К. Густина розчину 1 г/см³.

Розв'язок. У 100 кг розчину з масовою часткою 2 % міститься 2 кг глюкози. У 1000 л (або в 1 м³) розчину міститься 20 кг глюкози, що визначає концентрацію $C = 20/180$ кмоль/м³.

Одержуємо:

$$\pi = C \cdot R \cdot T = \frac{20}{180} \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 273 = 1,52 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2.$$

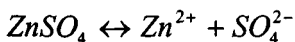
Задача 9. Осмотичний тиск розчину $ZnSO_4$ з молярною концентрацією сульфату цинку $0,05$ моль/л при 273 К складає $1,59 \cdot 10^5$ Па.

Визначити уявний ступінь дисоціації солі в цьому розчині.

Розв'язок. З рівняння Вант-Гоффа знаходимо:

$$i = \frac{\pi}{C \cdot R \cdot T} = \frac{1,59 \cdot 10^5}{0,05 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 273} = 1,401.$$

З рівняння дисоціації солі $ZnSO_4$:



Як бачимо, з кожної молекули утворюється два іони, тобто $\nu = 2$.
Тоді $i = 1 + \alpha$, тобто:

$$\alpha = i - 1 = 1,401 - 1 = 0,402; \quad \alpha = 40,1 \%$$

Задача 10. При 293 К осмотичний тиск розчину, у 100 мл якого міститься 6,35 г барвної речовини крові (гематину), дорівнює 243,4 МПа. Визначити молекулярну масу гематину.

Розв'язок. Згідно з рівнянням Вант-Гоффа:

$$C = \frac{\pi}{RT} = \frac{243,4}{8,314 \cdot 293} = 0,1 \text{ моль / л}$$

За умовою задачі в 1 л розчину міститься 63,5 г гематину, що становить 0,1 моль.

Таким чином, молярна маса гематину дорівнює $63,5/0,1 = 635$ г/моль.

Задача 11. Розчин, який містить $0,8718$ кмоль/м³ цукру, при 291 К є ізоосмотичним з розчином хлориду натрію, що містить $0,5$ кмоль/м³ солі. Визначити уявний ступінь дисоціації для розчину хлориду натрію.

Розв'язок. З рівняння

$$C_1 \cdot R \cdot T = i \cdot C_2 \cdot R \cdot T,$$

де C_1 і C_2 – концентрації цукру і хлориду натрію в розчині відповідно, визначаємо ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа:

$$i = \frac{C_1}{C_2} = \frac{0,8718}{0,5} = 1,743.$$

Визначаємо уявний ступінь дисоціації:

$$\alpha = \frac{1,743 - 1}{2 - 1} = 0,743; \quad \alpha = 74,3\%.$$

Задача 12. При розчиненні янтарної кислоти у воді й ефірі були отримані такі дані: масова частка кислоти у водному розчині дорівнює 12,1 і 7,1 %, а в ефірі 2,2 і 1,3 %. Покажіть, що для янтарної кислоти діє закон розподілу в найпростішій формі.

Розв'язок. Використовуючи рівняння Нернста-Шилова, одержуємо:

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{12,1}{2,2} = 5,50; \quad K' = \frac{C'_1}{C'_2} = \frac{7,1}{1,3} = 5,46.$$

Співвідношення концентрацій янтарної кислоти в двох шарах практично постійне, отже, для даного випадку справедливий закон розподілу у формі запису рівняння Нернста-Шилова.

Задача 13. Коефіцієнт розподілу йоду між водою і чотирихлористим вуглецем дорівнює 0,0117. Один літр води збовтують з 200 см³ розчину йоду в чотирихлористому вуглеці, який містить 10 г/л йоду. Визначити рівноважну концентрацію йоду у водному шарі.

Розв'язок. Використовуємо формулу коефіцієнта розподілу K для даної системи:

$$K = \frac{C_{H_2O}}{C_{CCl_4}}.$$

У 200 см³ розчину міститься 2 г йоду. Позначимо кількість йоду, яка перейшла в один літр водного шару, через x . Тоді в 200 см³ розчину йоду в чотирихлористому вуглеці залишиться $(2 - x)$ г, а в одному літрі розчину – $5 \cdot (2 - x)$ г йоду. Тобто $C_{CCl_4} = 5 \cdot (2 - x)$. Звідси одержуємо:

$$K = \frac{C_{H_2O}}{C_{CCl_4}} = \frac{x}{5 \cdot (2 - x)} = 0,0117.$$

Розв'язуючи останнє рівняння відносно x , одержуємо:

$$x = 0,117 - 0,0585 \cdot x;$$

$$1,0585 \cdot x = 0,117;$$

$$x = 0,1105 \text{ г.}$$

Отже, при збовтуванні в один літр води перейде 0,1105 г йоду.

Задача 14. Визначити концентрацію спирту в рівноважних розчинах, якщо 0,1 моль спирту розподіляється між 300 мл води і 500 мл чотирихлористого вуглецю. Коефіцієнт розподілу етилового спирту між чотирихлористим вуглецем і водою дорівнює 0,0244.

Розв'язок. Оскільки в умові задачі немає вказівки на розходження молекулярних мас розчиненої речовини в рівноважних розчинах, для розв'язування задачі скористаємося формулою Нернста–Шилова. Першим розчинником будемо вважати чотирихлористий вуглець. Позначимо через x число молів спирту, що перейшов у чотирихлористий вуглець.

Тоді

$$C_1 = \frac{x \cdot 1000}{500}.$$

У воду перейде кількість спирту, що залишилася, тобто $(0,1 - x)$ моль.

Тоді

$$C_2 = \frac{(0,1 - x) \cdot 1000}{300}.$$

Коефіцієнт розподілу $K = \frac{C_1}{C_2} = 0,0244$. Після підстановки виразів C_1 і C_2 , одержуємо:

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{x \cdot 300}{500 \cdot (0,1 - x)}, \text{ звідки } x = 0,0039 \text{ моль спирту.}$$

Тоді

$$C_1 = \frac{0,0039 \cdot 1000}{500} = 0,0078 \text{ моль/л, } C_2 = \frac{(0,1 - 0,0039) \cdot 1000}{300} = 0,3203 \text{ моль/л}$$

Отже, $C_1 = 0,0078$ моль/л, $C_2 = 0,3203$ моль/л.

Задача 15. В одному літрі водного розчину міститься 0,15 г йоду. Яким буде ступінь екстрагування йоду з даного розчину за допомогою 40 см³ чотирихлористого вуглецю:

- при однократній екстракції всією кількістю розчинника;
- при чотириразовій екстракції порціями по 10 мл?

Коефіцієнт розподілу йоду між водою і чотирихлористим вуглецем становить 0,0117.

Розв'язок.

а) Маса йоду, що залишився після однократної екстракції всією кількістю чотирихлористого вуглецю ($n = 1$) визначається за формулою:

$$m_1 = m_0 \frac{K \cdot V_0}{KV_0 + V} = \frac{0,0117 \cdot 1000}{0,0117 \cdot 1000 + 40} \cdot 0,15 = 0,0339 \text{ г}$$

що у відсотках становить $\frac{0,0339 \cdot 100}{0,15} = 22,6\%$

Таким чином, після однократного витягу залишиться 22,6 % йоду. У шар чотирихлористого вуглецю перейде 77,4 % йоду.

б) кількість йоду, що залишився після чотириразового витягу ($n = 4$) визначається за формулою:

$$m_4 = m_0 \cdot \left(\frac{K \cdot V_0}{K \cdot V_0 + V} \right)^4 = 0,15 \cdot \left(\frac{0,0117 \cdot 1000}{0,0117 \cdot 1000 + 40} \right)^4 = 0,01268 \text{ г,}$$

що у відсотках становить $\frac{0,01268 \cdot 100}{0,15} = 8,45\%$.

У даному випадку в шар чотирихлористого вуглецю переходить $(100 - 8,45)\% = 91,55\%$ йоду, тобто ефективність витягу при чотириразовій обробці розчину порціями чотирихлористого вуглецю по 10 см^3 значно більша, ніж при однократній обробці розчину всім об'ємом чотирихлористого вуглецю (40 см^3).

Задача 16. Питома електропровідність розчину NH_4OH при концентрації $C_1 = 0,01$ моль/л має величину $\chi_1 = 1,22 \cdot 10^{-2}$ См/м, а при $C_2 = 0,02$ моль/л – величину $\chi_2 = 1,73 \cdot 10^{-2}$ См/м. Визначити константи дисоціації розчинів електролітів.

Розв'язок. Визначаємо еквівалентні електропровідності розчинів:

$$\lambda_1 = \frac{\chi_1}{C_1} = \frac{1,22 \cdot 10^{-2}}{0,01} = 1,22;$$

$$\lambda_2 = \frac{\chi_2}{C_2} = \frac{1,73 \cdot 10^{-2}}{0,02} = 0,865.$$

Розмірність λ_i – (См·м²/кмоль). Граничну еквівалентну електропровідність визначимо за формулою:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-} = 7,37 + 19,76 = 27,13 \text{ (См·м}^2\text{)/кмоль.}$$

Розрахуємо ступінь дисоціації розчинів електролітів:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_{\infty}} = \frac{1,22}{27,13} = 0,045;$$

$$\alpha_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_{\infty}} = \frac{0,865}{27,13} = 0,031.$$

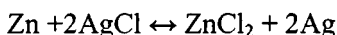
Константи дисоціації розчинів електролітів розрахуємо за формулами:

$$K_{D_1} = \frac{\alpha_1^2 \cdot C_1}{1 - \alpha_1} = \frac{(0,045)^2 \cdot 10^{-2}}{1 - 0,045} = 2,12 \cdot 10^{-5};$$

$$K_{D_2} = \frac{\alpha_2^2 \cdot C_2}{1 - \alpha_2} = \frac{(0,031)^2 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{1 - 0,031} = 1,98 \cdot 10^{-5}.$$

Розмірності констант дисоціації – кмоль/м³.

Задача 17. Розрахуйте зміну термодинамічних функцій ΔH , ΔS і ΔG для реакції, що проходить в працюючому гальванічному елементі:



за такими даними: $T = 298 \text{ K}$, $E = 1,015 \text{ В}$, $(\frac{\partial E}{\partial T})_p = -4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$.

Розв'язок. Оскільки гальванічний елемент працює обернено при постійних температурі і тиску, то, згідно з другим законом термодинаміки, зменшення енергії Гіббса дорівнює максимально корисній роботі, яка є енергією, яку одержують від елемента:

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot E$$

Енергія Гіббса зв'язана з ентальпією і ентропією наступними співвідношеннями:

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

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p,$$

$$n \cdot F \cdot E = -\Delta H + T \cdot n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

На основі наведених співвідношень одержуємо вираз для ЕРС E :

$$E = -\frac{\Delta H}{n \cdot F} + T \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

З перших двох співвідношень видно, що

$$T \cdot \Delta S = T \cdot n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \text{ тому, } \Delta S = n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

Нарешті, зміну ентальпії визначаємо з першого рівняння:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S,$$

або

$$\Delta H = -n \cdot F \cdot E + T \cdot n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -n \cdot F \cdot \left[E - T \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right].$$

Проводимо розрахунки, використовуючи умови задачі:

$$\Delta G = -2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 1,015 = -1,959 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль,}$$

$$\Delta S = 2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot (-4,02 \cdot 10^{-4}) = -77,586 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К),}$$

$$\Delta H = -2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot [1,015 - 273(-4,02 \cdot 10^{-4})] = -21,707 \text{ Дж/моль.}$$

Задача 18. При температурі 298 К електродний потенціал мідного електрода при активності іонів міді $a = 0,005$ моль/л дорівнює 0,2712 В. Визначити стандартний потенціал мідного електрода.

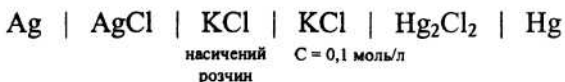
Розв'язок. Вираз для визначення потенціалу мідного електрода має вигляд

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot 2,303 \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}},$$

звідки одержуємо розрахункову формулу для визначення стандартного потенціалу мідного електрода:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 &= \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{RT}{nF} \cdot 2,303 \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}} = \\ &= 0,2712 - \frac{8,31 \cdot 298 \cdot 2,303}{2 \cdot 96500} \lg 0,005 = 0,3095 \text{ В.} \end{aligned}$$

Задача 19. Електрорушійна сила (ЕРС) кола



дорівнює 0,0525 В. Визначити добуток розчинності хлориду срібла, якщо потенціал каломельного електрода при концентрації хлориду калію $C = 0,1$ моль/л і температурі 298 К дорівнює 0,3369 В. Коефіцієнт активності розчину хлориду калію зазначеної концентрації дорівнює 0,1 моль/л. Стандартний потенціал хлорсрібного електрода дорівнює 0,7990 В.

Розв'язок. Потенціал хлорсрібного електрода дорівнює:

$$\varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \varepsilon_{\text{кола}},$$

$$\varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,3369 - 0,0525 = 0,2844 \text{ В.}$$

Активність іонів срібла визначаємо з рівняння:

$$\varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg a_{\text{Ag}^+}$$

$$\lg a_{\text{Ag}^+} = \frac{0,2844 - 0,7990}{0,059} = -8,707$$

$$a_{\text{Ag}^+} = 1,96 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

Активність іонів хлору в розчині концентрацією 0,1 моль/л визначають так:

$$a_{\text{Cl}^-} = 0,1 \cdot 0,77 = 0,077 \text{ моль/л}$$

Добуток розчинності хлориду срібла визначають так:

$$\text{Пр} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = 1,96 \cdot 10^{-9} \cdot 0,077 = 1,51 \cdot 10^{-10}.$$

Задачі для самостійного розв'язання

1. Розрахуйте молекулярну масу неелектроліту, знаючи, що розчин, який містить 2,25 г цієї речовини у 250 г води, кристалізується при температурі $-0,279\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кріоскопічна константа води дорівнює 1,85.

2. Температура кипіння водного розчину сахарози дорівнює $101,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Розрахуйте молярну концентрацію та молярну частку сахарози у розчині. При якій температурі замерзне цей розчин? Кріоскопічна та ебуліоскопічна константи води відповідно дорівнюють 1,86 і 0,52.

3. Обчисліть масову частку гліцерину $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ у його водному розчині, знаючи, що цей розчин кипить при $100,39\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ебуліоскопічна константа води дорівнює 0,52.

4. У радіатор автомобіля налили 8 л води і 3 л метанолу (густина метанолу $0,8\text{ г/мл}$). При якій найнижчій температурі можна залишити автомобіль на відкритому повітрі, не боючись, що вода в радіаторі замерзне? Кріоскопічна константа води 1,86.

5. Знайдіть осмотичний тиск розчину з масовою часткою етилового спирту 15 %, якщо його густина становить $0,97\text{ г/мл}$ при 298 K .

6. Тиск насиченої пари води при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ дорівнює $7375,9\text{ Па}$. Обчисліть тиск пари розчину, який містить 10 г гліцерину на 400 г води.

7. Коефіцієнт розподілу бромиду ртуті між водою і бензолом $K = 0,9$. Бромід ртуті екстрагується з $0,04\text{ м}^3$ водного розчину концентрацією $0,01\text{ кмоль/м}^3$. Скільки операцій змішування з $0,03\text{ м}^3$ бензолу необхідно провести, щоб початкову концентрацію розчину зменшити у 1000 разів?

8. При розподілу фенолу між водою і бензолом були отримані такі дані:

C_1 , моль/л (фенол у воді)	0,0316	0,128	0,327	0,750
C_2 , моль/л (фенол у бензолі)	0,0770	0,159	0,253	0,390

Визначити коефіцієнт розподілу і показник ступеня у формулі, яка описує закон розподілу.

9. Сплав олова зі свинцем містить 73 % (за масою) олова. Знайти масу евтектики в 1 кг твердого сплаву, якщо евтектика містить 64 % олова.

10. Водний розчин хлористого амонію з масовою часткою NH_4Cl 0,5 % замерзає при $0,344^\circ\text{C}$. Визначити ізотонічний коефіцієнт розчину і ступінь дисоціації хлористого амонію.

11. Розчин валеріанової кислоти $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ має рН 5,1. Константа дисоціації кислоти при 298 К дорівнює $1,4 \cdot 10^{-5}$. Знайдіть концентрацію молекул кислоти, що не продисоціювали.

12. Абсолютні швидкості руху іонів $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$ і NO_3^- при градієнті потенціалу 100 В/м відповідно дорівнюють $6,2 \cdot 10^{-8}$ і $7,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$. Знайдіть еквівалентну електропровідність.

13. Швидкості руху іонів Na^+ і Cl^- відповідно дорівнюють $42,6 \cdot 10^{-5} \text{ См}/(\text{В} \cdot \text{с})$ і $68,0 \cdot 10^{-5} \text{ См}/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 298 К. Розрахуйте питому електропровідність цього розчину, якщо еквівалентна молярна концентрація хлориду натрію у воді становить 0,1 моль/л.

14. Розрахуйте еквівалентну електропровідність мурашиної кислоти НСООН при нескінченному розведенні, якщо відомо, що $C_{\text{екв}} = 2,0 \text{ кмоль}/\text{л}$, $\lambda = 0,355 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$, $K_d = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

15. Водний розчин з масовою часткою мурашиної кислоти НСООН 5 % при температурі 298 К має питому електропровідність $55,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Густина розчину $1 \text{ г}/\text{см}^3$. Визначити рН цього розчину, якщо рухливість іонів H^+ і НСОО^- при нескінченному розведенні відповідно дорівнюють 349,8 і $54,59 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{екв}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

16. Водний розчин містить 0,1 моль/л сполуки літію, його питома електропровідність при 298 К становить $9,0 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Рухливість іонів літію – $39,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{екв}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Обчисліть еквівалентну електропровідність розчину і рухливість іона.

17. При 298 К магнієву пластинку опустили у розчин його солі. При цьому електродний потенціал дорівнює $-2,41 \text{ В}$. Обчисліть активність іонів Mg^{2+} , якщо стандартний потенціал має значення $-2,363 \text{ В}$.

18. Розрахуйте зміну термодинамічних функцій ΔS , ΔH , ΔG , якщо параметри реакції $\text{Cd} + 2\text{AgCl} + 2,5\text{H}_2\text{O} = \text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ag}$

Рекомендована література

1. Білий О.В. Фізична хімія (навчальний посібник для вузів). – Київ: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 364 с.
2. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1978.
3. Мороз А.С., Ковальова А.Г. Фізична та колоїдна хімія: Навч. посібник. – Львів: Світ, 1994. – 280 с.
4. Николаев Л.А., Тулунов В.А. Физическая химия. Издание второе. – М.: Высшая школа, 1967. – 467 с.
5. Конспект лекцій з курсу “Фізична хімія” для бакалаврів технологічних спеціальностей заочної форми навчання. Частина 1 / Укл. Берегова О.М., Калінков О.Ю., Костржицький А.І. та ін. – Одеса: ОНАХТ, 2004. – 43 с.
6. Конспект лекцій з курсу “Фізична хімія” для бакалаврів технологічних спеціальностей заочної форми навчання. Частина 2 / Укл. Берегова О.М., Калінков О.Ю., Костржицький А.І., Тіщенко В.М. – Одеса: ОНАХТ, 2004. – 55 с.
7. Конспект лекцій з курсу “Фізична хімія” для бакалаврів технологічних спеціальностей заочної форми навчання. Частина 3 / Укл. Берегова О.М., Калінков О.Ю., Костржицький А.І. та ін. – Одеса: ОНАХТ, 2004. – 32 с.
8. Методичні вказівки до виконання контрольних робіт з курсу «Фізична хімія» для бакалаврів технологічних спеціальностей заочної форми навчання. Частина 1. /Укл.: В.М. Тіщенко, А.Ю. Калінков, О.М. Берегова. Під ред. А.І. Костржицького. – Одеса, ОНАХТ, 2004. – 31 с.
9. Методичні вказівки до виконання контрольних робіт з курсу «Фізична хімія» для бакалаврів технологічних спеціальностей заочної форми навчання. Частина 2. /Укл.: В.М. Тіщенко, А.Ю. Калінков, О.М. Берегова. Під ред. А.І. Костржицького. – Одеса, ОНАХТ, 2004. – 39 с.
10. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу “Фізична хімія”, розділи: Рефрактометрія, Термохімія, Кріоскопія, Хімічна кінетика / Укл. Тіщенко В.М., Калінков А.Ю., Костржицький А.І. – Одеса, ОНАХТ, 2002. – 29 с.
11. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу “Фізична хімія”, розділ: Електрохімія / Укл. Тіщенко В.М., Калінков А.Ю., Костржицький А.І. – Одеса, ОНАХТ, 2002. – 36 с.

Основні фізико-хімічні характеристики речовин

Таблиця 1.

Рефракції атомів та зв'язків

Атом, іон або зв'язок	Структурний елемент	$R \cdot 10^3$, м ³ /кмоль
1	2	3
Вуглець	C	2,418
Водень	H	1,100
Хлор	Cl	5,967
Фтор	F	10,997
Бром	Br	8,865
Йод	I	13,900
Кисень гідроксильний	- OH	1,525
Кисень карбонільний	- C = O 	2,221
Кисень ефірний	- O -	1,643
Подвійний зв'язок	- C = C -	1,733
Потрійний зв'язок	- C ≡ C -	2,398
Первинні аміни	- NH ₂	2,322
Вторинні аміни	- NH -	2,502
Іон натрію	Na ⁺	0,200
Іон калію	K ⁺	2,230
Іон амонію	NH ₄ ⁺	4,280
Іон кальцію	Ca ²⁺	0,680
Іон хлору	Cl ⁻	9,070
Залишок азотної кислоти	NO ₃ ⁻	11,010
Залишок сірчаної кислоти	SO ₄ ²⁻	14,010

Показник заломлення речовин за нормальних умов для жовтої лінії натрію ($\lambda = 589,3$ нм) при різних температурах

Речовина	Структурна формула	Температура, °C				
		10	15	20	25	30
Вода	H_2O	1,3337	1,3334	1,3330	1,3325	1,3319
Етанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	—	1,3614	1,3595	1,3576
Ацетатно-етиловий ефір	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	1,3798	1,3761	1,3728	1,3697	—
Діетиловий ефір	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1,3555	1,3533	1,3497	1,3447	—
1-Пропанол	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1,3886	1,3866	1,3854	1,3854	—
н-Гексан	C_6H_{14}	1,3802	1,3774	1,3751	1,3723	1,3696
1-Пентанол	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	1,4143	1,4123	1,4101	1,4095	—
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1,5026	1,4998	1,4968	1,4941	—
Етилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	1,5008	1,4988	1,4959	1,4927	—
1-Бутанол	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	1,4029	1,4001	1,3991	1,3964	—
Метанол	CH_3OH	—	—	1,3288	1,3264	1,3246
Ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	—	1,3616	1,3590	1,3565	—
Етилхлорид	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	1,3733	1,3716	1,3669	1,3646	—
Бромбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	1,5667	1,5656	1,5598	1,5572	—
Ацетатно-метиловий ефір	$(\text{CH}_3)_2\text{COO}$	1,3642	1,3606	1,3594	1,3557	—

Таблиця 3.

Діелектрична проникність речовин при різних температурах

Речовина	Формула	Температура, °С				
		10	15	20	25	30
1	2	3	4	5	6	7
Вода	H_2O	84,3	82,3	81,8	78,3	76,7
Етанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	—	25,2	20,0	17,2
Ацетатно-етиловий ефір	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	7,31	6,85	6,48	6,02	—
Діетиловий ефір	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	4,60	4,45	4,35	4,18	—
1-Пропанол	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	40,8	29,6	23,2	18,3	—
н-Гексан	C_6H_{14}	1,913	1,910	1,902	1,895	1,887
1-Пентанол	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	21,1	18,1	16,1	14,2	—
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	2,37	2,33	2,30	2,28	—
Етилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	2,52	2,49	2,48	2,46	—
1-Бутанол	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	14,6	12,9	11,6	10,2	—
Метанол	CH_3OH	—	—	33,7	23,0	18,3
Ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	—	35,5	21,4	13,1	—
Етилхлорид	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	7,64	6,94	6,34	5,70	—
Бромбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	5,88	5,62	5,42	5,22	—
Ацетатно-метиловий ефір	$(\text{CH}_3)_2\text{COO}$	8,58	7,84	7,45	6,86	—

Відносна густина речовин (+20 °С)

Речовина	Формула	Агрегатний стан	Густина ρ , кг/м ³
Ортоарсенід срібла	Ag_3AsO_3	Т	6657 ⁽²⁵⁾
Бромід срібла	AgBr	Т	6473 ⁽²⁵⁾
Хлорид срібла	AgCl	Т	5560
Перхлорат срібла	AgClO_4	Т	2806 ⁽²⁵⁾
Карбонат срібла	Ag_2CO_3	Т	6077
Йодид срібла	AgI	Т	5670
Нітрат срібла	AgNO_3	Т	4352
Оксид срібла	Ag_2O	Т	7140
Фосфат срібла	Ag_3PO_4	Т	6370 ⁽²⁵⁾
Бромід алюмінію	AlBr_3	Т	3010 ⁽²⁵⁾
Хлорид алюмінію	AlCl_3	Т	2440 ⁽²⁵⁾
Фторид алюмінію	AlF_3	Т	3070
Сульфід алюмінію	Al_2S_3	Т	2020 ⁽¹³⁾
Сульфід миш'яку	As_2S_3	Т	3430
Хлорид золота	AuCl	Т	7400
Карбонат барію	BaCO_3	Т	4430
Хлорид барію	BaCl_2	Т	3917
Хромат барію	BaCrO_4	Т	4498
Молібдат барію	BaMoO_4	Т	4970
Гідроксид барію	Ba(OH)_2	Т	4500
Оксид вуглецю (IV)	CO_2	Ж	1977 ⁽⁰⁾
Оксид вуглецю (II)	CO	Ж	1250 ⁽⁰⁾
Карбонат кальцію	CaCO_3	Т	2711
Хлорид кальцію	CaCl_2	Т	2512
Фторид кальцію	CaF_2	Т	3180
Оксид кальцію	CaO	Т	3370
Гідроксид кальцію	Ca(OH)_2	Т	2240
Сульфат кальцію	CaSO_4	Т	2900
Хромат кобальту	CoCrO_4	Т	4460
Хлорид хрому	CrCl_3	Т	2760 ⁽¹⁵⁾
Сульфат хрому	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Т	3012
Хлорид міді (II)	CuCl_2	Т	3054
Хлорид заліза (III)	FeCl_3	Т	2898 ⁽²⁵⁾
Хлорид водню	HCl	Т	1639
Молібденова кислота	H_2MoO_4	Т	3112
Азотна кислота	HNO_3	Ж	1502
Вода	H_2O	Ж	1000

Речовина	Формула	Агрегатний стан	Густина ρ , кг/м ³
Ортофосфорна кислота	H ₃ PO ₄	Ж	1834 ⁽¹⁸⁾
Сірководень	H ₂ S	Ж	964 ⁽⁻⁶⁾
Вольфрамова кислота	H ₂ WO ₄	Ж	5500
Хлорид ртуті	Hg ₂ Cl ₂	Т	7150
Карбонат калію	K ₂ CO ₃	Т	2428 ⁽¹⁹⁾
Ціанід калію	KCN	Т	1560
Хромат калію	K ₂ CrO ₄	Т	2732 ⁽¹⁸⁾
Йодид калію	KI	Т	3130
Перманганат калію	KMnO ₄	Т	2703
Гідроксид калію	KOH	Т	2044
Ортофосфат калію	K ₃ PO ₄	Т	2564 ⁽¹⁷⁾
Тіосульфат калію	K ₂ S ₂ O ₃	Т	2230
Бромід літію	LiBr	Т	3464
Карбонат літію	Li ₂ CO ₃	Т	2110
Ортофосфат літію	Li ₃ PO ₄	Т	2537
Бромід амонію	NH ₄ Br	Т	2429
Бромід магнію	MgBr ₂	Т	3720
Хлорид магнію	MgCl ₂	Т	2316
Сульфат марганцю	MnSO ₄	Т	3250
Аміак	NH ₃	Г	771
Молибдат амонію	(NH ₄)MoO ₄	Т	2270
Нітрат амонію	NH ₄ NO ₃	Т	1725
Телурат амонію	(NH ₄) ₂ TeO ₄	Т	3010
Оксид азоту (III)	N ₂ O ₃	Г	1447 ⁽²⁾
Бромід натрію	NaBr	Т	3211
Карбонат натрію	Na ₂ CO ₃	Т	2533
Хлорид натрію	NaCl	Т	2165
Фторид натрію	NaF	Т	2558
Хромат натрію	Na ₂ CrO ₄	Т	2723
Нітрат натрію	NaNO ₃	Т	2257
Гідроксид натрію	NaOH	Т	2130
Ортофосфат натрію	Na ₃ PO ₄	Т	2536 ^(17,5)
Сульфід натрію	Na ₂ S	Т	1856
Роданид натрію	NaCNS	Т	1730 ⁽²⁾
Вольфрамат натрію	Na ₂ WO ₄	Т	4179
Гідроксид нікелю (II)	Ni(OH) ₂	Т	4100
Оксид-гідроксид нікелю	NiO(OH)	Т	3850
Сульфат нікелю	NiSO ₄	Т	3680
Хлорид фосфору (III)	PCl ₃	Т	1557

Речовина	Формула	Агрегатний стан	Густина ρ , кг/м ³
Хлорид фосфору (V)	PCl_5	T	2110
Молибдат свинцю (II)	PbMoO_4	T	6030
Оксид кремнію	SiO_2	T	2330
Хлорид олова	SnCl_2	T	2710 ^(15,5)
Сульфід стронцію	SrS	T	3700 ⁽¹⁵⁾
Хлорид титана (IV)	TiCl_4	T	1726
Оксид титана (IV)	TiO_2	T	4260
Гексаціаноферат заліза (II)	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	T	1894 ⁽¹⁷⁾
Гексаціаноферат заліза (III)	$\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	T	1850 ⁽¹⁷⁾
Ацетат натрію	CH_3COONa	T	1528
Ацетат калію	CH_3COOK	T	1800
Оксалат кальцію	CaC_2O_4	T	2200
Оксалат калію	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	T	2000
Оксалат натрію	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	T	2270
Форміат калію	HCOOK	T	1910
Форміат натрію	HCOONa	T	1920
Форміат кальцію	$(\text{HCOO})_2\text{Ca}$	T	2015

**Густина деяких рідинних речовин (г/см³)
при різних температурах**

Речовина	Температура, °C			
	0	20	40	60
Аліловий спирт	0,8681	—	—	—
Анілін	1,0390	1,0218	1,0045	0,9872
Ацетон	0,8125	0,7905	0,7682	—
Ацетонітрил	0,8035	0,7822	—	—
Ацетофенон	—	—	1,0106	0,9757
Бензол	1,0608	1,0454	1,0297	—
Бензол	—	0,8790	0,8576	0,8357
Бромбензол	1,5218	1,4952	1,4682	1,4411
Гексан	0,6770	0,6593	0,6412	0,6229
Гліцерин	1,2734	1,1613	1,2490	1,2359
Діетиловий ефір	0,7363	0,7135	0,6898	0,6650
Метиловий спирт	0,8067	0,7915	0,7740	0,7555
Метилформіат	1,0032	0,9742	—	—
Нітробензол	1,2231	1,2033	1,1837	1,1638
Піридан	1,0030	0,9826	0,9629	0,9424
Сірковуглець	1,2927	1,2632	—	—
Тіофен	—	1,0647	—	—
Толуол	0,8855	0,8670	—	—
Оцтова кислота	—	1,0491	1,0282	1,0060
Оцтовий ангідрид	1,1053	1,0810	1,0567	—
Фенілгіразин	—	1,0981	1,0817	1,0653
Хлорбензол	1,1277	1,1062	1,0846	1,0636
Хлороформ	1,5264	1,4890	1,4509	1,4114
Чотирихлористий вуглець	1,6326	1,5941	1,5557	1,5163
Етиловий спирт	0,8063	0,7895	0,7720	0,7544
Ртуть	13,5951	13,5457	13,4967	13,3995

Таблиця 6.

Густина речовин, віднесені до густини води при +4 °С

Речовина	Формула або символ	Агрегатний стан	Густина, ρ , кг/м ³
Срібло	Ag	T	10500
Алюміній	Al	T	2702
Барій	Ba	T	3760
Вісмут	Bi	T	9800
Вуглець	C	T	—
Вуглець (алмаз)	C	T	3515
Вуглець (графіт)	C	T	2265
Кобальт	Co	T	8840
Хром	Cr	T	7190
Хлор	Cl ₂	Г	3214 ⁰
Водень	H ₂	Г	89,87 ⁰
Ртуть	Hg	T	14190 ^{-38,9}
Ртуть	Hg	Ж	13546
Йод	I	T	4940
Калій	K	T	862
Літій	Li	T	534
Літій	Li	Ж	507 ²⁰⁰
Марганець	Mn	T	7440
Молибден	Mo	T	10200
Азот	N ₂	Г	1250,6 ⁰
Натрій	Na	T	972,5 ⁰
Натрій	Na	Ж	926,0 ¹⁰⁰
Нікель	Ni	T	890,0
Кисень	O ₂	Г	1428,97 ⁰
Озон	O ₃	Г	2144
Фосфор червоний	P	T	2000 ^{-2,4}
Платина	Pt	T	21450
Титан	Ti	T	4505
Стронцій	Sr	T	2630
Сірка	S	T	2070
Кремній	Si	T	2328
Олово	Sn	T	7298,4
Талій	Tl	T	11850
Вольфрам	W	T	19300
Цинк	Zn	T	7133

Таблиця 7.

Стандартні ентальпії утворення речовин

Речовина	ΔH^0_{298} , кДж/моль	Речовина	ΔH^0_{298} , кДж/моль
1	2	3	4
$H_2O_{(r)}$	-241,84	$CaCO_{3(k)}$	-1206,00
$H_2O_{(ж)}$	-285,84	$Ca(OH)_{2(k)}$	-986,20
$HCl_{(r)}$	-92,30	$CaSO_{4(k)}$	-1424,00
$HCl_{(ж)}$	-167,50	$Cu(OH)_{2(k)}$	-165,30
$H_2SO_{4(ж)}$	-811,30	$CuSO_{4(k)}$	-771,10
$CO_{(r)}$	-110,50	$MgO_{(к)}$	-601,24
$CO_{2(r)}$	-393,51	$Mg(OH)_{2(k)}$	-924,66
$CH_{4(r)}$	-74,85	$MgCO_{3(k)}$	-1096,21
$C_2H_{4(r)}$	52,28	$NO_{(r)}$	90,37
$C_2H_{2(r)}$	226,75	$NO_{2(r)}$	33,89
$C_2H_5OH_{(ж)}$	-235,51	$(NH_4)_2SO_{4(k)}$	-1179,30
$CH_3COOH_{(ж)}$	-487,00	$Na_2CO_{3(k)}$	-1129,00
C_6H_5OH	-155,90	$Na_2SO_{4(k)}$	-1384,00
$CaO_{(к)}$	-635,10	$ZnO_{(к)}$	-349,00
$CaC_{2(k)}$	-62,70	$SO_{2(r)}$	-296,90
$CH_3COOC_2H_5_{(ж)}$	-463,20	$VO_{2(k)}$	-395,20
$Ti_2O_{(к)}$	-178,00	$TiO_{2(k)}$	-943,90

Таблиця 8.

Стандартні ентальпії згоряння речовин
при $T = 298\text{ K}$ та $p = 1,0133 \cdot 10^5\text{ Па}$

Речовина	ΔH^0_{298} згоряння, кДж/моль	Речовина	ΔH^0_{298} згоряння, кДж/моль
C (графіт)	-393,51	$CO(NH_2)_2$ (сечовина)	-634,30
H_2 (водень)	-285,84	$C_6H_5NH_2$ (анілін)	-3396,20
CH_4 (метан)	-890,31	$C_{10}H_8$ (нафталін)	-5156,78
C_2H_4 (етилен)	-1410,97	$C_6H_{12}O_6$ (глюкоза)	-2815,80
C_2H_2 (ацетилен)	-1299,63	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (сахароза)	-5646,73
C_6H_6 (бензол)	-3267,70	C_2H_5OH (етанол)	-1366,91
$C_6H_3(NO_2)_3$ (пікрино- ва кислота)	-2560,20	$C_6H_{10}O$ (діетиловий ефір)	-2726,71
C_6H_5N (піридин)	-2755,16	$C_{14}H_{10}$ (антрацен)	-7067,45

**Зміна енергії Гіббса при утворенні речовин
при стандартних умовах**

Речовина	ΔG^0_{298} , кДж/моль	Речовина	ΔG^0_{298} , кДж/моль
H ₂ O _(ж)	-237,245	Ca(OH) _{2(к)}	-897,52
HCl	-95,31	C ₂ H ₅ OH _(ж)	-174,47
CO ₂	-394,37	C ₂ H ₅ OH _(г)	-168,62
CO	-137,15	CH ₃ OH _(г)	-161,88
MgCO _{3(к)}	-1029,34	CH ₃ OH _(ж)	-166,23
MgO _(к)	-568,94	CH ₃ COCH _{3(ж)}	-155,44
Mg(OH) _{2(к)}	-833,66	CH ₃ COOC ₂ H _{5(к)}	-315,50
CaC _{2(к)}	-64,10	C ₆ H ₅ OH _(к)	-40,75
CaCO _{3(к)}	-1128,35	CO(NH ₂) _{2(к)}	-197,15
Fe ₃ O _{4(к)}	-1014,60	C ₅ H ₅ N _(ж)	159,80
H ₂ O _(г)	-228,60	C ₆ H ₅ NH _{2(ж)}	153,22
CH ₃ COOH _(ж)	-392,50	C ₆ H ₅ NO _{2(ж)}	146,23
C ₂ H ₂	-209,21	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	-1529,67
CH ₃ COOH _(г)	-381,60	C ₁₄ H ₁₀	266,81

Таблиця 10.

Ентропія речовин при стандартних умовах

Речовина	ΔS^0_{298} , Дж/(моль·К)	Речовина	ΔS^0_{298} , Дж/(моль·К)
Ag	42,69	Zn	41,59
Al	28,31	ZnO ₂	43,50
Au	47,45	HCl _(г)	186,70
Ba	64,90	H ₂ SO _{4(ж)}	200,83
Br ₂	152,30	CaO	39,70
C (графіт)	5,74	CaSO ₄	106,70
Cl ₂	223,00	Ca(OH) ₂	83,40
Na	51,42	CaCO _{3(к)}	92,90
O ₂	205,03	MgO	26,94
S	32,55	MgCO _{3(к)}	65,69
H ₂	130,60	(NH ₄) ₂ SO _{4(к)}	220,30
H ₂ O _(ж)	69,96	Na ₂ CO _{3(к)}	136,00
TiO ₂	50,23	Na ₂ SO _{4(к)}	149,40
Tl	64,22	SO _{2(г)}	248,10
Ti	30,66	CuSO _{4(к)}	113,30
W	32,76		

**Значення коефіцієнтів, що входять до рівняння
для теплоємностей**

Речовина	$C_p^{0, 298}$, Дж/(моль·К)	Коефіцієнти				Температурний інтервал
		a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵	c'·10 ⁶	
H ₂ (г)	28,83	27,28	3,26	0,502	—	298–3000
O ₂ (г)	29,36	31,46	3,39	-3,77	—	298–3000
CO(г)	29,15	28,41	4,10	-0,46	—	298–2500
CO ₂ (г)	37,13	44,00	9,04	-8,53	—	298–2500
H ₂ O(г)	33,56	30,00	10,71	0,33	—	298–2500
H ₂ O(ж)	75,31	39,02	76,64	11,96	—	—
CH ₄ (г)	35,71	17,45	60,48	—	—	298–1500
C ₆ H ₁₄ (г)	143,09	8,66	505,8	-184,4	—	298–1500
CH ₃ COCH ₃ (ж)	111,46	22,49	201,9	—	—	283–348
HCl(г)	29,16	26,53	4,60	—	—	298–2000
H ₂ SO ₄ (ж)	137,57	156,9	28,30	1,09	-1,117	—
Cu(г)	24,51	22,64	6,28	-23,46	—	298–1356
CuO(г)	44,78	38,79	20,08	—	-63,57	298–1250
KOH(к)	—	42,66	76,96	—	—	—
KCl(к)	51,49	41,38	21,76	—	—	298–1000
Na ₂ SO ₄ (к)	130,80	65,00	220,9	3,22	—	298–518
MnO(к)	44,83	46,48	8,12	—	—	298–2000
MnS(к)	49,96	47,70	7,53	—	—	298–2000
ZnSO ₄ (к)	97,35	71,42	87,03	—	—	298–1800
ZnCO ₃ (к)	80,18	38,90	138,0	-3,68	—	298–1000
SO ₂ (г)	39,87	42,55	12,55	-5,65	—	298–573
Na ₂ SO ₃ (к)	—	107,1	43,51	—	—	298–800

Константи дисоціації кислот при +25 °С

Назва кислоти	Формула	Ступінь дисоціації	K	pK
Азотиста	HNO_2	1	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Азотна	HNO_3	1	$4,36 \cdot 10^{-1}$	-1,64
Борна	H_3BO_3	1	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
		2	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		3	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Бромоводнева	HBr	1	$1,0 \cdot 10^9$	-9,00
Вольфрамова	H_2WO_4	1	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,20
		2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,70
Йодоводнева	HI	1	$1,0 \cdot 10^{11}$	-11,0
Кремнієва	H_2SiO_3	1	$2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
		2	$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
Марганцева	HMnO_4	1	$2,0 \cdot 10^2$	-2,3
Молібденова	HMoO_4	1	$2,9 \cdot 10^{-3}$	2,54
		2	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Миш'якова	H_3AsO_3	1	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
Олов'яна	H_2SnO_3	1	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40
Селенова	H_2SeO_4	1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00
		2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Селеноводнева	H_2Se	1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
		2	$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,00
Сірчана	H_2SO_4	1	$1,0 \cdot 10^3$	-3,0
		2	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сірчиста	H_2SO_3	1	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
		2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сірководнева	H_2S	1	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00
		2	$2,5 \cdot 10^{-18}$	17,60
Хлористоводнева	HCl	1	$1,0 \cdot 10^7$	-7,00
Фосфорна	H_3PO_4	1	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
		2	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,69
		3	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,0
Щавлева	$(\text{COOH})_2$	1	$5,5 \cdot 10^{-2}$	1,25
Оцтова	CH_3COOH	1	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Мурашина	HCOOH	1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75

Константи дисоціації основ

Назва основи	Формула	Ступінь дисоціації	K	pK
Гідроксид барію	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	2	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Гідроксид заліза III	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2	$1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
		3	$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87
Гідроксид кальцію	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Гідроксид міді II	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	2	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Гідроксид натрію	NaOH	1	5,9	-0,77
Гідроксид срібла	AgOH	1	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Гідроксид цинку	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	2	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
Гідроксиамін	NH_2OH	1	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,85
Гідроксид кадмію	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,80
Гідроксид хрому III	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	3	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Гідроксид заліза II	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Гідроксид марганцю	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	2	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Гідроксид магнію	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Гідроксид нікелю II	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	2	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60
		1	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
Гідроксид свинцю II	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	1	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
		2	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52

**Густина, питомий об'єм води та пружність парів
при різних температурах**

Температура, °С	Густина, ρ , кг/м ³	Тиск парів, $p \cdot 10^2$, Па	Питомий об'єм, $V \cdot 10^{-3}$, м ³ /кг
-10	998,12	2,865	1,00088
-5	999,27	4,212	1,00073
0	999,84	6,105	1,00016
5	999,96	8,723	1,00004
10	999,70	12,278	1,00030
15	999,20	17,050	1,00090
20	998,10	23,380	1,00180
25	997,04	31,680	1,00297
30	995,64	42,420	1,00438
35	994,03	56,240	1,00601
40	992,21	73,750	1,00785
45	990,21	95,830	1,00988
50	988,04	123,300	1,01210
55	985,70	157,300	1,014510
60	983,21	199,200	1,017080
65	980,56	250,000	1,01982
70	977,78	311,600	1,022730
100	958,35	1013,200	1,04346
200	865,00	15554,000	1,15630
300	710,00	85903,000	1,40800
Пружність парів води над льодом			
-100	—	$1,3 \cdot 10^{-3}$	—
-90	—	$9,3 \cdot 10^{-3}$	—
-80	—	$5,3 \cdot 10^{-4}$	—
-70	—	$2,5 \cdot 10^{-3}$	—
-60	—	$10,8 \cdot 10^{-3}$	—
-50	—	$3,95 \cdot 10^{-2}$	—
-40	—	$12,88 \cdot 10^{-2}$	—
-30	—	0,3812	—
-20	—	0,635	—

**Кріоскопічні константи і температури замерзання
розчинників**

Розчинник	$T_{зам}, ^\circ C$	$K_{кр}$
Анілін	-5,96	5,9
Ацетон	-94,6	2,4
Ацетофенон	20,5	5,65
Бензол	5,4	5,1
Бромфенол	7,7	14,4
Вода	0	1,85
Діоксан	11,7	4,63
Інден	-1,76	7,28
Камфора	174,4	40,0
о-крезол	30,0	5,6
п-крезол	37,0	7,0
п-ксилол	16,0	4,3
Нітробензол	5,7	6,9
Нафталін	80,1	6,9
Піридин	-40,0	4,97
п-толуїдин	5,2	5,37
Тринітротолуол	81,0	10,0
Фенол	41,0	7,3
Формаїд	0	3,85
Хлороформ	-63,2	4,9
Циклогексан	6,2	20,2
Чотирихлористий вуглець	-23,0	2,98
Етиленбромід	9,98	12,5
Ефір дифеніловий	38,0	8,0
Мурашина кислота	8,4	2,77
Капронова кислота	-1,5	4,47
Сірчана кислота	8,4	4,8
Трихлороцтова кислота	57,0	12,1
Оцтова кислота	16,55	3,9

**Ебуліоскопічні константи
і температури кипіння розчинників**

Розчинник	$T_{кип}, ^\circ C$	K_E
Анілін	184,4	3,22
Ацетон	56,0	1,48
Бензол	80,2	2,57
Бромбензол	156,2	6,26
Вода	100,0	0,516
Декалін	191,7	5,76
Діоксан	100,3	3,27
Дихлоретилен	60,0	3,44
Діетиловий ефір	35,6	2,16
Іодметан	42,5	4,19
Камфора	204,0	6,09
Нафталін	218,0	5,8
Нітробензол	210,9	5,27
Нітрометан	102,0	1,86
n-Октан	125,7	5,71
Піридин	115,8	2,69
Сірковуглець	46,3	2,29
Оксид сірки IV	-10,0	1,45
Тетралін	207,3	5,58
Тетрахлоретилен	121,9	5,50
n-Толуїдин	200,3	4,14
Толуол	110,6	3,29
Фенол	182,1	3,60
Хлорбензол	132,1	4,15
Хлороформ	61,2	3,88
Хлоретан	12,2	1,95
Чотирихлористий вуглець	76,7	5,30
Етилацетат	75,5	2,79
Етиленбромід	78,3	6,43
Бутиловий спирт	104,6	1,94
Метиловий спирт	64,7	0,84
Етиловий спирт	78,4	1,20
Пропіловий спирт	97,3	1,73
Масляна кислота	163,2	3,94
Мурашина кислота	100,8	2,40
Оцтова кислота	118,5	3,07
Пропіонова кислота	139,6	3,51
Оцтовий ангідрид	140,0	3,53

Таблиця 17.

Числа переносу аніонів електролітів

Електроліт	t_-	Електроліт	t_-
AgNO ₃	0,53	H ₂ SO ₄	0,18
BaCl ₂	0,55	NaCl	0,61
CaCl ₂	0,55	CH ₃ COONa	0,43
Ca(NO ₃) ₂	0,55	NaNO ₃	0,63
CaSO ₄	0,56	NaOH	0,80
CdCl ₂	0,57	Na ₂ SO ₄	0,61
CdSO ₄	0,61	NH ₄ Cl	0,51
CoCl ₂	0,59	Pb(NO ₃) ₂	0,51
CsCl	0,51	RbCl	0,52
CuCl ₂	0,60	SrCl ₂	0,56
CuSO ₄	0,63	TlCl	0,52
HCl	0,17	ZnCl ₂	0,60
HNO ₃	0,16	ZnSO ₄	0,65
Tl ₂ (SO ₄) ₃	0,52		

Таблиця 18.

Питома електропровідність розчинів KCl
різної концентрації при різних температурах, См/м

$t, ^\circ\text{C}$	Концентрація розчинів KCl, кмоль/м ³			
	1	0,1	0,02	0,01
0	6,541	0,716	0,152	0,0776
8	7,954	0,889	0,190	0,0970
10	8,320	0,934	0,197	0,1019
12	8,689	0,979	0,209	0,1070
15	-	1,048	0,2243	0,1147
16	9,441	1,072	0,2290	0,1173
17	-	1,095	0,2345	0,1199
18	9,830	1,120	0,2399	0,1224
19	-	1,143	0,2449	0,1251
20	10,207	1,167	0,2501	0,1288
21	-	1,191	0,2553	0,1305
22	-	1,215	0,2608	0,1332
23	-	1,239	0,2659	0,1359
24	10,984	1,264	0,2712	0,1386
25	11,180	1,289	0,2768	0,1412

**Стандартні електродні потенціали
при температурі 25 °С і їх температурні коефіцієнти**

Електрод	Електродна реакція	φ^0 , В	$\frac{d\varphi}{dT}10^3$, В/К
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e → Li	-3,045	-0,534
K ⁺ /K	K ⁺ + e → K	-2,925	-1,080
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e → Ba	-2,906	-0,395
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e → Ca	-2,866	-0,175
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e → Mg	-2,363	+0,103
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e → Al	-1,662	+0,504
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e → Mn	-1,180	-0,080
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e → Zn	-0,763	+0,091
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e → Cr	-0,744	-
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e → Fe	-0,440	+0,052
Cd ²⁺ /Cd	Co ²⁺ + 2e → Co	-0,403	-0,093
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e → Ni	-0,250	+0,060
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e → Sn	-0,136	-0,282
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e → Pb	-0,126	-0,451
2H ⁺ /H ₂	2H ⁺ + 2e → H ₂	0,000	0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e → Cu	0,337	+0,008
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e → Hg	0,788	-
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e → Ag	0,799	-1,000
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e → Au	1,498	-

Фундаментальні фізико-хімічні константи

Найменування	Позначення	Величина	Розмірність
Діелектрична проникність вакууму	ϵ_0	$8,85 \cdot 10^{-12}$	Ф/м
Стала Планка	h	$6,63 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Маса спокою електрона	m_e	$9,11 \cdot 10^{-31}$	а.о.м кг
Маса спокою протона	m_p	$1,007$ $1,373 \cdot 10^{-27}$	а.о.м. кг
Маса спокою нейтрона	m_n	$1,008$ $1,675 \cdot 10^{-27}$	а.о.м. кг
Елементарний заряд	e	$1,60 \cdot 10^{-19}$	Кл
Атомна одиниця маси	а.о.м.	$1,66 \cdot 10^{-27}$	кг
Стала Авогадро	N_A	$6,02 \cdot 10^{23}$	Моль ⁻¹
Стала Фарадея	F	$9,65 \cdot 10^4$	Кл/моль
Універсальна газова стала	R	8,314	Дж/(моль·К)
Молярний об'єм ідеального газу	V_m	$22,4 \cdot 10^{-3}$	м ³ /моль
Стала Больцмана	k	$1,38 \cdot 10^{-23}$	Дж/К
Прискорення вільного падіння	g	9,81	м/с ²
Швидкість світла у вакуумі	c	$2,998 \cdot 10^8$	м/с

Співвідношення між основними одиницями вимірювання:

$$1 \text{ ерг} = 10^{-7} \text{ Дж};$$

$$1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж};$$

$$1 \text{ мм.рт.ст.} = 133,3 \text{ Па};$$

$$1 \text{ атм.} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$8,314 \text{ Дж/(моль·К)} = 1,987 \text{ кал/(моль·К)} = 8,2057 \cdot 10^{-2} \text{ л·атм/(моль·К)};$$

$$2,303R = 19,148 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$\frac{hc}{k} = 1,43878 \cdot 10^{-2} \text{ м·К.}$$

ЧАСТИНА II. КОЛОЇДНА ХІМІЯ

ВСТУП

Усі тіла можна розглядати як ізольовані гомогенні або гетерогенні системи. Якщо незалежними кінетичними одиницями (у газах і рідинах) або структурними елементами (у кристалах) вважати молекули низькомолекулярних сполук, то властивості будь-якої фази будуть однаковими в межах цієї фази, відокремленої від інших поверхнею поділу. Проте молекули, які знаходяться на цій поверхні, мають надлишкову вільну енергію і їхні властивості, відповідно відрізняються від властивостей молекул у глибині фази. У звичайних гомогенних або макрогетерогенних системах розміри фаз такі великі, що властивостями, зумовленими наявністю поверхневих молекул, можна знехтувати.

Інші явища спостерігається у *дисперсних системах (ДС)*, а саме у мікрогетерогенних та ультрамікрогетерогенних. По-перше, для відносно малих частинок речовини частка поверхневих молекул досить велика, і нею вже не можна нехтувати. По-друге, ці частинки можуть виступати як незалежні кінетичні і структурні елементи. Це зумовлює появу нового комплексу властивостей, що відрізняються від властивостей макротіл, які складаються із молекул тих самих речовин, що й частинки.

Ці дисперсні системи та високомолекулярні сполуки досить поширені у природі і набувають все більшого значення у практичній діяльності людини. Винятковою є їх роль у найрізноманітніших біологічних процесах. Виникнення життя на Землі, існування та життєдіяльність організмів зумовлені наявністю та властивостями мікрогетерогенних систем і високомолекулярних сполук. Такими системами є атмосфера Землі; світовий океан, населений найрізноманітнішими мікроорганізмами; земна кора, включаючи мінерали, осадові породи, ґрунти та ін. Нескінченною дисперсною системою є космічний простір (космічний пил).

Дисперсними системами є всі живі організми – від бактерій до ссавців. Саме зародження життя на Землі стало можливим завдяки мікрогетерогенним системам, які виникали на поверхні

планети, що охолоджувалася, і виконували роль своєрідної матриці при синтезі живої речовини.

Колоїдно-хімічні системи, явища та закони надзвичайно важливі для всіх наукових дисциплін та різних сфер діяльності людини.

Вивчення колоїдної хімії має велике значення для майбутніх спеціалістів. У практичній роботі інженер-харчовик постійно стикається з фізико-хімічними процесами, які відбуваються під час виготовлення продуктів харчування. Тому він зобов'язаний мати чітке уявлення про швидкість хімічних процесів, властивості розчинів, адсорбцію, коагуляцію, фізико-хімічні методи аналізу, певні відомості з колоїдної хімії.

Знання основ фізичної та колоїдної хімії сприяє кращому засвоєнню студентами інших теоретичних та практичних дисциплін, формуванню у них наукового мислення.

Колоїдна хімія довгий час була лише розділом фізичної хімії. Розвиток науки, поглиблення знань про процеси, що відбуваються в деяких термодинамічних системах, привели до розширення мети, ідей і завдань, які стоять перед цим розділом фізичної хімії та обумовили формування самостійної науки – *колоїдної хімії*. Одночасно були розроблені нові методи досліджень, які мають велике значення для вивчення колоїдних систем, точніше, колоїдного стану речовини. До таких методів можна віднести ультрамікроскопію, електронну мікроскопію, ультрацентрифугування, седиментаційний аналіз, електрофорез, електроосмос і низку інших.

Предметом колоїдної хімії є особливі, сильно роздроблені (дисперсні) системи, більша частина яких одержала назву *колоїдних*. Мета колоїдної хімії – вивчення властивостей дисперсних систем, а також явищ, що відбуваються на межі розподілу фаз. Особливу роль колоїдні системи відіграють у харчовій промисловості, продукти якої є дисперсними системами: молоко, молочні продукти (кефір, сметана, йогурт), желе, майонез, харчові добавки, емульсії, тощо. Результати наукових досліджень таких систем дали можливість розробити нові види харчових продуктів, зокрема різні фруктові нектари і соки з м'якоттю.

Основними завданнями колоїдної хімії є вивчення властивостей матерії в мікрогетерогенному стані; розробка теоретичних

основ процесів добування, стабілізації або руйнування колоїдних систем; дослідження закономірностей колоїдного структуроутворення, поверхневих властивостей і явищ на межі розподілу фаз, а також способів керування властивостями дисперсних матеріалів і поведінки тіл з таких матеріалів у механічному та інших полях сил, у різноманітних середовищах і за різних умов експлуатації; спрямована зміна поверхневих властивостей і ефективно застосування поверхневих явищ у практичній діяльності.

Отже, колоїдна хімія – наука про отримання та властивості дисперсних систем, а також про явища, що відбуваються на міжфазній поверхні.

МОДУЛЬ 1. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА ТА АДСОРБЦІЙНІ РІВНОВАГИ

ТЕМА 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ВИЗНАЧЕННЯ

Розглянемо деякі базові поняття і визначення, на основі яких будуються різні фізичні, хімічні та інші моделі досліджуваних об'єктів.

Дисперсна система – це гетерогенна система, що складається з декількох фаз (мінімум – двох), одна з яких має високорозвинену поверхню.

Фазу, в якій розподілена інша фаза з високорозвиненою поверхнею, називають *дисперсійним середовищем*. Фазу, що розподілена в дисперсійному середовищі і має велику поверхню, називають *дисперсною фазою*. Явища, що відбуваються на межі розділу фаз у тонких міжфазних приповерхніх шарах, називають *поверхневими явищами*.

Для колоїдних систем характерні дві основних ознаки – *гетерогенність* і *дисперсність*. Вони характеризують якісні (гетерогенність) і кількісні (дисперсність) особливості колоїдних систем. *Гетерогенність*, як якісна характеристика, визначає наявність міжфазних поверхонь.

Більш наочною характеристикою, яка часто використовується у кількісних методах аналізу колоїдних систем, є *дисперсність*. Ступенем роздрібненості будь-якої дисперсної системи може служити поперечний розмір частинок a (у випадку частинок сферичної форми – це діаметр d ; для частинок у формі куба – ребро куба l).

Величина, обернено пропорціональна поперечному розміру частинок a , називається дисперсністю:

$$D = \frac{1}{a}. \quad (1.1)$$

До колоїдних систем належать системи, в яких величина D лежить у межах $10^5 \div 10^7 \text{ м}^{-1}$. Верхня межа дисперсності зумов-

лена тим, що при подальшому дробленні відбувається перехід від агрегатів молекул (частинок) до окремих молекул, розмір яких порядку 10^{-10} м. Нижня межа дисперсності колоїдних систем визначається різким зниженням інтенсивності теплового руху частинок з поперечними розмірами більше 0,1 мкм. В курсі колоїдної хімії розглядають також системи, частинки дисперсної фази яких мають розмір до декількох мікронів. Такі системи називаються *мікрогетерогенними*, на відміну від *колоїдних систем*, які називають *ультрамікрогетерогенними*. Властивості обох систем багато в чому збігаються, хоча частинки мікрогетерогенних систем можна розглядати візуально (під мікроскопом). До мікрогетерогенних систем відносять порошки, суспензії, емульсії, піни та інші системи, що мають важливе практичне значення.

Поряд з дисперсністю, для характеристики ступеня роздрібненості використовують таку кількісну характеристику, як *питома поверхня*.

Питома поверхня – площа міжфазної поверхні, що припадає на одиницю об'єму дисперсної фази:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{12}}{V_1}, \quad (1.2)$$

де S_{12} – площа поверхні між фазами 1 і 2;
 V_1 – об'єм дисперсної фази.

Цей параметр легко обчислюється, якщо відомі розміри і форма частинок. У найбільш простих випадках розрахункові формули для питомої поверхні мають вигляд:

а) для частинок у формі куба з ребром l :

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{12}}{V_1} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}, \quad (1.3)$$

б) для сферичних частинок з радіусом r :

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{12}}{V_1} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}, \quad (1.4)$$

в) загальний випадок для частинок довільної форми:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{12}}{V_1} = \frac{\alpha \cdot a^2}{\beta \cdot a^3} = \frac{\kappa}{a} = \kappa \cdot D; \quad \kappa = \frac{\alpha}{\beta}, \quad (1.5)$$

де α – максимальний поздовжній розмір частинки;
 β – максимальний поперечний розмір частинки.

Питома поверхня прямо пропорціональна дисперсності і обернено пропорціональна лінійним розмірам частинок.

За величиною питомої поверхні колоїдні системи посідають особливе місце серед дисперсних систем. Це наочно можна бачити на рис. 1.

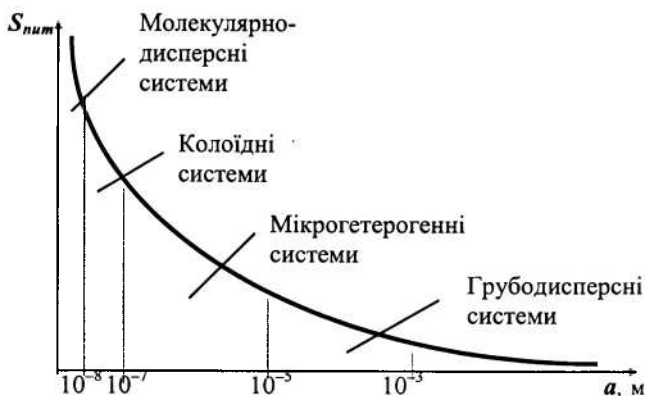


Рис. 1. Залежність питомої поверхні від розміру частинок дисперсної фази

Крива $S_{\text{пит}} = f(a) = \frac{\kappa}{a}$ являє собою гіперболу, права частина якої асимптотично наближається до осі абсцис в зоні грубодисперсних систем. Ліворуч, в зоні молекулярно-дисперсних систем, крива обривається: якщо розміри частинок дисперсної фази зрівняються з розмірами молекул, то поняття питомої поверхні втрачає фізичний зміст – молекули не мають поверхні в звичайному значенні цього слова.

Перехід від грубодисперсних систем до молекулярно-дисперсного стану безперервний. Слід зауважити, що мікрогетерогенні і колоїдні системи мають свої специфічні особливості. Так, величезну роль в цих системах відіграє адсорбція та інші поверхневі явища, тоді як властивості молекулярно-дисперсних і грубодисперсних систем визначаються їх об'ємними характеристиками.

Технологічні процеси, в яких основним матеріалом є дисперсні системи, становлять основу багатьох харчових виробництв. Це дроблення зерна, шроту, мінеральних добавок тощо. Так, у комбікормовій промисловості зниження кількості компонентів у рецептурі потребує одночасного збільшення дисперсності комбікорму як системи. Колоїдні системи, на відміну від вихідних розчинів, є *агрегативно нестійкими системами*. Іншими словами, дисперсна фаза може легко виділятися з розчину (коагулювати) під дією дуже незначних зовнішніх впливів: нагрівання, заморожування, перемішування, додавання електролітів. Тому істотним є підвищення ступеня агрегатної стійкості із збільшенням вмісту розчиненої речовини (дисперсної фази). Слід також зазначити, що коагуляція є по своїй суті фізичним, а не хімічним процесом.

Причини принципової нестійкості колоїдних систем закладені в їх гетерогенності. Пояснити цю нестійкість можна з двох позицій – термодинамічної і кінетичної. Розглянемо ці два підходи.

Аналіз агрегатної нестійкості колоїдних систем з позицій термодинамічного підходу враховує особливості поверхневих явищ на міжфазній межі. Розвинена поверхня обумовлює наявність достатньо великої і завжди позитивної поверхневої енергії, яка зосереджена на міжфазній межі. Цю енергію можна оцінити за формулою:

$$G^S = \sigma \cdot S_{12}, \quad (1.6)$$

де σ – поверхневий натяг;

S_{12} – загальна площа міжфазної поверхні.

Оскільки поверхнева енергія для відкритої дисперсної системи є вільною енергією, а система з надлишковою вільною енергією нестійка, то зрозуміло, що колоїдні системи мають тенденцію до процесів, які с. упроводжуються зменшенням енергії згідно з

другим законом термодинаміки ($\Delta G < 0$; $\Delta U < 0$; $\Delta F < 0$; $\Delta H < 0$), тобто самодовільно прагнуть до стану рівноваги ($\Delta G = 0$; $\Delta U = 0$; $\Delta F = 0$; $\Delta H = 0$).

При переході у стан рівноваги вони розділяються на дві суцільні однорідні фази з мінімально можливою площею міжфазної поверхні. Це можливо в ідеальному випадку. В реальних умовах подібного стану система може ніколи не досягнути, або йти до нього нескінченно довго.

З позиції термодинаміки для оцінки поведінки відкритих дисперсних систем зручно скористатися об'єднаним законом термодинаміки у вигляді:

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \sigma \cdot dS + \sum \mu_i \cdot dn_i + \varphi \cdot dq, \quad (1.7)$$

яке відображає перетворення вільної енергії Гіббса (dG) в інші види енергії: у теплоту (SdT), механічну роботу (Vdp), поверхневу енергію (σdS), хімічну енергію ($\sum \mu_i dn_i$) та в електричну енергію (φdq).

З іншого боку, енергетичні перетворення, що відбуваються в дисперсних системах, супроводжуються певними фізико-хімічними явищами: зміною реакційної здатності систем зі зміною дисперсності, змочуванням, капілярністю, адсорбцією і різними електричними явищами.

Підвищити агрегатну стійкість колоїдних систем можуть *стабілізатори* – речовини, які здатні адсорбувати і знижувати міжфазний натяг. При цьому вільна енергія системи буде знижена і, відповідно, вищою стане агрегатна стійкість колоїдної системи. Такі колоїдні системи, що містять стабілізатор, можуть існувати досить довго.

Таким чином, термодинамічне пояснення причин агрегативної стійкості (чи нестійкості) досить просте, але певною мірою формальне і не відповідає на деякі важливі в практичному значенні питання. Зокрема, термодинамічний підхід не встановлює зв'язок між надлишком вільної енергії в системі і тривалістю перебування її в нерівноважному стані. В цьому випадку більш коректним є пояснення агрегативної нестійкості колоїдних систем з позиції фізичної кінетики: стійкість (чи нестійкість) системи ви-

значається балансом сил, що діють між окремими частинками системи. Ці сили можна поділити на дві групи:

– *сили зчеплення (атракційні)* які прагнуть зблизити частинки й утворити з них агрегат;

– *сили відштовхування*, що перешкоджають коагуляції.

Сили зчеплення за своєю природою близькі до сил міжмолекулярної взаємодії (ван-дер-ваальсівська взаємодія). Важливою особливістю їх є різке зростання взаємодії при зближенні поверхні частинок.

Сили відштовхування мають електричну природу і зумовлені вибірковою адсорбцією одного з іонів електроліту на міжфазній межі. Частинки дисперсної фази однакові за природою, тому вони адсорбуватимуть на своїй поверхні іони однакового за знаком заряду (позитивні чи негативні). За законом Кулона ці частинки будуть відштовхуватися. Наявність цих сил перешкоджає зближенню частинок на такі відстані, де починають діяти атракційні сили.

Існує й інша причина, що перешкоджає зближенню колоїдних частинок. Це може бути утворення сольватної оболонки з молекул середовища на поверхні частинок. Причина – адсорбція молекул середовища на поверхні дисперсної фази або утворення внаслідок сольватації молекул чи іонів третього компонента системи, які адсорбувалися на частинці.

Таким чином, нестійкість чи відносна стійкість колоїдної системи визначається величиною енергетичного бар'єра, що перешкоджає зближенню частинок на близькі відстані. У більшості випадків сили зчеплення, як правило, перевищують сили відштовхування. Тому двом частинкам вигідніше утворити агрегат, аніж залишатися в ізоляції.

Є багато шляхів для зменшення енергетичного бар'єра. Один з них – додавати в систему електроліт, який не спроможний адсорбуватися на поверхні частинок.

1.1. Класифікація дисперсних систем

Єдиної універсальної системи класифікації дисперсних систем не існує. Це пояснюється неможливістю врахувати всі можливі характеристики, показники і критерії одночасно. Тому в кожному окремому випадку виділяють один з найбільш важливих критеріїв і визначають відповідну класифікацію.

1.1.1. Класифікація за дисперсністю. Цю класифікацію ілюструє рис. 1. Залежно від розмірів частинок дисперсної фази розрізняють:

- 1) $a > 10^{-5}$ м – грубодисперсна система;
- 2) $a = 10^{-7} \div 10^{-5}$ м – мікрогетерогенна система;
- 3) $a = 10^{-9} \div 10^{-7}$ м – колоїдна система;
- 4) $a < 10^{-9}$ м – істинний розчин.

1.1.2. Класифікація за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища. Цю класифікацію запропонував Оствальд: дев'ять комбінацій дисперсної фази і дисперсного середовища у різних агрегатних станах (табл. 1). На практиці реалізується лише вісім комбінацій, оскільки гази в звичайних умовах необмежено взаємно розчиняються й утворюють гомогенну систему. Але останнім часом виділяють і газові дисперсії.

Таблиця 1.

Класифікація за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Умовне позначення системи	Назва системи
Газ	Газ	Г/Г	Космічний простір
Рідина	Газ	Р/Г	Туман
Тверде тіло	Газ	Т/Г	Дим, пил
Газ	Рідина	Г/Р	Піни, газові емульсії
Рідина	Рідина	Р/Р	Емульсії
Тверде тіло	Рідина	Т/Р	Колоїдні розчини, суспензії
Газ	Тверде тіло	Г/Т	Тверда піна, пористі тіла
Рідина	Тверде тіло	Р/Т	Тверді емульсії
Тверде тіло	Тверде тіло	Т/Т	Тверді золі, сплави, мінерали

Прийнята трохи узагальнена класифікація: якщо дисперсійне середовище – газ, то системи називаються *аерозолями*, якщо рідина – *ліозолями*.

1.1.3. Класифікація за характером взаємодії дисперсної фази і дисперсійного середовища. Уперше цю класифікацію запропонував Зігмонді, аналізуючи здатність сухих залишків дисперсної фази, отриманих випарюванням при дуже низьких швидкостях процесу, розчинятися у чистому дисперсійному середовищі.

Якщо сухий залишок не може самодовільно диспергувати у дисперсійному середовищі, то система називається *необоротною*. Приклади: ліозолі металів, гідрозолі йодистого срібла і сірчистого миш'яку тощо.

Якщо дисперсний залишок у дисперсному середовищі набухає, а потім довільно розчиняється і формує колоїдну систему, то така система називається *оборотною*. Приклади: розчин желатини у воді, розчин каучуку в бензолі тощо.

Очевидно, що оборотність чи необоротність колоїдної системи визначається відношенням дисперсної фази до дисперсійного середовища. Наявність молекулярної взаємодії дисперсної фази оборотних колоїдних систем з дисперсійним середовищем означає здатність даної фази розчинятися в ньому. Такі системи одержали назву *ліофільних*. Для необоротних колоїдних систем характерним є нездатність дисперсної фази самостійно взаємодіяти з молекулами дисперсійного середовища, а отже, і розчинятися в ньому. Такі системи одержали назву *ліофобних*. Якщо дисперсійне середовище – вода, то системи відповідно називають *гідрофільними* чи *гідрофобними*.

Слід зазначити, що дана класифікація придатна тільки для систем з рідким дисперсійним середовищем.

1.1.4. Класифікація за характером взаємодії між частинками дисперсної фази. Дисперсні системи поділяються на *вільнодисперсні* і *зв'язанодисперсні*.

Характерною рисою *вільнодисперсних* систем є незалежне переміщення частинок у дисперсійному середовищі під впливом

теплого руху та сили тяжіння. Частинки дисперсної фази не зв'язані в одній суцільній сітці. Вся система в цілому не опирається деформаціям зсуву, характеризується текучістю та іншими властивостями звичайних рідин. До цих систем відносять ліозолі, сильно розведені суспензії й емульсії, певною мірою – аерозолі.

До зв'язанодисперсних систем відносять такі системи, в яких частинки дисперсної фази за рахунок значних сил міжмолекулярної взаємодії утворюють у дисперсійному середовищі просторові сітки чи каркаси (структури). Подібні утворення не можуть переміщуватися в дисперсійному середовищі і здатні лише коливатися відносно стану рівноваги. Типовим представником зв'язанодисперсних систем є *гелі* (структури, що утворилися із золів у результаті втрати ними стійкості), концентровані суспензії (*паст*) і концентровані *емульсії*, а також *порошки*.

Гелі можуть утворюватися у двох випадках: під час коагуляції колоїдних систем і об'єднанні в одне ціле осаду, що випав (*коагелі*), а також унаслідок зчеплення частинок золю, які утворюють порівняно пухкі сітки або каркаси (*ліогелі*).

Перехід золю в стан гелю називається *гелеутворенням*.

Зв'язанодисперсні системи мають деякі властивості твердого тіла, однак їх не слід змішувати з системами з твердим дисперсійним середовищем. Останні також характеризуються нездатністю частинок переміщуватися відносно одна одної, однак причина тут принципово інша, а саме – велика в'язкість дисперсійного середовища.

Наведена в даному розділі класифікація може бути використана не тільки для колоїдних систем, а й для розчинів високомолекулярних сполук.

Контрольні запитання до теми 1

1. Що вивчає колоїдна хімія і які ознаки її об'єктів?
2. Які системи називаються дисперсними? Що називають дисперсною фазою, дисперсійним середовищем?
3. Назвіть основні характеристики дисперсних систем.
4. Яким параметром характеризується дисперсність?
5. Балансом яких сил забезпечується стійкість (або нестійкість) колоїдної системи?
6. Назвіть основні види класифікації дисперсних систем.
7. На які системи класифікують дисперсні системи за розмірами?
8. Класифікуйте дисперсні системи за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища.
9. Як розрізняють системи за характером взаємодії дисперсної фази і дисперсійного середовища?
10. Які системи називають вільно дисперсними, зв'язанодисперсними?

ТЕМА 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

Оскільки золі за розмірами частинок дисперсної фази займають проміжне положення між істинними розчинами і суспензіями, то їх можна отримати двома різними методами:

- з'єднанням окремих молекул та іонів розчиненої речовини в агрегати,
- диспергуванням досить великих за розмірами частинок.

Тобто принципово можливі два способи синтезу колоїдних систем – *конденсаційні* і *диспергаційні*. Крім цих двох принципово різних підходів, слід виділити *метод пептизації*. Він полягає в тому, що в колоїдний розчин переводять осади, первинні частинки яких уже мають колоїдні розміри.

У деяких випадках колоїдні системи можуть утворюватися шляхом *довільного диспергування* дисперсної фази в дисперсійному середовищі.

Незалежно від методу отримання колоїдних систем, ці методи повинні задовольняти двом умовам:

1. Нерозчинність чи слабка розчинність дисперсної фази в дисперсійному середовищі.

2. Наявність у системі спеціальних речовин, здатних стабілізувати у дисперсійному середовищі колоїдні частинки, що утворюються. При застосуванні конденсаційних методів необхідна наявність речовин, здатних сповільнювати (припиняти) ріст частинок. Роль таких речовин можуть виконувати як чужорідні речовини, що вводяться спеціально в систему, так і сполуки, які утворюються при взаємодії речовин дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Розглянемо деякі фізико-хімічні методи синтезу колоїдних систем.

2.1. Конденсаційні методи

У першому наближенні механізм утворення колоїдних систем методом конденсації можна розглядати як процес кристалізації: колоїдні частинки, що утворюються, є дрібними кристаликами. Такий підхід був запропонований у свій час Веймарном, який детально дослідив процес формування ліозолів.

Утворення кристалів – двостадійний процес:

1. Перша стадія – виникнення зародків (центрів кристалізації) у пересиченому розчині. Пересичення може бути викликане хімічною реакцією, при якій утворюється малорозчинна сполука; зниженням якості розчинника (перехід від кращого розчинника до гіршого); охолодженням розчину та іншими причинами;

2. Друга стадія – ріст зародків з утворенням досить великих кристалів.

Розвиваючи ідеї Веймарна, Тамман запропонував розглядати подібний механізм як довільний (спонтанний). Основуючись на понятті *метастабільного стану* пересиченого розчину, Тамман вважав, що в окремих просторових зонах метастабільного розчину завжди є молекули чи іони розчиненої речовини, які можуть довільно (без сторонньої участі чи зовнішнього впливу) формувати певну кристалічну структуру, утворювати дрібні центри здатних до подальшого росту зародків.

Кількісно характеристика цього процесу визначається рівнянням:

$$V_1 = k \cdot \frac{C_n - C_n}{C_n}, \quad (2.1)$$

яке характеризує швидкість V_1 утворення зародків; величина V_1 прямо пропорційна відносному пересиченню.

У рівнянні (2.1) k – коефіцієнт пропорційності;

C_n – концентрація пересиченого розчину;

C_n – концентрація насиченого розчину (як правило, C_n відповідає звичайній розчинності речовини).

Різниця $C_n - C_n$ являє собою надлишок речовини, яка може утворювати кристали, і, отже, є кількісною мірою швидкості виділення речовини з розчину. Величина C_n визначає характер взаємодії

розчиненої речовини з розчином і, таким чином, є кількісною характеристикою опору виділення речовини з розчину. Далі припускають, що чим більша різниця $C_n - C_n$ і менша величина C_n , тим вищою повинна бути швидкість V_1 утворення зародків. Це варто розуміти як збільшення числа центрів кристалізації, що, у свою чергу, визначає зменшення розмірів колоїдних частинок (загальна кількість речовини, здатної виділитися з розчину, перерозподіляється між більш високою кількістю центрів кристалізації).

Подальші дослідження (Гіббс, Фольмер, Кельвін) показали, що ймовірним механізмом утворення зародків (кристалізаційних центрів) є кристалізація розчиненої речовини на вже готових поверхнях розподілу. Такі поверхні є чужорідними дрібними часточками, що випадково потрапили в систему.

На основі такої точки зору зародилася теорія утворення нової дисперсної фази (Гіббс, 1878 р.), що набула розвитку в роботах Фольмера на початку ХХ ст.

Кельвін установив закон, згідно з яким малі частинки будь-якої фази мають більш високу розчинність і більш високий тиск насиченої пари, ніж великі частинки тієї ж фази.

Збільшення дисперсності фази підвищує її розчинність у навколишньому середовищі чи підвищує здатність до виходу з даної фази.

Розчин, який є насиченим для великих кристалів, ще не насичений відносно дрібних кристалів тієї самої речовини. За таких умов довільне утворення досить великих зародків мало ймовірне, а наявність дуже дрібних не може привести до подальшого збільшення їх кількості, оскільки для них розчин ще не насичений. Утворення зародків нової фази може відбутися тільки при дуже високому ступені перенасиченості, коли утворення порівняно великих зародків статистично більш ймовірне.

Утворення частинок можна пояснити з позицій хімічної термодинаміки. Процес утворення мікроколоїдних частинок – це перехід від метастабільної фази у стабільну. Він супроводжується зменшенням вільної енергії і є самодовільним, за винятком стадії утворення зародків. Для реалізації довільного переходу «метастабільна фаза – стабільна фаза» потрібна достатня їх концентрація. У свою чергу, для утворення достатньої кількості зародків необ-

хідно затратити енергію на створення нової поверхні поділу фаз (стабільної і метастабільної). Оскільки перехід від метастабільної фази в стабільну на етапі утворення зародків супроводжується не зменшенням, а збільшенням вільної енергії, *він не може відбуватися самодовільно* доти, доки зародки, що утворюються в системі, не досягнуть *певної величини*.

Інакше відбувається у випадку, коли в системі присутні чужорідні зародки чи штучно вводяться кристалики стабільної фази, отримані поза системою. У цьому випадку утворення нової фази полегшується завдяки наявності в системі міжфазної поверхні, на якій процеси конденсації проходять надто легко.

Підводячи підсумки, можна відзначити обмеженість практичного застосування рівняння (2.1). Воно лише вказує напрям регулювання дисперсності утворення колоїдної системи. Так, наприклад, для підвищення ступеня дисперсності (згідно з рівнянням (2.1)) треба підвищити величину відносного пересичення, тобто збільшити C_n , чи зменшити C_n , або, нарешті, домогтися одночасного збільшення C_n і зниження C_n .

Розглянемо тепер другу стадію утворення колоїдної системи, а саме – ріст зародків кристалізації в результаті відкладення на них речовини з перенасиченого розчину. У різний час було запропоновано багато теорій, які пояснюють перебіг цих процесів – кристалографічна теорія, дифузійні, адсорбційні теорії і низка інших. Характерним для них є те, що поза залежністю від механізму росту кристалів, визначальним фактором є дифузія.

Кількісно швидкість росту кристалів V_2 за дифузійним механізмом можна оцінити рівнянням:

$$V_2 = \frac{D \cdot S}{\delta} \cdot (C_n - C_n), \quad (2.2)$$

де D – коефіцієнт дифузії;

S – площа поверхні кристала;

δ – товщина шару розчину, через який відбувається дифузія (концентрація в шарі товщиною δ росте від C_n на поверхні до C_n в об'ємі перенасиченого розчину).

Це рівняння є першим і надто грубим наближенням опису кінетики росту кристала. Ця модель реалізується на практиці у

вкрай обмежених випадках. Існує досить багато неконтрольованих факторів, що призводять до відхилень від даної моделі кінетики росту кристалів.

Звернемо увагу на такий момент. Зі спільного аналізу рівнянь (2.1) і (2.2) виходить, що при утворенні колоїдної системи швидкість V_1 повинна бути великою, а V_2 досить малою, тому що саме в цьому випадку формуватиметься безліч кристалів, розміри яких відповідають колоїдному стану речовини. Навпаки, якщо швидкість утворення зародків V_1 буде досить малою, а швидкість росту кристалів V_2 – великою, то незначна кількість досить великих зародків служитиме центрами кристалізації, на яких і виділиться вся речовина. Це, врешті-решт, приведе до формування невеликої кількості великих кристалів.

При отриманні колоїдних систем велику роль відіграє концентрація реагуючих розчинів. Не зупиняючись детально на механізмах утворення колоїдних систем, відзначимо, що при малих концентраціях утворюються золі, при середніх – опади і при дуже 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.

Нарешті відзначимо, що в існуючих теоріях виникнення колоїдних систем за конденсаційним механізмом основна увага приділяється утворенню досить малих частинок як умові, що забезпечує колоїдній системі седиментаційну стійкість. Однак для тривалого і стійкого існування колоїдної системи цього недостатньо: системі необхідно надати агрегатну стійкість, про яку говорилося вище. З позицій загального підходу до питання агрегатної стійкості колоїдних систем (незалежно від поглядів на причини агрегатної стійкості) слід передбачити адсорбцію стабілізатора на поверхні частинок, що формуються в системі. Присутність стабі-

лізатора 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. Деякі питання стабілізації розглядаються у розділах колоїдної хімії (утворення і будова міцел, стійкість і коагуляція колоїдних систем).

2.2. Диспергаційні методи

Суть цього методу отримання колоїдних систем полягає у здрібнюванні твердих чи рідких тіл для створення максимально можливої питомої міжфазної поверхні. Процес диспергування здійснюється в даному дисперсійному середовищі – в результаті формується необхідна дисперсна система.

Процес диспергування, на відміну від конденсаційного, не довільний. Він потребує витрати зовнішньої роботи, яка йде на подолання міжмолекулярних сил при дробленні речовини. Загальною енергетичною закономірністю його є прямо пропорційна залежність між величиною поверхні дисперсної фази і роботою, яка необхідна для утворення цієї поверхні. При цьому енергія, яка витрачається на диспергування одиниці об'єму, пропорційна питомій поверхні, тобто дисперсності продукту диспергування.

Характеристикою процесу диспергування є *питома робота диспергування*, яка кількісно характеризує здатність даного тіла диспергуватися в даному середовищі під механічною дією. Вона також може служити мірою сил міжмолекулярного зчеплення у тілі. Визначення питомої роботи диспергування має вигляд:

$$A_0 = \frac{A}{\Delta S}, \quad (2.3)$$

де A – вся витрачена робота;

ΔS – знову утворена поверхня.

За розмірністю A_0 збігається з питомою вільною поверхневою енергією на межі розподілу фаз чи з поверхневою енергією тіла, яке диспергується. Однак, у процесі диспергування вся ви-

трачена робота йде як на процес диспергування, так і частково на дисипацію енергії. Інакше кажучи,

$$A = \sigma \cdot \Delta S + q, \quad (2.4)$$

де $\sigma \Delta S$ – робота, яка перетворюється у вільну поверхневу енергію;

q – робота пружних деформацій.

Слід зазначити, що навіть марна частина роботи q також обумовлена силами міжмолекулярної взаємодії, що діють у тілі, яке диспергується. Тому величина A_0 практично пропорційна на поверхневій енергії тіла, яке диспергується, тобто:

$$A_0 = \frac{A}{\Delta S} = K \cdot \sigma. \quad (2.5)$$

Параметр K характеризує необоротність процесу диспергування.

Детальне вивчення механізму диспергування (роботи Веймарна, Іоффе, Ребіндера) дозволило побудувати досить точну модель цього процесу. Так, Іоффе показав, що руйнування макрооб'єктів відбувається за механізмом утворення мікротріщин у твердих тілах. У роботах Ребіндера показано, що диспергування за механізмом утворення мікротріщин істотно полегшується при адсорбції на поверхні частинок і мікротріщин речовин із середовища, в якому відбувається диспергування. Цей ефект одержав назву *адсорбційного зниження міцності*, а речовини, що підвищують ефективність диспергування (іони електролітів, молекули поверхнево-активних речовин та ін.) – *знижувачами міцності*.

Диспергаційні методи отримання колоїдних систем значно поступаються конденсаційним методам з точки зору дисперсності одержуваних систем. Способом диспергування, навіть за наявності стабілізатора, рідко вдається одержати системи, в яких розміри частинок були б менші 1 мкм. Проте ці методи досить широко використовуються як найбільш прості і доступні з точки зору конструктивного вирішення процесу.

2.3. Метод пептизації

Суть методу полягає в тому, що в колоїдний розчин переходить осад, який утворився при коагуляції. Такий перехід здійснюють або шляхом промивання осаду, або використання спеціальних речовин – *пептизаторів*. Своєю назвою – пептизація – цей процес зобов'язаний зовнішній подібності з процесом розчинення білків під дією *пепсину*.

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. Слід зазначити, що 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.

Найбільш характерною закономірністю процесу пептизації є залежність розчиненого осаду B від кількості осаду A , взятого для пептизації (рис. 2а), та кількості (концентрації) C_n пептизатора (рис. 2б). Закономірність, яку зображено на рис. 2а, називають *правилом осаду* (Оствальд, Буцаг). Це правило впливає з того, що для пептизації однієї частинки осаду потрібна деяка мінімальна кількість пептизатора. Якщо осаду мало, а пептизатора багато, осад легко переходить у золь. В міру добавляння осаду кількість пептизатора, що приходить на одну частинку, буде знижуватися, тому інтенсивність колоїдного розчинення зменшується (вихід лівої частини кривої на максимум). При подальшому збільшенні кількості пептизованого осаду він не тільки припинить розчинятися, але навіть відбудеться випадання в осад уже розчиненої речовини (права частина кривої після максимуму). Це зумовлено тим, що внаслідок перерозподілу пептизатора між колоїдними частинками його вже не вистачатиме для підтримання стійкого стану колоїдного розчину.

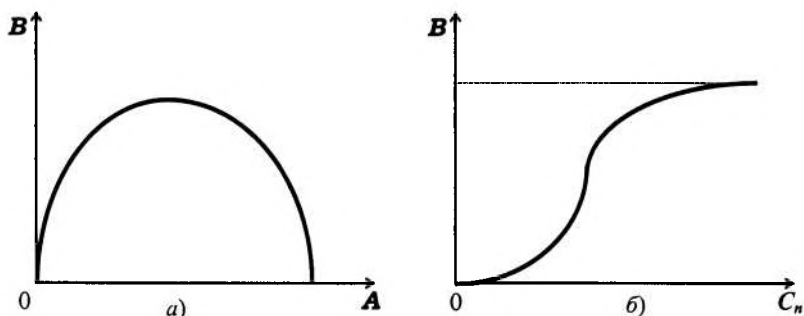


Рис. 2. Залежність кількості розчиненого осаду (B) від кількості осаду (A), взятого для пептизації ($C_n = \text{const}$ (а)), і від концентрації C_n пептизатора ($A = \text{const}$ (б))

Рис. 2а ілюструє ще одну характерну рису процесу пептизації, а саме – принципову відміну процесу пептизації від звичайного розчинення. Для звичайного розчинення характерним є те, що

після досягнення стану насичення кількість розчиненої речовини не залежить від кількості речовини, взятої для розчинення. Для процесу пептизації характерна екстремальна залежність. Це пояснюється тим, що для колоїдного розчинення потрібний пептизатор, а для звичайного третій компонент не потрібний.

2.4. Довільне диспергування

Експерименти показують, що в деяких системах тверде тіло або рідина довільно диспергуються в рідкому середовищі з утворенням двофазної термодинамічно стійкої колоїдної чи мікрогетерогенної системи. Ці системи одержали назву *ліофільних колоїдних систем (ЛКС)*. Не слід плутати їх з ліофільними системами, які є істинними розчинами високомолекулярних сполук. Для ЛКС досить характерна взаємодія між речовиною дисперсної фази і дисперсійним середовищем.

Умова довільного диспергування (за Ребіндером) математично записується нерівністю, яка є співвідношенням між величиною міжфазного поверхневого натягу і середньою кінетичною енергією поступального руху молекул:

$$\sigma \leq \gamma \cdot \frac{kT}{a^2}, \quad (2.6)$$

де γ – безрозмірний множник ($\gamma \approx 30$);

T – абсолютна температура;

a – середній розмір частинок, що беруть участь у броунівському (тепловому) русі ($a \approx 10^{-8}$ м).

Розрахунки показують, що для довільного диспергування при звичайній температурі (близько 300 К) величина поверхневого натягу повинна бути не вище 10^{-4} Дж/м². Ця умова і реалізується в тих випадках, коли поверхня дисперсної фази ліофільна або коли в системі присутня достатня кількість поверхнево-активних речовин (ПАР).

Дисперсність двофазних колоїдних і мікрогетерогенних систем визначається молекулярною природою обох фаз і температурою. З цієї точки зору подібні системи не можуть мати довільну дисперсію: як конденсаційні, так і диспергаційні методи повинні

приводити до формування систем з однаковим ступенем подрібненості.

Прикладом вільного диспергування рідин у воді є суміш вуглеводнів з поверхнево-активними речовинами, які у промисловості одержали назву *емульсолів*.

2.5. Очищення колоїдних систем

При одержанні колоїдних систем зазначеними вище методами в продуктах виявляються низькомолекулярні фракції. Хоча причини їх появи різні, сам факт їх наявності впливає на властивості колоїдних систем. Зокрема, присутність електролітів викликає дестабілізуючу дію на колоїдні системи. Тому для підвищення якості, стійкості і забезпечення функціональних характеристик колоїдні системи піддають очищенню. Основні методи очищення – діаліз, електродіаліз і ультрафільтрація. Розглянемо коротко характеристики цих методів очищення.

Діаліз. Суть методу полягає в тому, що розчинені низькомолекулярні кристалічні речовини можуть бути відділені від основної колоїдної складової системи за допомогою напівпроникної перегородки (мембрани). Низькомолекулярні фракції проходять крізь мембрану, а колоїдні частинки не можуть проникати через неї і залишаються у вигляді очищеного розчину.

Найпростіший діалізатор конструктивно являє собою мішечок з напівпроникного матеріалу, всередину якого заливається рідина, що діалізується, а сам мішечок опускається у воду. Найчастіше напівпроникні мембрани виготовляють з колодію, оскільки з нього технологічно можна одержати мембрани з порами будь-якого розміру.

Цей метод відрізняється простотою і доступністю, але має деякі недоліки. Так, тривалий діаліз призводить не тільки до усунування низькомолекулярних фракцій, але і стабілізатора. Це, у свою чергу, призводить до дестабілізації колоїдної системи і її коагуляції.

Електродіаліз. Цей метод є модифікацією звичайного діалізу і заснований на тому, що низькомолекулярні фракції є, як

правило, електролітами і процес діалізу може бути істотно прискорений за допомогою зовнішнього електричного поля. Найпростіша схема електродіалізатора наведена на рис. 3 (уперше такий діалізатор був застосований Паулі). Електродіалізатор являє собою три скляні камери, розділені напівпроникними мембранами. У центральній частині розміщується колоїдна система з домішками, у крайніх – електроди і система циркуляції води.

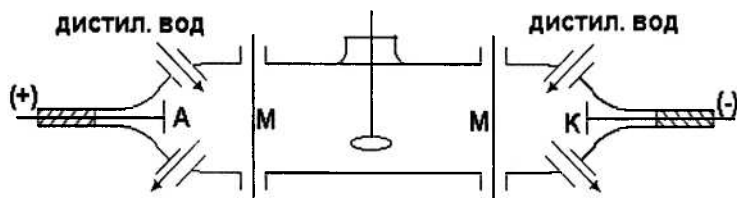


Рис. 3. Принципова схема електродіалізатора

Слід зазначити, що електродіаліз є ефективним як завершальна стадія звичайного діалізу, коли швидкість дифузії домішок стає незначною внаслідок малого градієнта їхніх концентрацій по обидва боки мембрани. Це дозволяє застосовувати електростатичне поле великої напруженості, без сильного перегрівання основної маси золю.

Ефективність процесу електродіалізу може бути істотно підвищена завдяки застосуванню так званих *електрохімічно-активних мембран*. Вони являють собою мембрани, попередньо оброблені таким чином, що мають стійкий позитивний чи негативний заряд. Розміщуючи негативно заряджену мембрану в катодній зоні електродіалізатора, а позитивну – в анодній, можна досягти істотного збільшення кількості перенесення відповідних іонів. У граничному випадку діафрагми з відповідними зарядами можуть бути проникними тільки для одного виду частинок (катіонів чи аніонів). Такі діафрагми називаються *ідеальними електрохімічно-активними*. Різниця між кількістю перенесень при використанні таких діафрагм доходить до одиниці, а вихід за струмом досягає 100 %.

Практичне застосування методу електродіалізу не обмежується лабораторними дослідженнями. Наприклад, електродіаліз застосовується 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 втрати цінної лактози.

Ультрафільтрація. Цей метод очищення колоїдних систем також є різновидом діалізу. Суть його полягає в проведенні процесу діалізу під тиском. Точніше, ультрафільтрація не є методом очищення золів. Вона є методом підвищення концентрації дисперсної фази. Склад дисперсійного середовища залишається при цьому практично незмінним.

Якщо після ультрафільтрації отриманий золь розбавити чистим розчинником до попереднього вмісту дисперсної фази, то система міститиме менше низькомолекулярних речовин, але одночасно й менше стабілізуючих компонентів.

Якщо використовувати ультрафільтри різної пористості, то можна застосувати метод ультрафільтрації для поділу колоїдних систем на більш монодисперсні фракції. Одночасно підвищується можливість визначення дисперсності цих фракцій.

Конструктивно метод ультрафільтрації реалізується різними способами; конкретні приклади наведено в спеціальній літературі.

Контрольні запитання до теми 2

1. Якими методами одержують колоїдні системи?
2. Назвіть основні умови, яким повинні задовольняти всі методи отримання дисперсних систем.
3. На яких принципах ґрунтуються конденсаційні методи одержання колоїдних систем? Наведіть приклади.
4. У чому полягає зміст диспергаційних методів одержання колоїдних систем? Наведіть приклади.
5. Сутність фізико-хімічного диспергування (пептизації).
6. Які є способи пептизації? Наведіть приклади.
7. Що називають довільним диспергуванням? Назвіть умови довільного диспергування.
8. Для чого необхідне очищення колоїдних систем?
9. Що називають діалізом і електродіалізом? На яких явищах засновані ці методи?
10. Що називають ультрафільтрацією?

ТЕМА 3. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА ТА АДСОРБЦІЙНІ РІВНОВАГИ

3.1. Поверхневий натяг

Стійкість колоїдних систем тісно пов'язана з явищем адсорбції з розчинів на твердих поверхнях. У свою чергу, адсорбція пов'язана з поняттями поверхневої енергії, поверхневого натягу, термодинамікою поверхневого шару. Для розкриття цих понять розглянемо деякі визначення.

Адсорбція – підвищення концентрації розчиненої речовини (газ, рідина) на поверхні розділення фаз – на поверхні твердого тіла або рідини.

Речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція, називається *адсорбентом*; речовина, що адсорбується на поверхні адсорбенту, називається *адсорбатом*.

Як фізичне явище, адсорбція належить до поверхневих явищ. Основні характеристики поверхневих явищ можна оцінити з позицій хімічної термодинаміки. Використовуючи об'єднаний закон термодинаміки у запису для внутрішньої енергії dU (за аналогією з формулою (1.7))

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \sigma \cdot dS_{1,2} + \sum \mu_i \cdot dn_i + \varphi \cdot dq, \quad (3.1)$$

який характеризує перетворення внутрішньої енергії системи в інші види енергії, неважко одержати очевидне співвідношення:

$$dU = \sigma \cdot dS_{1,2} \quad (S, V, n_i, q = \text{const}). \quad (3.2)$$

Враховуючи відомі поняття H, G, U, F і зв'язок між ними (розділ «Фізична хімія»), одержуємо:

$$\sigma = \left(\frac{dU}{dS_{1,2}} \right)_{S, V, n, q} = \left(\frac{dH}{dS_{1,2}} \right)_{S, p, n, q} = \left(\frac{dG}{dS_{1,2}} \right)_{T, p, n, q} = \left(\frac{dF}{dS_{1,2}} \right)_{T, V, n, q}. \quad (3.3)$$

Із виразів (3.2) і (3.3) виходить одне з визначень поняття поверхневого натягу:

Поверхневий натяг – це фізична величина, яка чисельно дорівнює похідній внутрішньої енергії по площі поверхні розділення фаз при постійних ентропії, об'ємі, кількості молів і заряді.

Із рівняння (3.3) маємо висновок: зміна енергії Гіббса на поверхні $S_{1,2}$ розділення фаз визначається як $\Delta G = \sigma \cdot S_{1,2}$, а енергія Гіббса, що припадає на одиницю площі поверхні розділення фаз – як $\Delta G^S = \sigma$.

Звідси маємо:

Поверхневий натяг – це питома енергія Гіббса.

З точки зору структури поверхневого шару адсорбенту і сил міжмолекулярної взаємодії на межі розділення фаз, фізичний зміст поверхневого натягу можна спрощено представити так: поверхневий натяг виникає внаслідок некомпенсування двох сил на межі розділення фаз і в об'ємному шарі. Якщо фази, які знаходяться у контакті, мають різні за значенням сили міжмолекулярної взаємодії (а з точки зору адсорбції це завжди має місце), то рівнодіюча міжмолекулярних сил спрямована по нормалі до поверхні розділення в середину тієї фази, міжмолекулярна взаємодія якої більша.

Поверхневий натяг можна розглядати з двох точок зору – енергетичної та силової. Енергетичний аспект: поверхневий натяг є перенесення молекули з об'єму даної фази на її поверхню, іншими словами, поверхневий натяг – це робота, яку необхідно затратити на розрив міжмолекулярних зв'язків, на одиниці площі поверхні ($[\sigma] = \text{Дж/м}^2$). Силовий аспект поверхневого натягу визначається силою, яка діє на одиницю довжини довільного замкнутого контура на поверхні рідини або твердого тіла і спрямована по дотичній до цього контура ($[\sigma] = \text{Н/м}$).

З позицій хімічної термодинаміки поверхневі явища можуть бути проілюстровані співвідношенням:

$$\Delta U_S = \Delta G_S + T \cdot \Delta S_S, \quad (3.4)$$

де ΔU_S – зміна внутрішньої енергії поверхневого шару в перерахунку на одиницю площі поверхні.

Зміна ентропії одиниці площі поверхні визначається співвідношенням:

$$\Delta S_s = \frac{q_s}{T}, \quad (3.5)$$

де q – теплота утворення одиниці площі поверхні.

Враховуючи, що $\Delta G_s = \sigma$ (при $S_{1,2} = 1$), з рівняння (3.4) можна одержати вираз:

$$\Delta U_s = \sigma + T \cdot \Delta S_s = \sigma + q_s. \quad (3.6)$$

Таким чином, повна поверхнева енергія складається з поверхневого натягу і теплоти утворення одиниці площі поверхні. При цьому величина q_s для кожної окремо взятої речовини є величиною додатною, оскільки при утворенні поверхні теплота поглинається.

Використовуючи фундаментальні співвідношення термодинаміки, маємо:

$$dG_s = -S \cdot dT; \quad \frac{dG_s}{dT} = -S = -\frac{q_s}{T}; \quad q_s = -T \cdot \left(\frac{dG_s}{dT}\right) \quad (3.7)$$

Підставляючи (3.7) у (3.6), одержуємо рівняння:

$$\Delta U_s = \sigma - T \cdot \left(\frac{dG_s}{dT}\right), \quad (3.8)$$

яке є відомим рівнянням Гіббса-Гельмгольца. Воно зв'язує повну поверхневу енергію з енергією Гіббса (поверхневим натягом). Очевидно, що для визначення ΔU_s необхідно знати температурну залежність $\sigma = f(T)$. Величину $dG_s/dT = d\sigma/dT$ визначають за тангенсом кута нахилу дотичної до експериментальної залежності $\sigma = f(T)$ при конкретній температурі.

Використовуючи термодинамічне рівняння для енергії Гельмгольца у вигляді

$$\Delta F_s = \Delta U_s - T \cdot \Delta S_s$$

і враховуючи зазначене вище, можна одержати співвідношення

$$\Delta F_s = \Delta U_s + T \cdot \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_p. \quad (3.9)$$

Зупинимось на практичних методах вивчення поверхневого натягу. Як правило, в їх основі лежить використання статичних методик, що дозволяють вимірювати значення σ в умовах рівноваги. До таких методик відносять метод капілярного підняття,

метод максимального тиску в бульбашці газу, метод відриву кілця, сталагмометричний метод. Останній використовується при вивченні поверхневих явищ у лабораторному практикумі.

3.2. Основні закономірності адсорбції

Процес адсорбції як поверхнєве явище супроводжується коагуляцією колоїдних розчинів, пептизацією осадів, зміною знаків заряду частинок тощо. Поверхнева енергія ΔG при цьому зменшується. Тому в колоїдній хімії користуються таким визначенням.

Адсорбція – це явище, що має місце в результаті прагнення до самодовільного зменшення поверхневого натягу.

Адсорбція характеризується також довільним розподілом компонентів між поверхневим шаром і об'ємною фазою.

Розрізняють два види адсорбції: *фізичну* і *хімічну*.

Фізична адсорбція зумовлена силами Ван-дер-Ваальса (див. курс фізики, розділ «Реальні гази»). Фізична адсорбція – завжди оборотний процес. З підвищенням температури кількість фізично адсорбованої речовини знижується.

Хімічна адсорбція по своїй суті є хімічною взаємодією адсорбату й адсорбенту; вона є необоротною. З підвищенням температури ймовірність хімічної взаємодії зростає й адсорбція (хемосорбція) також зростає.

Кількісним показником адсорбції є кількість адсорбованої речовини. Як правило, визначення величини цього параметра викликає певні труднощі. Прийнято кількість адсорбованої речовини характеризувати надлишком (у молях) адсорбованої, віднесеним до одиниці поверхні Γ ($[\Gamma] = \text{моль/м}^2$), або надлишком адсорбованої речовини, віднесеним до 1 кг адсорбенту Γ' ($[\Gamma'] = \text{моль/кг}$).

Адсорбцію (Γ чи Γ') прийнято характеризувати такими залежностями:

а) залежністю $\Gamma = f(T)$ при $p = \text{const}$ чи $C = \text{const}$. Криві при $p = \text{const}$ називають *ізобарами*, а при $C = \text{const}$ – *ізонікнами*.

б) залежностями рівноважного тиску p (концентрації C) від температури при постійних значеннях Γ ($\Gamma = \text{const}$). Криві $p = f(T)$ або $C = f(T)$ називаються *ізостерами*;

с) залежністю кількості адсорбованої речовини Γ від рівноважного тиску p чи концентрації C при постійній температурі T . Залежності $\Gamma = f(p)$ і $\Gamma = f(C)$ при $T = \text{const}$ одержали назву *ізотерм адсорбції*.

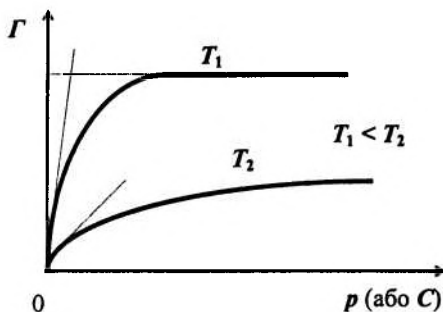


Рис. 4. Типові ізотерми адсорбції при різних температурах: $T_1 < T_2$

У рамках цього курсу розглянемо лише ізотерми адсорбції, які становлять найбільший інтерес у практичній діяльності. Схематично типові ізотерми наведені на рис. 4: вони мають дві лінійних ділянки й одну криволінійну. Горизонтальна лінійна ділянка відповідає умові повного завершення формування мономолекулярного шару адсорбату на поверхні адсорбента. Це відповідає найбільш щільному упакуванню молекул адсорбату.

3.3. Адсорбційне рівняння Гіббса і його аналіз

У процесі адсорбції і встановлення рівноваги фіксується зміна значення поверхневого натягу σ на межі розділення фаз з одночасним формуванням рівноважного значення адсорбції розчиненої речовини Γ_i . Зв'язок між σ і Γ_i визначається рівнянням Гіббса в загальній формі:

$$-d\sigma = \sum_{i=1}^j \Gamma_i \cdot d\mu_i, \quad (3.10)$$

де Γ_i – ступінь надлишкового вмісту компонента в поверхневому шарі (ступінь адсорбції);

μ_i – хімічний потенціал компонента.

Якщо концентрація адсорбату в бінарному розчині досить мала, то розрахунок Γ проводять за наближеним рівнянням Гіббса у вигляді:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (3.11)$$

де C – рівноважна концентрація розчиненої речовини в об'ємі розчину, моль/м³.

Рівняння Гіббса (3.10) описує процес адсорбції на межі розділення фаз «розчин – газ».

Параметр $(-d\sigma/dC) = g$ називається *поверхневою активністю* і характеризує здатність розчиненої речовини змінювати поверхневий натяг. Фізичний зміст поверхневої активності:

Поверхнева активність g – це величина, яка чисельно дорівнює силі, що утримує на поверхні речовину і віднесена до одиниці адсорбції Γ .

Залежно від знака поверхневої активності g розчинені речовини поділяються на *поверхнево-активні* (ПАР), *поверхнево-інактивні* (ПІР) і *поверхнево-неактивні* (ПНР). Цей розподіл впливає з аналізу рівняння (3.11):

1. Якщо зі збільшенням концентрації речовини поверхневий натяг зменшується, то адсорбція вважається додатною, а речовини відносяться до категорії ПАР:

$$d\sigma/dC < 0; \Gamma > 0; g > 0.$$

До поверхнево-активних речовин відносяться водні розчини більшості органічних розчинних у воді сполук: кислоти і їх солі, спирти, ефіри, аміни, амінокислоти, білки та ін.

2. Якщо зі збільшенням концентрації речовини поверхневий натяг зростає, то адсорбція вважається від'ємною, а речовини відносяться до категорії ПІР:

$$d\sigma/dC > 0; \Gamma < 0; g < 0.$$

До поверхнево-інертивних речовин відносяться майже всі водні розчини електролітів: кислот, лугів, солей, тобто речовин, які дисоціюють на іони і мають більш високу полярність, ніж вода.

3. Якщо зі зміною концентрації фіксуються нульові значення адсорбції та поверхневої активності ($\Gamma = 0$, $g = 0$), а також виконується умова $d\sigma/dC = 0$, то такі речовини відносяться до категорії ПНР.

3.4. Ізотерми поверхневого натягу

Співставлення характеру залежності поверхневого натягу від концентрації для різних категорій речовин наочно ілюструється ізотермами поверхневого натягу $\sigma = f(C)$ при $T = \text{const}$ (рис. 5).

Величина σ_p на осі ординат відповідає значенню поверхневого натягу чистого розчинника.

Хід кривої для ПІР можна пояснити тим, що речовини, які мають гарну розчинність і високі значення поверхневого натягу, добре поглинаються розчином.

Для ізотерм ПНР характерна лінійна залежність поверхневого натягу від концентрації, причому графік $\sigma = f(C)$ паралельний осі абсцис.

Найбільший інтерес у практичній діяльності, зокрема у багатьох технологічних процесах харчових виробництв, мають поверхнево-активні речовини – ПАР. Тому надалі ми будемо приділяти цим речовинам і їхнім властивостям особливу увагу.

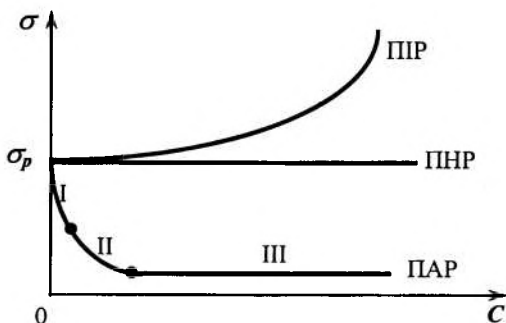


Рис. 5. Ізотерми поверхневого натягу

Залежність $\sigma = f(C)$ можна умовно поділити на три ділянки:

I – різке зниження σ по прямій: ділянка відповідає незначним концентраціям ПАР, поверхня розчину практично вільна, і всі молекули ПАР переходять у поверхневий шар.

II – повільне зниження σ по кривій, що близька до експоненти: ділянка характерна для середнього діапазону концентрацій, характеризується неповним заповненням поверхневого шару молекулами ПАР.

III – стабільні значення σ з ростом концентрації; ділянка характерна для високих значень концентрації і відповідає стану повного заповнення поверхневого шару молекулами ПАР. При цьому утворюється як мінімум мономолекулярний шар, і подальша адсорбція не спостерігається.

Поверхнево-активні речовини складаються з *дифільних молекул* (уперше цей термін ввів Ленгмюр), кожна з яких у свою чергу складається з двох частин – полярної і неполярної. Оскільки, як було зазначено вище, ПАР – це в основному органічні сполуки, то полярна складова (наприклад, $-\text{COONa}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_3\text{OH}$) має досить потужне молекулярно-силове поле, в той час як у основного вуглеводного радикала (неполярна складова) це поле досить слабке. Для таких речовин спочатку Дюкло, а потім Траубе експериментально встановили закономірність зміни властивостей ПАР від кількості метиленових груп у радикалі, а також від природи і вмісту полярних груп. Згодом у науковій літературі ця закономірність одержала назву *правила Дюкло–Траубе*:

Поверхнева активність g у гомологічному ряду жирних кислот, спиртів, амінів та ін. на межі «розчин – повітря» зростає в 3,2 рази зі збільшенням вуглеводного ланцюга на кожну CH_2 -групу:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \text{const} = 3,2 ,$$

де n – число метиленових груп CH_2 у вуглеводному радикалі.

Графічно це правило ілюструється рис. 6. Правило Дюкло-Траубе відноситься до полярних розчинників; криві на рис. 6 показують, що чим довший вуглеводний радикал (неполярна частина ПАР), тим більше молекул ПАР переходить до поверхні і тим сильніше знижується поверхневий натяг.

Ще одне формулювання правила Дюкло-Траубе було введено при вивченні властивостей граничних жирних кислот.

Зростання в арифметичній прогресії довжини вуглеводного ланцюга жирної кислоти супроводжується збільшенням поверхневої активності в геометричній прогресії.

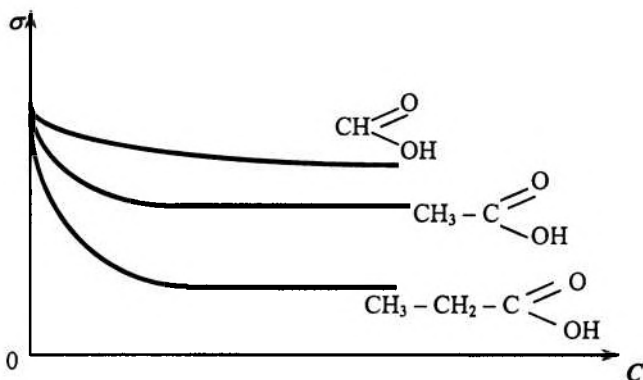


Рис. 6. Схематична ілюстрація правила Дюкло-Траубе

У наведених вище формулюваннях правило Дюкло-Траубе виконується при температурах близько 291-295 К. При більш високих температурах відношення g_{n+1} / g_n зменшується, наближаючись до 1. Це свідчить про зростання ефекту адсорбції ПАР, зниження поверхневої активності і згладжування розходжень між поверхневою активністю гомологів.

Відзначимо також, що правило Дюкло-Траубе виконується тільки для водяних розчинів ПАР. Якщо ж розчинник неполярний, то правило Дюкло-Траубе стає протилежним: зі збільшенням довжини вуглеводного ланцюга розчинність ПАР у неполярних розчинниках зростає і речовина прагне перейти з поверхневого шару в об'єм

розчину. В результаті відбувається зниження поверхневої активності зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга.

3.5. Ізотерми адсорбції

Знання поверхневих явищ на міжфазних границях дозволяє оцінити кількісно безпосередньо адсорбцію. Як правило, цю оцінку здійснюють двома способами: кількістю речовини, адсорбованої на одиниці поверхні адсорбенту (A і Γ):

$$A = \frac{C_s \cdot V_s}{S} = C_s \cdot h; \quad [A] = \text{моль/м}^2,$$

$$\Gamma = \frac{V_s \cdot (C_s - C_v)}{S}; \quad [\Gamma] = \text{моль/м}^2,$$

а також кількістю адсорбованої речовини, віднесеної до одиниці маси адсорбента (A' і Γ'):

$$A' = \frac{C_s \cdot V_s}{m}; \quad [A'] = \text{моль/кг},$$

$$\Gamma' = \frac{V \cdot (C_0 - C_v)}{m}; \quad [\Gamma'] = \text{моль/кг}.$$

У наведених виразах:

C_s – молярна концентрація адсорбату в поверхневому шарі об'ємом V_s і товщиною h ;

S – площа міжфазної поверхні;

m – маса адсорбента;

C_v і C_0 – рівноважна і вихідна концентрації адсорбату в об'ємі відповідно;

V – об'єм розчину, в який введено адсорбент.

Як бачимо, якщо $C_s \gg C_v$, то $A = \Gamma$ ($A' = \Gamma'$).

Залежності $\Gamma = f_1(C)$, $\Gamma' = f_2(C)$, $A = f_3(C)$ і $A' = f_4(C)$ при постійній температурі називають *ізотермами адсорбції*. Прямими вимірами одержати ці функціональні залежності досить важко. Тому на практиці для побудови ізотерм адсорбції використовують ізотерми поверхневого натягу, які, як було відзначено вище, досить просто одержати дослідним шляхом. Метод побудови ізо-

терм адсорбції з використанням ізотерм поверхневого натягу ілюструє рис. 7.

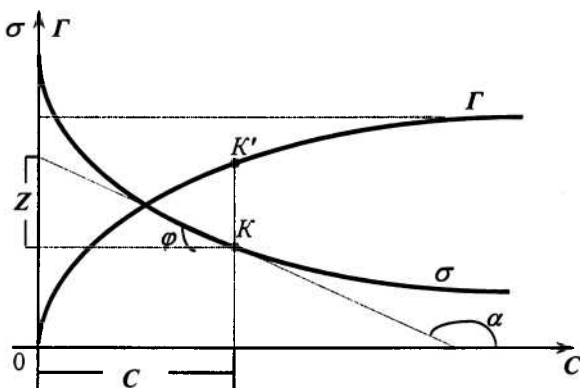


Рис. 7. Кількісний метод визначення адсорбції

У довільній точці K на кривій $\sigma = f(C)$ будують дотичну до графіка функції, визначають $\operatorname{tg} \alpha = -g$; потім знаходять проекції точки K на координатних осях, фіксують відрізок Z . Враховуючи, що $\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \varphi$, а $\frac{Z}{C} = -\frac{d\sigma}{dC}$ і використовуючи рівняння Гіббса (3.11), остаточно одержують:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \frac{Z}{RT}. \quad (3.12)$$

Такий розрахунок проводять для декількох точок на ізотермах поверхневого натягу і будують ізотерму адсорбції.

Враховуючи викладене вище, рис. 5 можна привести до вигляду, зображеного на рис. 8:

Аналізуючи залежності, наведені на рис. 8, можна відзначити такий взаємозв'язок кількісних показників залежності $\Gamma = f(C)$ і механізму адсорбції:

1. Характер залежності $\Gamma = f(C)$ для ПІР (похідна $d\Gamma/dC < 0$) свідчить про те, що концентрація речовин в об'ємі вища, ніж у поверхневому шарі. При збільшенні концентрації розчиненої речовини її вміст у поверхневому шарі зростає повільніше, ніж в об'ємі. В результаті із зростанням концентрації ПІР зростає від'ємна величина адсорбції Гіббса.

2. Для ПНР характерною є лінійна залежність $\Gamma = f(C)$, причому похідна $d\Gamma/dC = 0$. Це свідчить про відсутність адсорбції.

3. Для ПАР характер залежності $\Gamma = f(C)$ в зоні малих і середніх концентрацій визначається умовою $d\Gamma/dC > 0$, що свідчить про збільшення адсорбції із зростанням концентрації ПАР.

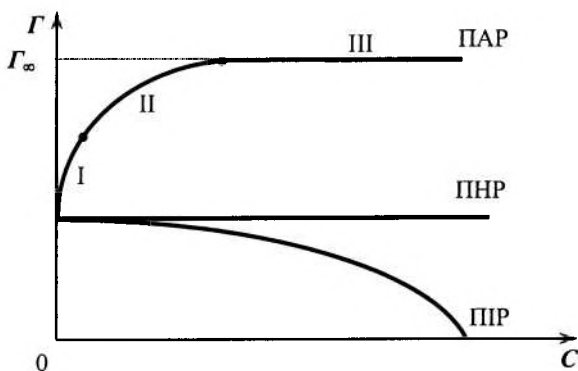


Рис. 8. Ізотерми адсорбції для різних категорій поверхнево-активних речовин

Ізотерму адсорбції можна умовно розбити на три ділянки:

I – в зоні малих концентрацій всі молекули розчиненої речовини переходять у поверхневий шар; із збільшенням їх кількості в поверхневому шарі збільшується адсорбція;

II – в зоні середніх концентрацій кількість молекул ПАР в поверхневому шарі продовжує зростати, однак значно повільніше, ніж у зоні малих концентрацій; характер залежності $\Gamma = f(C)$ близький до параболічного закону, міжфазна границя характеризується неповним заповненням;

III – в зоні високих концентрацій ПАР відзначається повне заповнення поверхневого шару молекулами, фіксується максимальна адсорбція, при цьому $\left. \frac{d\Gamma}{dC} \right|_{\Gamma=\Gamma_{\infty}} = 0$.

З підвищенням температури величина рівноважної адсорбції зменшується: графіки ізотерм адсорбції для більш високих температур лежать нижче, ніж для більш низьких температур (рис. 9).

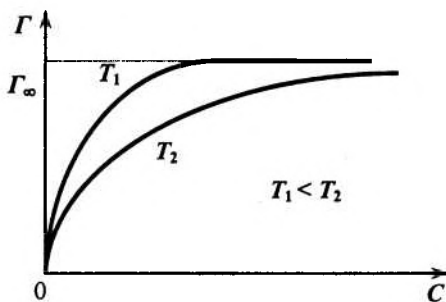


Рис. 9. Концентраційні залежності адсорбції при різних температурах: $T_1 < T_2$

Певні співвідношення фіксуються між ізотермами адсорбції гомологічного ряду ПАР (рис. 10). За аналогією з ізотермами поверхневого натягу (рис. 6) характер залежності $\Gamma = f(C)$ визначається довжиною вуглеводневого радикала. Зі збільшенням його довжини адсорбція зростає: ізотерми адсорбції зміщуються вліво по осі абсцис зі збільшенням довжини радикала.

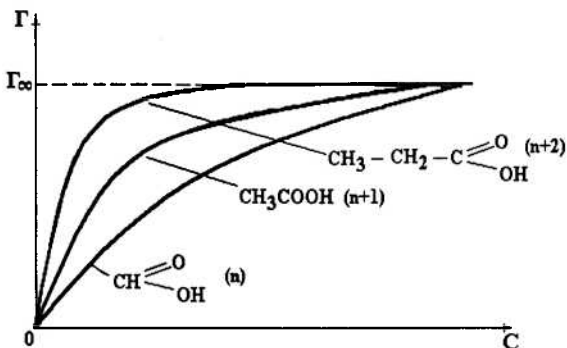


Рис. 10. Ізотерми адсорбції для гомологічного ряду ПАВ (органічні кислоти)

На рис. 8, 9, 10 видно, що зі зростанням концентрації ПАВ значення адсорбції прагнуть до певного значення Γ_{∞} . Гранична адсорбція Γ_{∞} – це граничне число молів речовини, що адсорбується на одиниці площі міжфазної поверхні $\Gamma_{\infty} = \frac{n_i}{S_{1,2}}$.

Особливо це характерно для ізо терм гомологічного ряду ПАВ (рис. 10), які показують незалежність $\Gamma_{\infty} = f(C)$ від довжини вуглеводного радикала. Існування Γ_{∞} (встановлено експериментально Шишковським) дозволило Ленгмюру сформулювати *принцип незалежності поверхневої дії*. Він полягає в тому, що при адсорбції полярна група, яка характеризується великою спорідненістю з полярною фазою, втягується в неї (наприклад, у воду), у той час як неполярний радикал виштовхується в неполярну фазу (рис. 11). Зменшення поверхневої



Рис. 11. Схематичне зображення принципу незалежності поверхневої дії

(вільної) енергії, що відбувається при цьому, обмежує розміри поверхневого шару товщиною в діаметр однієї молекули – відбувається утворення мономолекулярного шару з вертикальною орієнтацією молекул ПАВ. У цьому й полягає *теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра*. Тільки при вертикальній орієнтації змі-

на довжини вуглеводного ланцюга не змінює площі поверхні, яку займає окрема молекула. Щільне «упакування» ПАР в поверхневому шарі (так званий «молекулярний частокіл») визначає ідентичність значень Γ_{∞} для всіх членів гомологічного ряду (рис. 10).

У рамках своєї мономолекулярної теорії адсорбції Ленгмюр запропонував рівняння ізотерми адсорбції, яке зв'язує значення Γ для довільних концентрацій ПАР зі значеннями Γ_{∞} :

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{KC}{1+KC}, \quad (3.13)$$

де K – константа адсорбційної рівноваги, яка дорівнює відношенню констант адсорбції і десорбції; вона характеризує енергію взаємодії адсорбента з адсорбатом: чим сильніше виражена ця взаємодія, тим більше значення K .

Рівняння (3.13) добре описує криві адсорбції, зображені на рис. 10. В зоні малих концентрацій $KC \ll 1$; тоді $\Gamma = K'C$, де $K' = \Gamma_{\infty} \cdot K$. Ця ділянка ізотерми адсорбції описується лінійною залежністю. В зоні високих концентрацій ПАР $KC \gg 1$, $\Gamma = \Gamma_{\infty}$.

У загальному випадку рівняння (3.13) можна привести до вигляду:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C} \quad (3.14)$$

Це рівняння в координатах $1/\Gamma - 1/C$ є рівнянням прямої (рис. 12). Відрізок, який відсікається на осі ординат, визначає величину $1/\Gamma_{\infty}$, а $\text{tg } \varphi$ – значення константи адсорбційної рівноваги.

Знаючи Γ_{∞} , можна розрахувати площу поперечного зрізу S_0 молекули ПАР, а також її довжину, яка дорівнює товщині граничного мономолекулярного шару δ .

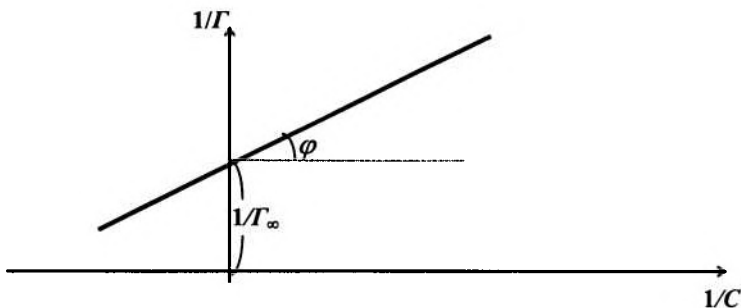


Рис. 12. Рівняння Ленгмюра в лінійній формі

Маємо:

$$S_0 = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_\infty}, \quad (3.15)$$

$$\delta = \frac{M \cdot \Gamma_\infty}{\rho}, \quad (3.16)$$

де N_A – число Авогадро;
 M – молекулярна маса ПАР;
 ρ – густина речовини.

3.6. Енергетичні аспекти процесу адсорбції

З точки зору енергетичних перетворень процес адсорбції є екзотермічним процесом. Вихід молекул ПАР на міжфазну поверхню (йдеться про адсорбційні процеси в системі «розчин – газ») і орієнтація вуглеводневих ланцюгів у бік неполярного середовища проходить довільно, супроводжується зменшенням енергії Гіббса ΔG . Це у свою чергу відповідає роботі адсорбції ε . Величина ε залежить від довжини вуглеводного ланцюга (кількості n ланок CH_2) ПАР й у розрахунку на 1 моль ПАР. Робота адсорбції ε дорівнює:

$$\varepsilon = -\Delta G = \varphi \cdot N_A \cdot n, \quad (3.17)$$

де φ – робота адсорбції, віднесена до однієї CH_2 -групи.

Величина 3,2 (правило Дюкло-Траубе (п. 3.4.)) відповідає відношенню констант адсорбції компонентів, довжина яких відізняється на одну CH_2 -групу:

$$\frac{K_{n+1}}{K_n} = \beta_0 = \exp\left(\frac{\varphi \cdot N_A}{RT}\right). \quad (3.18)$$

З ростом температури величина β_0 зменшується до одиниці внаслідок інтенсифікації десорбційних процесів.

Наведені вище експериментальні залежності $\sigma = f(C)$, $\Gamma = f(C)$ і рівняння Вант-Гоффа у вигляді

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.19)$$

дозволяють визначити основні енергетичні параметри адсорбції: енергію Гіббса, ентальпію й ентропію.

Усі зазначені вище енергетичні параметри зв'язані співвідношенням

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S. \quad (3.20)$$

Енергія Гіббса (точніше – її зміна) може бути розрахована за рівнянням

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (3.21)$$

де K – рівноважна константа десорбції з рівняння (3.13).

У свою чергу, використовуючи вираз (3.19) і беручи до уваги слабку залежність ΔH від температури, після інтегрування одержуємо:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}. \quad (3.22)$$

Останній вираз є рівнянням прямої в координатах $\ln K - 1/T$; кутовий коефіцієнт цієї прямої $\text{tg} \alpha$ визначає відношення $(-\Delta H/R)$:

$$-\frac{\Delta H}{R} = \text{tg} \alpha, \quad (3.23)$$

звідки одержуємо:

$$\Delta H = -R \cdot \text{tg} \alpha. \quad (3.24)$$

Ентропію процесу адсорбції, який підкоряється рівнянню Ленгмюра, легко розрахувати з використанням виразу (3.20), якщо відомі ΔH і ΔG :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{\Delta H + RT \ln K}{T} \quad (3.25)$$

Таким чином, знаючи характер залежностей $\sigma = f(C)$, $K = f(1/T)$ і $\Gamma = f(C)$, можна розрахувати необхідні геометричні й енергетичні характеристики поверхневого шару, охарактеризувати глибину і напрям проходження адсорбційного процесу.

3.7. Адсорбція на поверхні твердих адсорбентів

Рівняння Гіббса (3.11) і Ленгмюра (3.13, 3.14) відображають найбільш загальні закономірності адсорбції і стосуються всіх меж розділення фаз. Найбільший інтерес, з точки зору практики, викликають адсорбційні процеси, які проходять на поверхні твердих адсорбентів. Історично склалося так, що до створення теорії мономолекулярної адсорбції Ленгмюра всі розрахунки адсорбції на твердих поверхнях проводили за емпіричним рівнянням Фрейндліха:

$$A = \beta \cdot p^{1/n} \quad \text{або} \quad \frac{x}{m} = \beta \cdot C^{1/n}, \quad (3.26)$$

де x/m – число молів речовини, адсорбованої з 1 л розчину і віднесеної до одиниці маси адсорбенту;

p – рівноважний тиск газу, який адсорбується;

C – рівноважна концентрація розчиненої речовини після адсорбції;

$1/n$ – показник адсорбції;

β – коефіцієнт адсорбції.

Величини $1/n$ і β – постійні, їх можна визначити шляхом нескладних перетворень рівняння (3.26):

$$\begin{cases} \lg A = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg p \\ \lg \frac{x}{m} = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg C \end{cases} \quad (3.27)$$

У координатах $\lg A - \lg p$ або $\lg(x/m) - \lg C$ рівняння (3.27) являють собою прями лінії. При цьому відрізок, що відсікається

на осі ординат, дорівнює $\lg \beta$, а тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис визначає значення $1/n$.

Слід зазначити, що рівняння Фрейндліха добре описують адсорбційні процеси в зоні середніх значень тиску і концентрацій. При малих значеннях p чи C , а також в зоні їх граничних значень вид залежностей, розрахованих за рівнянням (3.26), не збігається з експериментальними ізотермами адсорбції.

В зоні високих концентрацій для аналітичного опису адсорбційних процесів часто використовується експериментальне рівняння *Шишковського*. Воно відображає зниження поверхневого натягу із зростанням концентрації ПАВ:

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 \cdot B \cdot \ln\left(\frac{C}{A} + 1\right), \quad (3.28)$$

де σ_0 – поверхневий натяг чистого розчинника,
 C – концентрація ПАВ,

B – константа, яка частково залежить від природи ПАВ і дорівнює 0,2 при $T=293$ К,

$1/A$ – питома капілярна константа, характерна для кожного ПАВ.

Перетворення рівняння Шишковського дозволили Ленгмюру встановити деякі характерні риси процесу адсорбції. Так, переходячи до диференціальної форми запису рівняння (3.28), одержуємо:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} &= \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \sigma_0 \cdot B \cdot \ln\left(\frac{C}{A} + 1\right) = \sigma_0 \cdot B \cdot \ln\left(\frac{C + A}{A}\right) = \\ &= \sigma_0 \cdot B \cdot \ln(C + A) - \sigma_0 \cdot B \cdot \ln A \end{aligned}$$

Диференціювання останнього виразу дає наступне:

$$\begin{aligned} -d\sigma &= \sigma_0 \cdot B \cdot d \ln(C + A) = \\ &= \sigma_0 \cdot B \cdot \frac{d(C + A)}{C + A} = \sigma_0 \cdot B \cdot \frac{dC}{C + A}; \end{aligned}$$

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \sigma_0 \cdot B \cdot \frac{1}{C + A}. \quad (3.29)$$

Формула (3.29) – рівняння Шишковського в диференціальній формі. Використовуючи рівняння Гіббса (3.11) і підставляючи в нього рівняння (3.29), одержуємо:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \frac{C}{RT} \cdot \frac{\sigma_0 \cdot B}{A+C} = \frac{B \cdot \sigma_0}{RT} \cdot \frac{\frac{1}{A} \cdot C}{1 + \frac{1}{A} \cdot C}. \quad (3.30)$$

Введемо позначення:

$$\frac{B \cdot \sigma_0}{RT} = K_1; \quad \frac{1}{A} = K_2,$$

остаточно одержуємо:

$$\Gamma = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C}{1 + K_2 \cdot C}. \quad (3.31)$$

Останній вираз являє собою рівняння Ленгмюра у вигляді формули (3.13). Істотним моментом в останньому виразі є те, що константа $1/A$, яка входить у рівняння Шишковського (3.28), дорівнює константі K_1 у рівнянні Ленгмюра. Сама ж величина $1/A$ є *ступенем капілярної активності речовини (питома капілярна константа)*.

Таким чином, рівняння Шишковського є перехідним між рівнянням Гіббса і рівнянням Ленгмюра. Перше відображає чисто термодинамічний аспект адсорбції, друге отримане на підставі молекулярно-кінетичних уявлень про характер процесу адсорбції.

Рівняння Шишковського в диференціальній формі (3.29) дає можливість встановити взаємозв'язок між поверхневою активністю $-d\sigma/dC$ і питомою капілярною константою $1/A$. При концентрації ПАР $C \ll A$ формула (3.29) має вигляд:

$$-\frac{d\sigma}{dC} = B \cdot \frac{\sigma_0}{A} = \frac{1}{A} \cdot B \cdot \sigma_0. \quad (3.32)$$

Рівняння (3.29) дозволяє розкрити фізичний зміст емпіричної константи B . При великих концентраціях ПАР (випадок $C \gg A$) формула (3.29) перетворюється у формулу:

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{B \cdot \sigma_0}{C}. \quad (3.33)$$

З іншого боку, формула (3.13) при досить великих концентраціях ПАР переходить у рівність $\Gamma = \Gamma_{\infty} = \text{const}$. Враховуючи це, одержуємо:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{B \cdot \sigma_0}{RT}, \quad (3.34)$$

звідки

$$B = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot RT}{\sigma_0}. \quad (3.35)$$

Оскільки для всіх членів гомологічного ряду ПАР значення Γ_{∞} однакові і дещо відрізняються для звичайних ПАВ (жирні кислоти, спирти і т.ін.), стає зрозумілою постійність параметра B у рівнянні Шишковського.

На закінчення коротко зупинимось ще на одному практичному застосуванні рівняння Ленгмюра. Як було зазначено вище, адсорбційні можливості адсорбента характеризуються питомою поверхнею $S_{\text{ПІТ}}$, яка зв'язана з величиною граничної адсорбції Γ_{∞} співвідношенням:

$$S_{\text{ПІТ}} = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0, \quad (3.36)$$

де $S_{\text{ПІТ}}$ – питома поверхня адсорбенту, віднесена до одиниці його маси;

N_A – число Авогадро, моль⁻¹;

S_0 – площа, яку займає одна молекула адсорбату в насиченому мономолекулярному шарі, м².

Визначаючи експериментально Γ_{∞} та використовуючи формулу (3.15) для S_0 , можна розрахувати $S_{\text{ПІТ}}$.

3.8. Теорія фізичної адсорбції

3.8.1. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Викладені в попередніх параграфах цього розділу положення ілюструють теорію мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Ізотерми адсорбції, відповідно до цієї теорії, характеризуються параметром Γ_{∞} та ілюструються рис. 3, 8, 9, 10. Передбачається, що адсорбція відбувається на активних центрах, які завжди присутні на поверхні адсорбента. На межі розділення фаз форму-

ється мономолекулярний шар, причому сусідні молекули в ньому не взаємодіють.

Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра добре узгоджується з експериментом, якщо адсорбція:

- зумовлена силами, близькими за своєю природою до хімічних сил;
- не ускладнюється побічними явищами типу дисоціації молекул адсорбованого газу на поверхні адсорбентау.

Ці уявлення про характер адсорбційних процесів, висунуті Ленгмюром, дають можливість пояснити так звану багаступінчасту адсорбцію (рис. 13). Ізотерма адсорбції має своєрідний ступінчастий характер, який можна пояснити так. Якщо допустити, що на поверхні адсорбента існують групи активних центрів, які розрізняються за своєю активністю, то перший ступінь ізотерми відповідає процесу заповнення найбільш активних центрів, другий – процесу заповнення центрів з більш низькою активністю, третій – процесу заповнення центрів з ще більш низькою активністю і т.д.

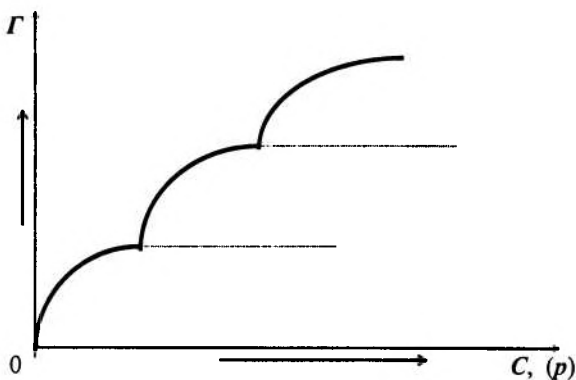


Рис. 13. Ступінчаста ізотерма адсорбції згідно з теорією Ленгмюра

Однак деякі випадки фізичної адсорбції не можна пояснити з позицій теорії мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Вони потребують зовсім іншого підходу для опису процесу адсорбції.

3.8.2. Теорія полімолекулярної адсорбції Поляні. Експерименти показують, що для деяких речовин ізотерми адсорбції відрізняються від наведених вище. Найбільш характерний вид таких ізотерм наведено на рис. 14. Принциповою відмінною є відсутність другої прямолінійної ділянки, що відповідає стану $\Gamma = \Gamma_{\infty}$. Подібний хід ізотерми дозволяє припустити, що (у першому наближенні) процес формування адсорбованого шару не припиняється на етапі завершення формування мономолекулярного шару, а продовжується далі.

Це не можна також пояснити з позицій капілярної конденсації (див. далі), оскільки подібні явища спостерігаються для непористих адсорбентів, на поверхні яких капілярна конденсація неможлива.

Для пояснення подібних явищ Поляні (1915 р.) запропонував *теорію полімолекулярної адсорбції*, в літературі яка іноді називається *потенціальною*.

Відмовившись від ідеї Ленгмюра вважати процес адсорбції чисто хімічним, Поляні поклав в основу своєї теорії такі положення:

1. Адсорбція є чисто фізичним явищем, тобто зумовлена фізичними, а не хімічними силами.
2. На поверхні адсорбента немає особливих активних центрів; адсорбційні сили зумовлені всією поверхнею в цілому й утворюють у просторі (з боку адсорбату) специфічне силове поле.
3. Адсорбційні сили діють на досить великих відстанях, істотно перевищуючи розміри однієї молекули адсорбату. Це дає мо-

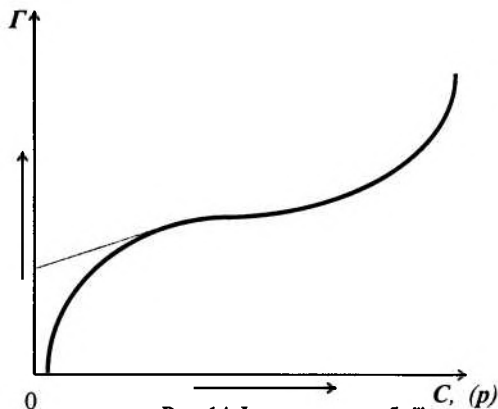


Рис. 14. Ізотерма адсорбції для полімолекулярного шару (теорія Поляні)

жливість припустити існування поблизу поверхні адсорбента певного адсорбційного об'єму, який можуть заповнювати молекули адсорбату при адсорбції.

4. Дія адсорбційних сил з віддаленням від поверхні адсорбента зменшується і на деякій відстані досягає нуля.

5. Притягання конкретної окремо взятої молекули не залежить від наявності навколо неї інших молекул, внаслідок чого можлива *полімолекулярна адсорбція*.

6. Адсорбційні сили не залежать від температури, тобто адсорбційний об'єм поблизу поверхні адсорбента не змінюється зі зміною температури.

Останнє положення не суперечить зниженню адсорбції з підвищенням температури, яке спостерігається на дослідах, бо це пов'язано зі збільшенням енергії теплового руху молекул адсорбату, що, у свою чергу, інтенсифікує процеси десорбції.

Ці положення теорії Поляні показують, що силове адсорбційне поле багато в чому подібне до гравітаційного силового поля, для якого також характерним є *ненасиченість поля, незалежність дії сил, відсутність температурної залежності* і т.ін.

Схематично адсорбційний простір, згідно з полімолекулярною теорією Поляні, зображено на рис. 15.

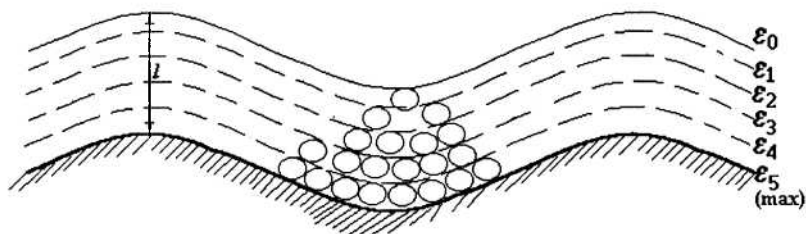


Рис. 15. Схематичне зображення адсорбційного простору у відповідності з теорією полімолекулярної адсорбції Поляні

За аналогією з іншими потенціальними полями (гравітаційним, електростатичним та ін.), адсорбційне потенціальне поле

можна охарактеризувати еквіпотенціальними поверхнями (їх зображено на рис. 15 пунктиром).

Кожна з еквіпотенціальних поверхонь характеризується своїм адсорбційним потенціалом ε_i .

Адсорбційний потенціал – це фізична величина, яка чисельно дорівнює роботі адсорбційних сил, при переміщенні 1 моля адсорбату (наприклад, газу) із газової фази у дану точку поля.

Очевидно, що адсорбційний потенціал є максимальним на межі «адсорбент – адсорбційний об'єм» (на рис. 15 $\varepsilon_{\max} = \varepsilon_5$). На межі «адсорбційний об'єм – газова фаза» адсорбційний потенціал дорівнює нулю ($\varepsilon_0 = 0$).

В теорії полімолекулярної адсорбції зміну адсорбційного потенціалу ε_i описують функцією адсорбційного об'єму V_i , а не функцією відстані l . Це зумовлено тим, що залежність $\varepsilon_i = f(V_i)$ легко визначається експериментально (характерна залежність наведена на рис. 16). Залежність $\varepsilon_i = f(l)$ у переважній більшості випадків визначити практично неможливо. Дійсно, якщо припустити, що процес адсорбції проходить при досить низьких температурах, що означає перебування адсорбату у виді рідини в адсорбційному об'ємі, то можна знехтувати газоподібною складовою над цим об'ємом. Тоді адсорбційний об'єм рідкого адсорбату можна розрахувати за формулою:

$$V_i = \frac{w}{\rho_i}, \quad (3.37)$$

де w – вагова кількість адсорбату, адсорбованого всім адсорбентом;

ρ_i – щільність його конденсату.

Товщину шару рідини, що знаходиться в адсорбційному об'ємі, легко розрахувати за рівнянням

$$l_i = \frac{V_i}{S}, \quad (3.38)$$

де S – площа поверхні адсорбента.

Саме труднощі у визначенні S і змусили Полянi, виражати адсорбційний потенціал як функцію об'єму, а не як функцію відстані l .

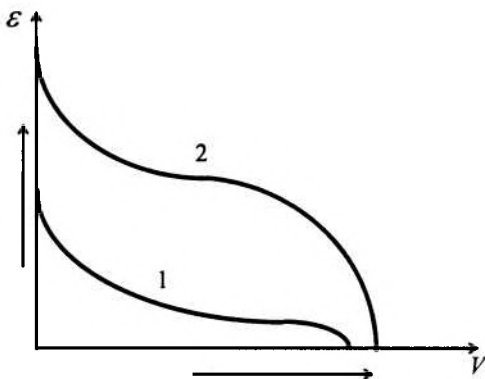


Рис. 16. Характеристичні криві за теорією Полянi

Згідно з теорією полімолекулярної адсорбції Полянi характеристичні криві не залежать від температури, але є характерними для кожного адсорбату (на рис. 16 криві 1 і 2 відповідають двом різним адсорбатам, причому $\varepsilon_{1max} < \varepsilon_{2max}$). Крім того, теорія полімолекулярної адсорбції передбачає, що для аналізу характеру формування і поведінки адсорбційного об'єму можна користуватися рівняннями стану газу: рівнянням Менделєєва-Клапейрона або рівнянням Ван-дер-Ваальса залежно від необхідної точності проведеного аналізу і завдань експерименту. Полянi, зокрема, вказав шлях отримання характеристичних кривих з використанням рівняння стану ідеального газу. Якщо припустити, що адсорбційний потенціал ε_i , який відповідає точці i на поверхні розділу «рідина – газ» в адсорбційному просторі є роботою ізотермічного стискування одного моля газу при температурі T , можна одержати аналітичний вираз для адсорбційного потенціалу ε_i у вигляді:

$$\varepsilon_i = RT \cdot \ln \frac{P_i}{P_0}, \quad (3.39)$$

де p_i – тиск насиченої пари над поверхнею рідини,
 p_0 – тиск газу в газовій фазі.

Значення p_i для більшості речовин відомі і табульовані; значення p_0 визначаються дослідним шляхом. Для нанесення відповідної точки на діаграму $\varepsilon_i - V_i$ можна користуватися рівнянням (3.37).

Слід зазначити, що множник T в рівнянні (3.39) не свідчить про те, що залежність $\varepsilon_i = f(V_i)$ повинна мінятися з температурою, а лише вказує на те, що при інших T , але при тому ж значенні p_0 адсорбційний потенціал на межі розділення «рідина – газ» буде іншим.

Отже адсорбційні теорії Ленгмюра і Поляні не суперечать, а лише взаємно доповнюють одна одну. Якщо полімолекулярна теорія адсорбції Поляні застосовується тільки до явищ фізичної адсорбції, то теорія Ленгмюра (з певними застереженнями) прийнятна як для аналізу процесів фізичної, так і аналізу хімічної адсорбції (*хемосорбції*).

3.8.3. Теорія полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ). Подальші дослідження явища адсорбції були спрямовані на систематизацію й удосконалення поглядів Ленгмюра і Поляні, створення уніфікованої формули для розрахунку ізотерми адсорбції в реальних умовах. Сьогодні однією з найбільш вдалих і корисних у практичних дослідженнях є теорія Брунауера, Еммета і Теллера (скорочено – БЕТ). Основні положення цієї теорії:

1. На поверхні адсорбента знаходиться певна кількість рівноцінних в енергетичному відношенні центрів, здатних утримувати молекули адсорбату.

2. Взаємодією сусідніх молекул у першому й наступних шарах адсорбованих молекул можна знехтувати.

3. Кожна молекула попереднього адсорбованого шару є потенціальним центром адсорбції наступного шару.

4. Всі адсорбовані молекули, починаючи з другого шару полімолекулярної системи, і надалі мають однакову суму статистичних станів, причому таку ж саму, як і в рідкому стані. Сума статистичних станів в першому адсорбованому мономолекулярному шарі на поверхні адсорбента має інше значення.

Перші два припущення відповідають теорії мономолекулярної адсорбції Ленгмюра на однорідних поверхнях, останнє розкриває у певному розумінні механізм формування адсорбційної фази за теорією БЕТ.

Адсорбційна фаза – це сукупність молекулярних ланцюжків, що починаються молекулами першого шару, причому вони не взаємодіють один з одним.

Незважаючи на те, що теорія БЕТ є більш універсальною порівняно з теоріями Поляні і Ленгмюра, вона також має певні обмеження. Зокрема, передбачається, що кожна молекула рідини має тільки двох найближчих сусідів – зверху і знизу по одній молекулі. У реальних структурах кожна молекула має до 10-12 сусідніх молекул.

Теорія Поляні не дозволяє одержати аналітичний вираз для ізотерми адсорбції. Згідно з положеннями теорії БЕТ і мономолекулярної теорії адсорбції Ленгмюра, таке рівняння можна вивести. Його спрощений запис для адсорбції при високих температурах має вигляд:

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{C_0 \cdot \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot \left[1 + (C_0 - 1) \cdot \frac{P}{P_s}\right]}, \quad (3.40)$$

де C_0 – константа, що характеризує енергію взаємодії першого шару молекул адсорбату з поверхнею адсорбенту;

p – тиск парів адсорбату;

p_s – тиск насичених парів адсорбату.

Це рівняння добре описує реальні S-подібні ізотерми адсорбції (рис. 14). Крім того, теорія БЕТ вказує шлях для визначення питомої поверхні адсорбента. Так, перший перехід від кривої частини ізотерми на прямолінійну ділянку відповідає умові утворення насиченого мономолекулярного шару. Подальший хід ізотерми відповідає формуванню полімолекулярної структури.

Якщо для точки переходу на прямолінійну ділянку (малі концентрації) визначити кількість молекул газу, адсорбованого од-

ним грамом адсорбента, і знати площу, яку займає одна молекула, то легко обчислити питому поверхню (див. вище).

Аналіз рівняння (3.40) показує, що характер зміни адсорбції визначається відносним тиском p/p_s . Так, при виконанні умови $p/p_s \ll 1$ рівняння (3.40) перетвориться в рівняння Генрі (див. розділ «Теорія розчинів», курс «Фізична хімія»). Це рівняння можна перетворити відносно p/p_s .

Тоді одержимо:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{A \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \frac{p}{p_s}} = \frac{1}{A_\infty \cdot C_0} + \frac{C_0 - 1}{A_\infty \cdot C_0} \cdot \frac{p}{p_s}, \quad (3.41)$$

яке в системі координат $\left(\frac{\frac{p}{p_s}}{A \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \frac{p}{p_s}} \right) - \left(\frac{p}{p_s} \right)$

являє собою пряму лінію (рис. 17). Відрізок, що відсікається на осі ординат, визначає перший доданок рівняння (3.41), а кутовий коефіцієнт прямої – множник при другому доданку.

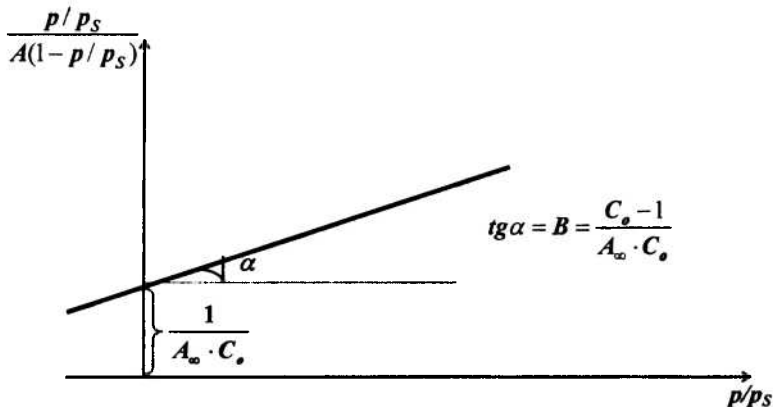


Рис. 17. Графік рівняння ізотерми адсорбції за теорією БЕТ

Збіг значень питомої поверхні $S_{\text{пит}}$, визначених не адсорбційними методами, і значень $S_{\text{пит}}$, розрахованих за теорією BET, свідчить про правильність тлумачення ізотерми з позицій теорії BET. Це дозволяє на сьогоднішній день, незважаючи на деякі недоліки, вважати теорію BET найбільш вдалою і корисною для практичного застосування.

3.9. Особливості адсорбції на твердих адсорбентах. Капілярна конденсація

Наведений на рис. 14 типовий вид ізотерми адсорбції був пояснений з позицій полімолекулярної адсорбції. Слід, однак, зазначити, що S-подібний вигляд ізотерми адсорбції можна отримати у процесі *капілярної конденсації*, характерної для адсорбції на сильно розвинених поверхнях. Розглянемо це явище докладніше.

Явище капілярної конденсації зумовлене наявністю на поверхні адсорбента великої кількості дрібних пор. Пари адсорбату (газу) конденсуються в таких порах при тиску, істотно меншому за тиск насиченої пари над плоскою поверхнею, що зумовлено утворенням в капілярах увігнутих менісків рідини. Це є результатом злиття рідких шарів, що утворилися на стінках капіляра в результаті адсорбції парів. Дійсно, увігнутий меніск формується тільки в тому випадку, коли рідина, що утворилася, добре змочує стінки капіляра. При формуванні випуклого меніска капілярна конденсація не спостерігається.

Для кількісної оцінки залежності тиску парів адсорбату над поверхнею увігнутого меніска від параметрів капіляра і фізико-хімічних характеристик рідини Кельвін, використовуючи *гіпсометричний закон Лапласа*, вивів досить просту формулу:

$$p'_s = p_s \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot \sigma \cdot V_{\text{мол}}}{RT \cdot r}\right), \quad (3.42)$$

де p'_s та p_s – тиск парів над меніском і над плоскою поверхнею відповідно;

σ – поверхневий натяг рідини;

$V_{\text{мол}}$ – молярний об'єм рідини в капілярі;

r – радіус капіляра;

T – температура;

R – універсальна газова стала.

Рівняння (3.42) називають *рівнянням Кельвіна*. Воно дає можливість вирішувати практично весь спектр задач, пов'язаних з явищем капілярної конденсації. Так, при відомих p_s (табличні дані) і r легко розрахувати p'_s (тобто тиск, вище якого спостерігається явище капілярної конденсації в капілярах). З іншого боку, якщо відомі p'_s і p_s , то можна розрахувати мінімальний радіус капілярів, у яких відбуватиметься конденсація, тобто здійснювати правильний підбір адсорбента для конкретних виробничих цілей.

Для капілярної конденсації характерне явище гістерезису (рис. 18), коли ізотерми адсорбції і десорбції не збігаються. Це явище докладно досліджували Ван-Беммелен і Зігмонді при конденсації води на силікагелі. На осі ординат відкладають кількість « m » поглиненої гелем вологи, на осі абсцис – значення рівноважного тиску її пари.

Ділянка OA відповідає наявності в силікагелі кристалізаційної води, яка може бути вилучена з адсорбента лише шляхом прожарювання. Ділянка AB визначає оборотний процес адсорбції. Подальший хід кривої відповідає необоротним процесам: тому самому значенню вологи в адсорбенті відповідають різні значення тиску парів. Так, значення p_1 відповідають випадку поглинання вологи, значення p_2 – процесу збезводнювання силікагелю. Відповідно, ділянки BED і DCB описують процеси адсорбції і десорбції.

Зазначимо також, що тиск парів у випадку адсорбції і десорбції відрізняється, причому $p_1 > p_2$. Це, згідно з моделлю Зігмонді, пояснюється розходженням характеру змочування в обох випадках, різними величинами кривизни менісків: меншій кривизні меніска відповідають більш високі значення тиску парів над його поверхнею. Схематично це положення ілюструється малюнками а) і б) на рис. 18.

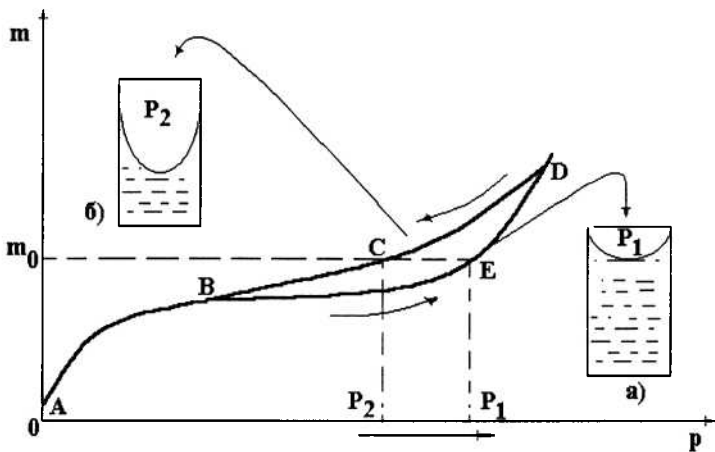


Рис. 18. Явище гістерезису при капілярній конденсації

Різні значення dm/dp для ділянок адсорбції (BED) і десорбції (DCB) відображають характерні риси процесів капілярної конденсації і збездонення силікагелів. Зокрема, процес заповнення капілярів водою відбувається послідовно: спочатку заповнюються вузькі капіляри при відносно невисокому тиску, потім усе більші й більші – для цього необхідний вищий тиск. При випаровуванні (десорбції) води з капілярів фізична картина процесу буде зворотною.

Слід зазначити, що явище капілярної конденсації не слід плутати з процесом фізичної адсорбції. Принциповою відмінністю моделі капілярної конденсації від моделі фізичної адсорбції є те, що капілярна конденсація не враховує специфіки дії поверхневих сил. Вона відбувається внаслідок взаємодії тільки між молекулами адсорбату, але не між молекулами адсорбату й адсорбенту. Побічним доказом розходження механізмів капілярної конденсації і полімолекулярної адсорбції служить те, що полімолекулярна адсорбція може відбуватися на плоских безпористих поверхнях, у той час як капілярна в цих умовах неможлива.

На явищах адсорбції і, головним чином, на явищі капілярної конденсації заснований відомий виробничий процес – *рекуперація*, який полягає в уловлюванні й поверненні в технологічний процес летких компонентів, що беруть у ньому участь.

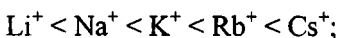
3.10. Адсорбція електролітів. Іонно-обмінна адсорбція

Адсорбція електролітів виходить за рамки розглянутих вище теорій. Це обумовлено тим, що адсорбент може по-різному адсорбувати іони, на які розпадається молекула електроліту.

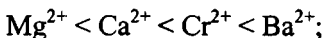
На твердій поверхні адсорбента адсорбуються переважно іони одного типу. Вибірковість адсорбції визначається багатьма факторами. Розглянемо найбільш істотні з них:

1. За зростаючою здатністю адсорбуватися на поверхні адсорбента іони можна розташувати у такі ряди:

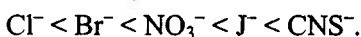
а) одновалентні катіони:



б) двовалентні катіони:



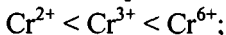
в) одновалентні аніони:



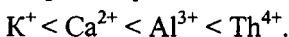
Іншими словами, для іонів з однаковим зарядом адсорбційна здатність зростає зі збільшенням радіуса іона.

2. Чим вищий заряд несе іон, тим сильніше він притягується до мікроділянок поверхні. Приклади:

а) катіони однієї речовини:



б) катіони різних речовин:



3. Для колоїдної хімії особливий інтерес представляють процеси адсорбції іонів, що відбуваються у розчині на поверхні адсорбента, до складу якого входять іони тієї ж природи. Процес адсорбції в цьому випадку можна розглядати як кристалізацію, тобто як добування кристалічної решітки адсорбента здат-

ними адсорбуватися іонами. У цьому механізмі виконується *правило Панета-Фаянса*.

На поверхні твердого адсорбента адсорбуються з розчину переважно іони, які входять до складу адсорбента або які можуть утворювати з одним із його компонентів (іоном кристалічної решітки) важкорозчинну сполуку.

Очевидно, що сили, які обумовлюють таке добудовування, мають хімічну природу, а іони, що добудовують кристал, адсорбуються досить міцно.

На рис. 19 наведено схему добудовування кристала йодистого срібла AgJ у розчині KJ (а) і $AgNO_3$ (б). Початкові межі кристалів позначено пунктиром.

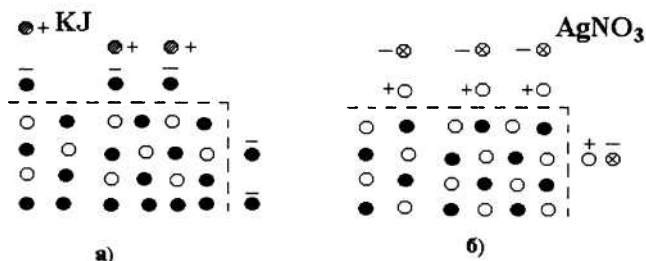


Рис. 19. Схема адсорбції на кристалах AgJ , поміщених в розчині KJ (а) і $AgNO_3$ (б)



Результатом подібної адсорбції буде формування на поверхні адсорбента (точніше – у розчині поблизу поверхні) подвійного електричного шару (ПЕШ), закономірності формування якого і явища, обумовлені ним, розглядаються в розділі 4 даного курсу.

Коротко зупинимося на процесі *іонно-обмінної адсорбції*. Якщо на поверхні адсорбента, що приводиться у контакт з електролітом, вже адсорбований інший електроліт, то спостерігається іонно-обмінна адсорбція, в основі якої лежать іонно-обмінні реакції.

Вірніше було б говорити про обмін іонами між подвійним електричним шаром адсорбента і середовищем. При такій адсор-

бції адсорбент, поглинаючи з розчину певну кількість іонів, виділяє одночасно в розчин еквівалентну кількість інших іонів того самого знака, витиснутих з його поверхні.

Іонно-обмінна адсорбція – це процес обміну іонів між ПЕШ і середовищем, який відбувається в суворо еквівалентних співвідношеннях і може бути описаний стехіометричним рівнянням.

Речовини, схильні до іонного обміну, називаються іонітами (катіонітами й аніонітами). Катіоніти містять здатний до іонного обміну катіон, аніоніти – аніон. Іонітами є силікати та органічні смоли. Іоніти використовуються для демінералізації й очищення стічних вод, очищення води від радіоактивних ізотопів, у консервній і молочній промисловості тощо.

Обмінна адсорбція має кілька характерних рис. Зокрема, в ході іонно-обмінної адсорбції може мінятися рН середовища. Схематично цей процес проілюстровано на рис. 20.

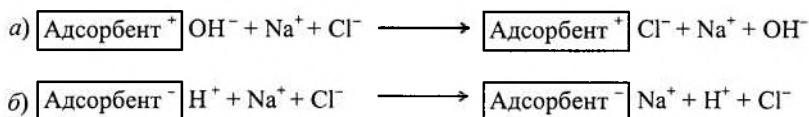


Рис. 20. Зміна рН середовища при іонно-обмінній адсорбції

а) основний адсорбент;
 б) кислотний адсорбент

Ці реакції відіграють важливу роль у землеробстві (агрохімії), біології, процесах фарбування різних технічних волокон (тканин) та в інших виробництвах.

3.11. Адгезія. Змочування. Розтікання рідини

Адгезія, змочування і розтікання належать до міжфазних взаємодій, що відбуваються між конденсованими фазами.

У гетерогенних системах розрізняють внутрішньофазну міжмолекулярну взаємодію і взаємодію між фазами.

Адгезія (від лат. *adhaesus* – злипання) – це взаємодія між приведеними у зіткнення поверхонь конденсованих фаз різної при-

роди, тобто виникнення зв'язку між поверхневими шарами двох різнорідних (твердих або рідинних) тіл, приведених у зіткнення.

Адгезія – результат дії міжмолекулярних (Ван-дер-Ваальсівських) сил утворення іонних або металічних зв'язків.

Окремим випадком адгезії є когезія, коли тіла, приведені у зіткнення однакові.

Когезія – це зчеплення частинок речовини (молекул, іонів, атомів) усередині однієї фази.

Когезія обумовлена силами міжмолекулярного (міжатомного) притягання різної природи.

Адгезія – це результат прагнення системи до зменшення поверхневої енергії. Тому адгезія є довільним процесом. *Робота адгезії* W_a характеризує міцність адгезійного зв'язку і визначається роботою оборотного розриву адгезійного зв'язку, віднесеною до одиниці площі. Робота адгезії W_a вимірюється у тих же одиницях, що й поверхневий натяг (Дж/м²).

Повна робота адгезії, що припадає на всю площу контакту тіл S , дорівнює:

$$W_s = W_a \cdot S. \quad (3.43)$$

Для того щоб отримати співвідношення між роботою адгезії і поверхневим натягом взаємодіючих компонентів, уявимо дві конденсовані фази 2 і 3, які мають поверхні на межі з повітрям 1, що дорівнюють одиниці (рис. 21). Це можуть бути дві рідини або рідина і тверде тіло. Припустимо, що вони взаємно нерозчинні.

При сполученні цих поверхонь, тобто при нанесенні однієї речовини на іншу, відбувається адгезія. Оскільки система залишиться двофазною, то виникне міжфазний натяг, що дорівнює σ_{T-P} .

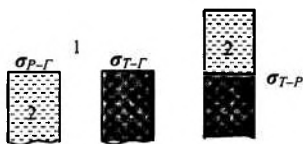


Рис. 21. До виведення співвідношення між роботою адгезії і поверхневим натягом взаємодіючих компонентів (рівняння Дюпре):

1 – газ; 2 – рідина; 3 – тверде тіло

В результаті початкова енергія Гіббса системи зменшиться на величину, що дорівнює роботі адгезії, тобто:

$$\Delta G + W_a = 0 \quad \text{або} \quad W_a = -\Delta G. \quad (3.44)$$

Для початкового і кінцевого стану системи маємо:

$$G_{\text{поч}} = \sigma_{\text{р-г}} + \sigma_{\text{т-г}} \quad \text{і} \quad G_{\text{кін}} = \sigma_{\text{т-р}}.$$

Зміна енергії Гіббса системи у процесі адгезії дорівнює:

$$\Delta G = G_{\text{кін}} - G_{\text{поч}} = \sigma_{\text{т-р}} - \sigma_{\text{р-г}} - \sigma_{\text{т-г}}, \quad (3.45)$$

або з урахуванням (3.44) отримаємо *рівняння Дюпре*:

$$W_a = \sigma_{\text{р-г}} + \sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-р}}. \quad (3.46)$$

Змочування і розтікання рідини передбачають наявність однієї із фаз у рідинному стані.

Змочування – це поверхнєве явище, яке полягає у взаємодії рідини з іншою рідиною або твердим тілом при одночасному контакті трьох фаз, що не змішуються, однією з яких є повітря. (Проявляється у викривленні поверхні рідини (утворення меніску), розтіканні рідини, просочуванні пористих тіл, порошоків).

Розрізняють декілька випадків змочування:

1. *Повне незмочування.* Кут змочування дорівнює 180° .

Якщо молекули рідини взаємодіють між собою значно сильніше, ніж з молекулами твердого тіла, то розтікання не відбудеться. Навпаки, рідина збереться на поверхні в краплю, яка, якщо б не діяла сила тяжіння, мала б майже сферичну форму (подібний випадок – нанесення краплі ртуті на будь-яку неметалічну поверхню).

2. *Повне змочування, або розтікання.* Кут змочування дорівнює 0° .

Якщо молекули рідини взаємодіють з молекулами твердого тіла сильніше, ніж між собою, то рідина буде *розтікатися* по поверхні (змочувати її). Розтікання відбудуватиметься доти, доки

рідина не покриє всю поверхню твердого тіла або доки шар рідини не стане мономолекулярним. Такий випадок називається *повним змочуванням* (спостерігається при нанесенні краплі води на поверхню чистого скла).



Рис. 22. Різні випадки неповного змочування:

а) $\theta < 90^\circ$; б) $\theta = 90^\circ$; в) $\theta > 90^\circ$

3. *Неповне змочування*

Має три випадки (рис. 22):

- а) добре змочування ($\theta < 90^\circ$);
- б) середнє змочування ($\theta = 90^\circ$);
- в) погане змочування ($\theta > 90^\circ$).

Кут θ – *крайовий кут змочування* є основною характеристикою змочування.

Крайовим кутом змочування θ називається кут, утворений дотичною до між фазних поверхонь, що обмежують рідину, вершина якого лежить на периметрі змочування.

Периметр змочування – лінія стискання трьох фаз, що не змішуються.

Змочування рідиною твердого тіла можна пояснити як результат дії сил поверхневого натягу.

Поведінка краплі рідини на поверхні твердого тіла залежить від інтенсивності взаємодій усіх речовин, що утворюють у системі межі поділу фаз *твердого тіла (Т), рідини (Р) і газу (Г)* або іншої рідини, яка не змішується з першою.

Поверхня краплі рідини, яка контактує з газовою фазою або іншою менш полярною рідиною, утворює з поверхнею твердого тіла крайовий кут змочування θ .

Периметр змочування (коло краплі на поверхні твердого тіла) є місцем взаємодії усіх трьох середовищ – твердого, рідкого, газоподібного (або іншої рідини). Ці середовища розділені поверхнями, кожна з яких характеризується своєю питомою вільною поверхневою енергією σ_{T-G} , σ_{T-P} , σ_{P-G} на межах поділу відповідно «тверде тіло – газ», «тверде тіло – рідина» і «рідина – газ». У кожній точці межі зіткнення трьох фаз по периметру змочування на одиницю довжини діють сили σ_{T-G} , σ_{T-P} , σ_{P-G} , позначені на рисунку векторами, спрямованими по дотичній до відповідної поверхні поділу. Коли векторна сума цих сил дорівнює нулю, встановлюється рівноважний крайовий кут θ (рис. 23).

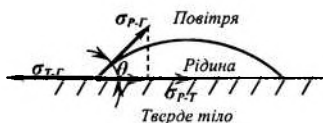


Рис. 23. Схема зображення процесу змочування твердого тіла рідиною

При утворенні рівноважного крайового кута θ всі три сили урівноважують одна одну. (Оскільки точка прикладення трьох сил тільки переміщується по поверхні, але не може від неї відірватися, то замість сили σ_{P-G} необхідно взяти її проекцію на площину, тобто $\sigma_{P-G} \cdot \cos\theta$).

Умова рівноваги визначається *рівнянням Юнга*:

$$\sigma_{T-G} = \sigma_{T-P} + \sigma_{P-G} \cdot \cos\theta, \quad (3.47)$$

звідки

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{T-G} - \sigma_{T-P}}{\sigma_{P-G}}. \quad (3.48)$$

Чим менший поверхневий натяг σ_{P-G} , тим більший косинус крайового кута змочування і дана рідина краще змочує поверхню.

Вибіркове змочування було досліджено *Ребіндером*.

Для вивчення змочування різних поверхонь їх приводили у зіткнення з полярною водою і будь-яким неполярним вуглеводнем.

Якщо між водою і неполярним вуглеводнем, нанесеними на поверхню, крайовий кут змочування з боку води менший 90° ($\cos \theta > 0$), то поверхня називається *гідрофільною*.

Вибіркове змочування водою спостерігається, коли різниця полярностей між водою і твердою речовиною менша, ніж між вуглеводнем і твердою речовиною (кварц, скло, гіпс, силікати, крохмаль, сульфати):

$$\sigma_{T-G} > \sigma_{T-P} \quad (\sigma_{T-G} - \sigma_{T-P} > 0). \quad (3.49)$$

Якщо ж тверде тіло краще змочується неполярним вуглеводнем, тобто якщо крайовий кут змочування з боку води більший 90° ($\cos \theta < 0$), то поверхня називається *гідрофобною*.

Різниця полярностей між вуглеводнем і твердою речовиною менша, ніж між водою і твердою речовиною (тальк, сірка, графіт, вугілля):

$$\sigma_{T-G} < \sigma_{T-P} \quad (\sigma_{T-G} - \sigma_{T-P} < 0). \quad (3.50)$$

Крапля рідини, нанесена на поверхню, може залишатися на певній її ділянці, і система знаходитиметься у рівновазі відповідно до закону Юнга або ж розтікатиметься по поверхні. Умова розтікання рідини ($dG < 0$, $dS > 0$): $W_a > 2\sigma_{P-G}$ або $W_a > W_k$ ($W_k = 2\sigma_{P-G}$).

Таким чином, розтікання відбувається у випадку, коли робота адгезії перевищує роботу когезії рідини, що розтікається, тобто рідина розтікається, якщо її міжмолекулярні зв'язки руйнуються в результаті адгезії:

$$f = \sigma_{T-G} - \sigma_{P-G} - \sigma_{P-T}; \quad f = W_a - W_k, \quad (3.51)$$

де f – коефіцієнт розтікання.

При $f > 0$ рідина розтікається по поверхні, при $f < 0$ – не розтікається.

Контрольні запитання до теми 3

1. Що називають поверхневим натягом і в яких одиницях він вимірюється?
2. Які методи використовуються для визначення поверхневого натягу?
3. Як залежить поверхневий натяг від природи речовини, що утворює поверхню?
4. Як і чому поверхневий натяг тіл залежить від температури?
5. За яким рівнянням можна розрахувати повну поверхневу енергію? Які дані для цього потрібні?
6. Що називається адсорбцією і як кількісно її характеризують?
7. Що називають процесом адсорбції, хемосорбції? Як можна розрізнити ці процеси за величиною теплоти адсорбції?
8. Напишіть фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса. Що таке поверхнева активність? Які речовини називаються поверхнево-активними?
9. Від яких факторів залежить адсорбція на межі поділу тверде тіло – розчин?
10. У чому полягає теорія адсорбції Ленгмюра?
11. Адсорбція на поверхні твердих адсорбентів. Наведіть рівняння Фрейдліха. Як знайти константи рівняння Фрейдліха?
12. У чому полягає теорія адсорбції Поляні?
13. Основні положення теорії адсорбції БЕТ. Як знайти константи рівняння БЕТ?
14. Як впливає кривизна поверхні і природа рідини на її внутрішній тиск? Які причини підняття (опускання) рідин у капілярах?
15. Чому в капілярах пара конденсується при тисках, менших, ніж на плоскій поверхні?
16. За яких умов спостерігається явище адсорбційного гістерезису?
17. Особливості адсорбції електролітів. Які фактори впливають на вибірковість адсорбції?
18. У чому полягає іонно-обмінна адсорбція?

19. Що називають адгезією і змочуванням? Які параметри використовують для їх кількісної оцінки?
20. Що називають крайовим кутом змочування? Як його визначають?
21. Дайте характеристику і наведіть приклади гідрофільних і гідрофобних поверхонь.
22. Чим обумовлена сферична форма краплин рідини в умовах невагомості?

Контрольні запитання до модуля 1

1. Назвіть основні характеристики дисперсних систем. Якими параметрами вони характеризуються?
2. За якими ознаками класифікують дисперсні системи?
3. Назвіть методи отримання дисперсних систем. У чому полягає сутність кожного методу?
4. Назвіть методи очищення дисперсних систем. Охарактеризуйте їх.
5. Які поверхневі явища вивчає колоїдна хімія?
6. Що називають поверхневим натягом? За рахунок чого він виникає?
7. Що називають адсорбцією? Які види адсорбції ви знаєте?
8. Назвіть основні положення теорій адсорбції Ленгмюра, Полянї, БЕТ.
9. Наведіть рівняння адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха, БЕТ. Як знайти константи цих рівнянь?
10. Що характеризує коефіцієнт розтікання рідини?

Приклади розв'язання задач (Модуль 1)

Задача 1. Визначити енергію Гіббса поверхні крапель туману масою $m = 4$ г при 293 К, якщо поверхневий натяг води $\sigma = 72,7$ мДж/м², густина води $\rho = 0,998$ г/см³, дисперсність частинок $D = 50$ мкм⁻¹.

Розв'язок. Енергія Гіббса поверхні визначається за рівнянням:

$$G_s = \sigma \cdot S_{1,2}.$$

Питома поверхня – це відношення площі міжфазної поверхні до об'єму фази. Якщо частинка має сферичну форму, то

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{4\pi r^2 n}{\frac{4}{3}\pi r^3 n} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}.$$

Оскільки $D = 1/d$, то $S_{\text{пит}} = 6D$.

Міжфазна поверхня крапель туману дорівнює:

$$S_{1,2} = S_{\text{пит}} \cdot V = 6D \cdot V = 6D \frac{m}{\rho}.$$

Енергія Гіббса міжфазної поверхні визначиться за формулою:

$$G_s = \sigma \cdot 6D \frac{m}{\rho}.$$

Після підстановки числових значень одержуємо (в СІ):

$$G_s = \frac{72,7 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 50 \cdot 10^6 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{998} = 87,41 \text{ Дж}.$$

Задача 2. Розрахуйте тиск насиченої пари p над краплями води дисперсністю $D = 0,1$ нм⁻¹ при температурі 293 К. Тиск пари води над плоскою поверхнею при цій температурі $p = 2338$ Па, густина води $\rho_s = 0,998$ г/см³, поверхневий натяг води $\sigma = 72,7$ мДж/м².

Розв'язок. Вплив кривизни поверхні на тиск насиченої пари визначається рівнянням Кельвіна:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_M}{r \cdot RT}.$$

Для частинок сферичної форми радіусом r дисперсність

$$D = \frac{1}{2r}, \quad r = \frac{1}{2D}, \quad V_M = \frac{M}{\rho} \quad (M - \text{молярна маса води}).$$

і тоді

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{4\sigma \cdot M \cdot D}{RT \cdot \rho},$$

Після підстановки числових значень одержуємо:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{4 \cdot 72,7 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 10^9}{8,31 \cdot 293 \cdot 998} = 0,21,$$

звідки

$$\frac{p}{p_s} = 1,23 \quad \text{і} \quad p = 1,23 \cdot 2338 = 2875 \text{ Па.}$$

Задача 3. Визначити поверхневий натяг бензолу при 343 К. Прийняти, що повна поверхнева енергія не залежить від температури і для бензолу становить 61,9 мДж/м². Температурний коефіцієнт $d\sigma/dT$ для бензолу дорівнює $-0,13$ мДж/(м²·К).

Розв'язок. Повну поверхневу енергію, що припадає на одиницю поверхні, розраховують за рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$U_s = \sigma - T \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right).$$

А саме:

$$\sigma = U_s + T \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) = 61,9 \cdot 10^{-3} + 343 \cdot (-0,13) \cdot 10^{-3} = 17,31 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$

Задача 4. Знайти константи рівняння БЕТ за такими експериментальними даними адсорбції азоту на TiO_2 (рутил) при 75 К:

Тиск азоту, $p \cdot 10^{-2}$ Па	60,94	116,41	169,94	218,65
Адсорбція A , моль/кг	0,367	0,417	0,467	0,512

Розрахувати питому поверхню адсорбента. Тиск насиченої пари азоту при температурі 75 К $p_s = 78,3 \cdot 10^3$ Па; площа, яку займає одна молекула азоту, $S_0 = 0,16$ нм².

Розв'язок. У лінійній формі рівняння БЕТ має вигляд:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{A \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{A_\infty \cdot C_0} + \frac{C_0 - 1}{A_\infty \cdot C_0} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (*)$$

Розраховуємо значення $\frac{p}{p_s}$ і $\frac{\frac{p}{p_s}}{A \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)}$:

p/p_s	0,078	0,149	0,217	0,279
$(p/p_s)/(A \cdot (1-p/p_s))$, кг/моль	0,230	0,420	0,593	0,756

За цими даними будують пряму (на осі абсцис – p/p_s ; на осі ординат – ліва частина рівняння (*)). З графіка знаходимо відрізок, який відсікається прямою: $\frac{1}{A_\infty \cdot C_0} = 0,027$ і кутовий коефіцієнт прямої $\operatorname{tg} \alpha = \frac{C_0 - 1}{A_\infty \cdot C_0} = 2,61$.

З цих двох виразів знаходимо A_∞ : $A_\infty = 37,9 \cdot 10^{-2}$ моль/кг.

Питому поверхню розраховуємо за формулою

$$S_{\text{пит}} = A_\infty \cdot N_A \cdot S_0 = 37,9 \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16 \cdot 10^{-20} = 36,51 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Задача 5. Стеаринова кислота $C_{17}H_{35}COOH$ масою 10^{-4} г на поверхні води утворює мономолекулярний шар площею 470 см^2 . Густина стеаринової кислоти $\rho = 0,85 \text{ г/см}^3$. Визначити площу, яку займає одна молекула, та довжину молекули.

Розв'язок. Знаходимо величину граничної адсорбції стеаринової кислоти за формулою:

$$\Gamma_\infty = \frac{m}{M \cdot S} = \frac{10^{-4}}{284 \cdot 470 \cdot 10^{-4}} = 7,49 \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}.$$

Площу, яку займає одна молекула, знаходимо за формулою

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A} = \frac{1}{7,49 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,022 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2 = 0,22 \text{ нм}^2$$

Маса мономолекулярного шару кислоти площею $S_{1,2}$ і товщиною δ , дорівнює

$$m = \rho \cdot V = \rho \cdot S_{1,2} \cdot \delta.$$

Довжина молекули дорівнює товщині мономолекулярного шару, тобто

$$l = \delta = \frac{m}{S_{1,2} \cdot \rho} = \frac{10^{-4}}{470 \cdot 0,85} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 2,5 \text{ нм}.$$

Задача 6. Використовуючи рівняння Ленгмюра, знайдіть граничну адсорбцію валеріанової кислоти і площу S_0 , яка припадає на одну молекулу на поверхні розділу «водний розчин – повітря» при 350 К і концентрації $C = 0,001$ кмоль/м³, якщо відомі константи рівняння Шишковського: $a = 17,7 \cdot 10^{-3}$; $b = 19,52$.

Розв'язок. За рівнянням Шишковського у вигляді

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + b \cdot C)$$

після диференціювання одержуємо:

$$\frac{d\sigma}{dC} = - \frac{a \cdot b}{1 + b \cdot C}.$$

Підстановка правої частини цього рівняння в рівняння Гіббса приводить до виразу

$$\Gamma = \frac{ab}{RT} \cdot \frac{C}{1 + b \cdot C}, \text{ або } \Gamma = \frac{a}{RT} \cdot \frac{bC}{1 + bC}.$$

При зіставленні останнього виразу з рівнянням Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{k \cdot C}{1 + k \cdot C}$$

бачимо, що $k = b = 19,72$; а $\Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT}$.

Знаходимо граничну адсорбцію:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT} = \frac{17,7 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 350} = 6,08 \cdot 10^{-9} \text{ моль/м}^2.$$

Площа, яку займає одна молекула:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A} = \frac{1}{6,08 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{26}} = 27 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = 0,27 \text{ нм}^2.$$

Задача 7. Розрахуйте роботу адгезії W_a ртуті до скла при 293 К, якщо крайовий кут змочування $\theta = 130^\circ$. Поверхневий на-

тяг ртуті $\sigma = 475$ мДж/м². Знайдіть коефіцієнт розтікання f ртуті на поверхні скла.

Розв'язок. Роботи адгезії через крайовий кут виражається рівнянням Дюпре – Юнга:

$$W_a = \sigma_{ж-г} \cdot (1 + \cos \theta);$$

$$W_a = 475 \cdot (1 + \cos 130^\circ) = 475 \cdot (1 - 0,64) = 171 \text{ мДж/м}^2.$$

Коефіцієнт розтікання розраховують за співвідношенням

$$f = W_a - W_K,$$

де $W_K = 2\sigma_{Hg}$ – робота когезії;

$f = 171 - 2 \cdot 475 = -779$ мДж/м², тобто розтікання немає.

Задачі для самостійного розв'язання

1. Знайти площу, що припадає на одну молекулу в насиченому адсорбційному шарі водяного розчину аніліну, якщо гранична адсорбція аніліну $6 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м².

2. Знайдіть питому поверхню золю сірчастого миш'яку, середній діаметр колоїдних частинок якого $1,2 \cdot 10^{-7}$ м, густина сірчастого миш'яку $3,46 \cdot 10^3$ кг/м³.

3. Визначити сумарну поверхню часток, якщо при роздробленні 1 кг речовини одержали частки сферичної форми діаметром 10^{-5} см. Густина речовини $2,07$ г/см³.

4. Як зміниться поверхня твердих частинок при очищенні виробничих стоків після введення флокуляторів, якщо діаметр частинок забруднень збільшується від 10^{-6} м до 10^{-2} м?

5. У скільки разів збільшиться поверхня частинок внаслідок дроблення шматка срібла, довжина ребра якого становить $0,5$ см до частинок кубічної форми з ребром $5 \cdot 10^{-6}$ см? Густина срібла $10,5$ г/см³.

6. Розрахувати кількість частинок і сумарну поверхню 10^{-3} кг вибухонебезпечного пилу, що утворився при дробленні кукурудзяного шрота, при допущенні, що частинки являють собою кубики з довжиною ребра ($a = 10^{-6}$ м), густина сухих речовин ядра кукурудзи $\rho = 1380$ кг/м³.

7. Допускаючи, що при помелі пшеничних висівок утвориться 10^{-2} кг вибухонебезпечного пилу, діаметр часток якого складає 10^{-5} м, розрахувати приблизну площу поверхні частинок. Густина пшеничних висівок $\rho = 1370$ кг/м³.

8. Визначити поверхневий натяг бензолу при 293, 313 і 343 К. Прийmemo, що повна поверхнева енергія не залежить від температури і для бензолу складає $61,9$ мДж/м². Температурний коефіцієнт $d\sigma/dT = -0,13$ мДж/(м²·К).

9. Розрахувати диференціальну теплоту адсорбції етану на поверхні сажі за такими даними:

p , Па	251,2	33,1
T , К	200	166

10. Аерозоль ртуті сконденсувався у вигляді великої краплини об'ємом $3,5 \text{ см}^3$. Визначити, на скільки зменшилася поверхнева енергія ртуті, якщо дисперсність аерозолю становила 10 мкм^{-1} . Поверхневий натяг ртуті $0,475 \text{ Дж/м}^2$.

11. Розрахувати радіус пор вугілля, застосованого для капілярної конденсації пари бензолу при 293 К , якщо $p/p_s = 5,01$; $V_{\text{мол}} = 89 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, $\sigma = 28,9 \text{ мДж/м}^2$.

12. Обчислити поверхневий натяг гліцерину, якщо в капілярі з радіусом $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ він піднявся на висоту $26,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Густина гліцерину $1,26 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

13. Яке значення поверхневого натягу ртуті, якщо у скляному капілярі з радіусом $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ стовпчик її знизився на $12 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ нижче рівня ртуті у судині?

14. Знайдіть поверхневий натяг ізобутилового спирту, якщо за допомогою сталагмометра отримані такі дані: кількість краплинок ізобутилового спирту 52, його густина $0,89 \text{ г/см}^3$, кількість краплинок води – 40, поверхневий натяг води $73,26 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

15. Визначити величину питомої поверхні суспензії каоліну, густина якої дорівнює $2,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, якщо її частинки прийняти сферичними, а середній діаметр вважати рівним $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$; маса суспензії – $0,02 \text{ кг}$.

16. Визначити адсорбцію розчину CH_3OH масової концентрації 20 % при 293 К , якщо поверхневий натяг розчину – $85,8 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, поверхневий натяг води $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, густина розчину – $1,210 \text{ г/см}^3$.

17. Визначити поверхневий надлишок (кмоль/м^2) фенолу при 293 К для концентрації розчину $0,0625 \text{ моль/л}$. Поверхневий натяг води при цьому становить $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, а розчину фенолу вказаної концентрації – $43,3 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

18. Обчислити поверхневий надлишок (кмоль/м²) для водного розчину фенолу; 0,0625 кмоль/м – концентрація фенолу, а поверхневий натяг розчину $43,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² при 20 С°.

19. Визначити адсорбцію розчину NaOH масовою концентрацією 20 % при температурі – 293 К, якщо поверхневий натяг води – $72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м, густина розчину – 1,210 г/моль.

20. За константами рівняння Ленгмюра $\Gamma_{\infty} = 413,6 \cdot 10^{-3}$ кмоль/кг, $K = 0,1 \cdot 10^{-2}$ м²/Н розрахувати адсорбцію на активованому вугіллі при рівноважних тисках $10 \cdot 10^2$, $50 \cdot 10^2$, $200 \cdot 10^2$ Па. Як зміниться величина адсорбції зі збільшенням тиску?

21. Знайти поверхневу активність валеріанової кислоти на межі її водного розчину з повітрям при $C = 0,001$ кмоль/м³, якщо значення констант рівняння Шишковського: $a = 17,7 \cdot 10^{-3}$, $b = 19,72$.

22. Розрахуйте капілярний тиск у краплині ртуті з дисперсністю 1 мкм^{-1} , якщо поверхневий натяг ртуті становить $0,475$ Дж/м².

23. За даними щодо адсорбції бензолу на вугіллі

p , Па	1,03	6,67
$A \cdot 10^2$, моль/кг	1,57	7,58

і використовуючи рівняння Ленгмюра, розрахувати площу, яку займає одна молекула бензолу, якщо питома поверхня вугілля дорівнює $73,7 \cdot 10^3$ м²/кг.

24. Визначити константи рівняння Фрейндліха, якщо при адсорбції оцтової кислоти вугіллям отримано:

C , ммоль/см ³	0,018	0,126
x/m , ммоль/м	0,467	1,11

25. Використовуючи рівняння БЕТ, розрахувати питому поверхню адсорбенту по ізотермі адсорбції бензолу, якщо:

p/p_s	0,04	0,27
A , моль/кг	0,348	0,805

Площа, яку займає одна молекула бензолу, складає $0,49 \text{ нм}^2$.

26. Визначити коефіцієнт розтікання води по поверхні, якщо кут змочування 90° , а поверхневий натяг води $71,96 \text{ мДж/м}^2$.

27. Розгляньте можливість розтікання розчину валеріанової кислоти по поверхні ртуті, якщо поверхневий натяг на межі розподілу фаз "розчин – повітря" дорівнює 25 мДж/м^3 , "ртуть – повітря" $47,5 \text{ мДж/м}$, "ртуть – розчин" $32,9 \text{ мДж/м}^2$. Пояснити, як при цьому орієнтуються молекули валеріанової кислоти до води і ртуті.

МОДУЛЬ 2. ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ (ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ, МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ, ОПТИЧНІ). АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ. КОАГУЛЯЦІЯ. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ У ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ. НАПІВКОЛОЇДИ ТА РОЗЧИНИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

ТЕМА 4. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Специфіка формування і поведінки колоїдних систем багато в чому визначається наявністю електричного заряду на частинках дисперсної фази. У свою чергу, утворення електричного заряду визначається властивостями дисперсійного середовища, зокрема, природою розчинника, його фізико-хімічними характеристиками (діелектричною проникністю, поляризованістю, в'язкістю, наявністю сторонніх домішок тощо), а також зовнішніми умовами – температурою, тиском.

Поведінка колоїдних систем з урахуванням електричних явищ, які супроводжують їх формування та існування, є предметом вивчення даного розділу курсу.

4.1. Основні електрокінетичні явища: електрофорез, електроосмос

Наявність на частинках дисперсної фази електричного заряду вперше встановлено Ф. Рейссом у 1808 р. Схема його дослідів наведена на рис. 24.

Дві трубки ставили в глину, заповнювали водою, розміщували в них електроди A і K , на які подавали постійну напругу. Через певний проміжок часу в трубці з позитивним електродом вода каламутніла, в той час як у трубці з негативним електродом вона залишалася чистою. Рейсс зробив припущення, що існує певний вплив електричного поля на характер поведінки частинок глини. Під його дією відбувається переміщення частинок глини до пози-

тивного електрода. Це свідчить про наявність у них глини певного заряду.

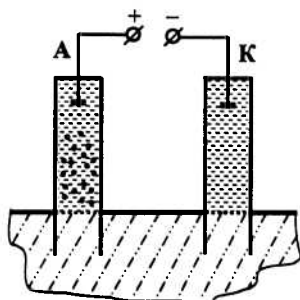


Рис. 24. Схема дослідів Рейсса з електрофорезу

Надалі було встановлено закономірності явища перенесення частинок дисперсної фази у зовнішніх електричних полях. Так, це відбувається з постійною швидкістю; швидкість лінійно збільшується зі зростанням різниці потенціалів між електродами і зменшується зі збільшенням в'язкості середовища.

Явище перенесення частинок під дією зовнішнього електричного поля називається електрофорезом або катафорезом.

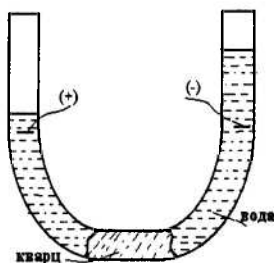


Рис. 25. Схема дослідів Рейсса з електроосмосу

Рейсс також відкрив ефект спрямованого переміщення частинок дисперсної фази крізь пористу тонкокапілярну систему (кварц) (рис. 25). Спочатку рівень води в обох колінах U-подібної

трубки був однаковим. При накладанні на систему зовнішнього електричного поля відбувається переміщення води в коліно з негативним електродом до досягнення певної різниці рівнів в обох колінах.

Процес, подібний до електрофорезу, проходить з постійною швидкістю; кількість рідини (води), яка переміщується, прямо пропорційна різниці потенціалів і діелектричній проникності води та обернено пропорційна її в'язкості.

Удосконалюючи досліди Рейсса (досліди проводилися з використанням різних мембран і рідких середовищ), Відеманн установив, що кількість рідини, яка пройшла через капіляри пористої мембрани, прямо пропорційна силі струму. При постійній густині струму ($j = I/S = \text{const}$) кількість розчинника не залежить від площі поперечного перерізу і товщини діафрагми (мембрани).

Явище проходження розчинника через пористі мембрани під дією зовнішнього електричного поля називається електроосмосом або електроендоосмосом.

Природа електрофорезу і електроосмосу однакова – наявність зарядів у рідкій і твердій фазах. При цьому характерним є наявність переважно позитивного заряду на частинках дисперсійного середовища і негативного – на частинках дисперсної фази.

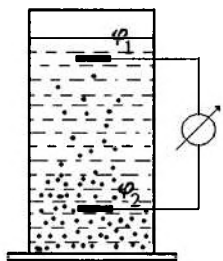


Рис. 26. Ефект Дорна або потенціал седиментації

Надалі було відкрито ще два явища, які належать до електрокінетичних і є, певною мірою, оберненими явищам електрофорезу і електроосмосу. Так, Дорн спостерігав виникнення різниці поте-

нціалів між двома електродами, розташованими у вертикальній площині в колоїдному розчині, при осіданні частинок дисперсної фази під дією сил тяжіння (рис. 26). Це так званий *ефект Дорна*, або *потенціал седиментації* – явище певною мірою протилежне електрофорезу.

Другий ефект відкрив Квінке в 1859 р. (схему дослідів наведено на рис. 27): при протіканні рідини через пористу діафрагму (мембрану) на електродах, розташованих по обидва боки мембрани, виникала різниця потенціалів. Це явище одержало назву *ефекту Квінке*, або *потенціалу протікання (потенціалу течії)*. Воно певною мірою протилежне ефекту електроосмосу.

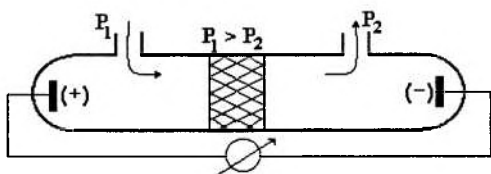


Рис. 27. Ефект Квінке або явище виникнення потенціалу протікання (потенціалу течії)

Всі перераховані вище ефекти одержали назву *електрокінетичних явищ*, оскільки електричні ефекти супроводжуються чи обумовлюються рухом заряджених частинок. Для розуміння природи цих явищ необхідні моделі формування зарядів на частинках колоїдної системи.

4.2. Подвійний електричний шар: будова та особливості

Згідно з сучасною точкою зору на природу електрокінетичних явищ, формування зарядів на частинках колоїдної системи пояснюється наявністю *подвійного електричного шару (ПЕШ)*. Виникнення ПЕШ зумовлено селективною адсорбцією одного із іонів електроліту на поверхні частинок дисперсної фази або іонізацією поверхневих молекул речовини.

Приклад селективної адсорбції було розглянуто раніше в п. 3.10 (рис. 19). Схематично формування подвійного електричного шару показано на рис. 28. Іони йоду (*потенціалвизначні іони*) з розчину здатні добудовувати кристалічну структуру AgJ, надають часткам дисперсної фази негативного заряду. Іони калію (*протиіони*) знаходяться в розчині поблизу міжфазної поверхні. У цілому ж весь комплекс, який називається *міцелою*, залишається електронейтральним.

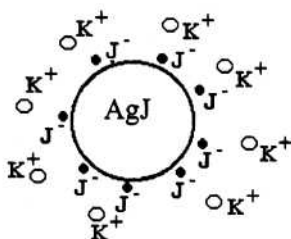


Рис. 28. Схема виникнення ПЕШ на кристалах AgI у розчині KI

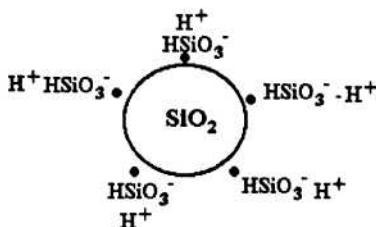
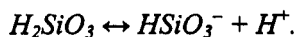


Рис. 29. Схема виникнення ПЕШ на кристалах SiO₂ за механізмом дисоціації поверхневих молекул

Прикладом формування подвійного електричного шару за рахунок іонізації поверхневих молекул речовини може служити утворення міцел на кристалах водного золю двоокису кремнію. Молекули SiO₂ гідратують з утворенням кремнієвої кислоти H₂SiO₃, яка дисоціює за схемою:



При цьому силікатні іони залишаються на поверхні частинки, обумовлюючи її негативний заряд, а іони водню залишаються в розчині. Схематично структура такого комплексу наведена на рис. 29. Очевидно, що, як і в попередньому випадку, весь комплекс (міцела) залишається електронейтральним.

Таким чином, першопричиною електрокінетичних явищ є формування на поверхні частинок дисперсної фази подвійного електричного шару. Теорія формування ПЕШ пройшла низку етапів, на яких слід зупинитися докладніше.

4.2.1. Теорія Гельмгольца-Перрена. Згідно з цією теорією ПЕШ має вигляд плоского конденсатора (рис. 30, а), одна з обкладинок якого знаходиться на адсорбенті, а друга, яка несе іони протилежного знака – у розчині на відстані δ , що дорівнює подвоєному радіусу іонів.

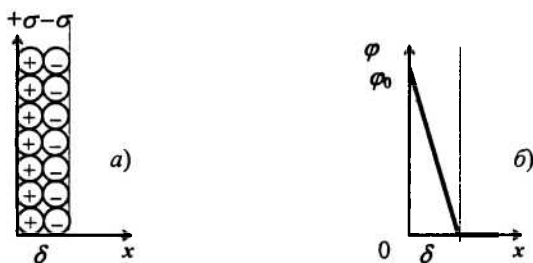


Рис. 30. Структура подвійного електричного шару за теорією Гельмгольца-Перрена:

- а) розподіл зарядів;
б) розподіл потенціалів

Характер зміни потенціалу в подвійному електричному шарі описується лінійною залежністю (рис. 30, б), а величина поверхневої густини заряду σ може бути розрахована за формулою:

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta} \cdot \varphi_0, \quad (4.1)$$

де ε – діелектрична проникність середовища, що заповнює простір між обкладками конденсатора;

φ_0 – різниця потенціалів між дисперсною фазою і розчином;

δ – відстань між обкладинками конденсатора.

Незважаючи на простоту, ця теорія, з точки зору практичного використання, має вкрай обмежене застосування і має чисто історичний інтерес щодо розвитку поглядів на природу електрокінетичних явищ. Основний недолік цієї теорії – мала товщина ПЕШ, що наближається до розмірів молекул. Експерименти показують, що реальна зона зміни потенціалу в межах ПЕШ істотно вища. Крім того, уявлення про ПЕШ як про плоский конденсатор не дозволяють пояснити принципове розходження між термодинамічним і електрокінетичним потенціалами, не дозволяє пояснити ефект Дорна та інші явища, властиві колоїдним системам.

4.2.2. Теорія Гуї-Чепмена. Ця теорія певною мірою усуває недоліки, властиві теорії подвійного електричного шару Гельмгольца-Перрена. Принциповим її нововведенням є те, що протиіони розосереджені в розчині, а не сконцентровані в міжфазній межі (рис. 31, *a*). 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 (рис. 32). Поблизу поверхні притягується більша їх кількість за рахунок дії електричного поля. З віддаленням від фазової межі це поле слабне, а вплив теплового руху стає визначальним. Кінцевим результатом такого конкуруючого впливу стає динамічна рівновага, тобто існування рухливого дифузійного шару.

Функціональні залежності, що визначають характер розподілу обох видів іонів в об'ємі електроліту поблизу поверхні адсорбента, можна отримати з використанням закону розподілу Больцмана. Уявимо в об'ємі електроліту певну площину, розташовану на відстані x від поверхні адсорбента. Потенціал точок цієї площини φ_x . Позначимо концентрації обох видів іонів у цій площині через C_+ і C_- . Тоді одержимо очевидні співвідношення:

а) для $x = \infty$

$$C_+ = C_- = C_\infty,$$

де C_∞ – концентрація електроліту на досить великій відстані від поверхні адсорбенту;

б) для малих значень x

$$C_+ = C_\infty \cdot e^{-\frac{F \cdot z \cdot \varphi_x}{RT}}, \quad (4.2)$$

$$C_- = C_\infty \cdot e^{\frac{F \cdot z \cdot \varphi_x}{RT}}, \quad (4.3)$$

де F – число Фарадея;

z – заряд (валентність) іона;

R – універсальна газова постійна;

T – температура.

Залежності (4.2) і (4.3) наведено на графіках рис. 32. На фазовій межі φ_x дорівнює φ_0 і відповідає термодинамічному потенціалу поверхні.

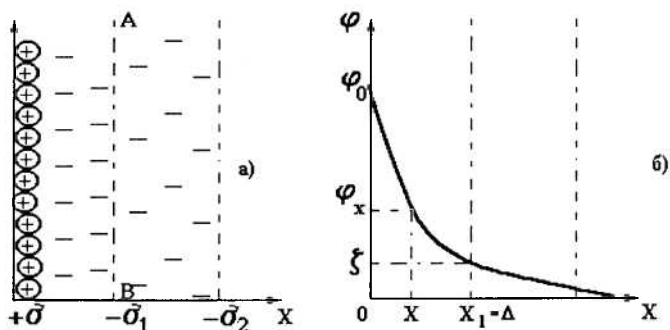


Рис. 31. Структура ПЕШ згідно з теорією Гуї-Чепмена:

а) розподіл зарядів;

б) розподіл потенціалів

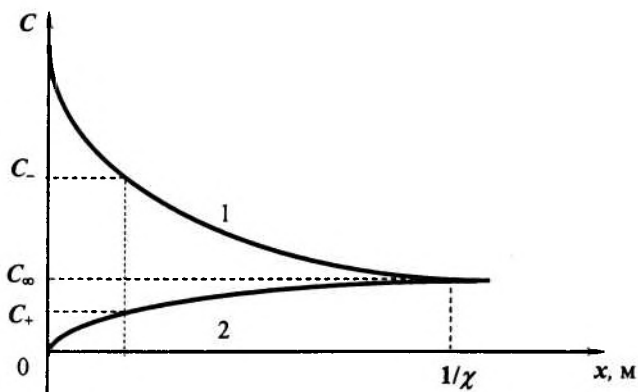


Рис. 32. Залежність концентрації протиіонів (1) та потенціалвизначних іонів (2) від відстані від поверхні адсорбента; $1/\chi$ – товщина ПЕШ

Теорія Гуї-Чепмена дозволяє пояснити деякі електрокінетичні явища, зокрема явища електрофорезу і електроосмосу. Так, на деякій досить малій відстані від міжфазної межі $x_1 = \Delta$, де потенціал ще не знижується до потенціалу іншої фази, різниця потенціалів визначається поверхневою густиною зарядів σ_2 . Цей потенціал і визначатиме можливі переміщення в площині ковзання AB (рис. 31), тобто характеризувати явища електрофорезу і електроосмосу. Величина цього потенціалу (ζ -потенціалу) одержала назву *електрокінетичного потенціалу* (кінець лінійної ділянки падіння потенціалу на рис. 31).

При переміщенні фаз (дисперсна фаза і дисперсійне середовище) відносно одна одної під дією електричного струму відбувається розрив ПЕШ у площині ковзання (тобто частина іонів переміщується разом з частинками, а інша – залишається у розчині (дисперсійному середовищі). В результаті дисперсна фаза і дисперсійне середовище виявляються протилежно зарядженими.

Площина ковзання проходить у дифузійній частині ПЕШ. Вона може знаходитися на різній відстані від міжфазної поверхні. Ця відстань залежить від швидкості руху фаз, рН розчину (дис-

персійного середовища), ступеня розведення або концентрації колоїдної системи, температури, природи фаз та інших факторів.

Потенціал, що виникає в дифузійній частині ПЕШ по площині ковзання при переміщенні фаз відносно одна одної, називається електрокінетичним потенціалом (ξ -потенціалом).

Фізичний зміст ξ -потенціалу визначається як робота, необхідна для переміщення одиничного заряду з точки в об'ємі розчину з нульовим потенціалом у площину ковзання з потенціалом, який дорівнює ξ .

Відзначимо, що введення в розчин індиферентного електроліту практично не впливає на значення термодинамічного потенціалу φ_0 , в той час як електрокінетичний потенціал істотно змінюється залежно від концентрації індиферентного електроліту (рис. 33). При досить високих концентраціях (C_{11}) дифузійний шар може стиснутися до мономолекулярного шару, і ПЕШ перетвориться в шар Гельмгольца-Перрена. При цьому ζ -потенціал дорівнюватиме нулю.

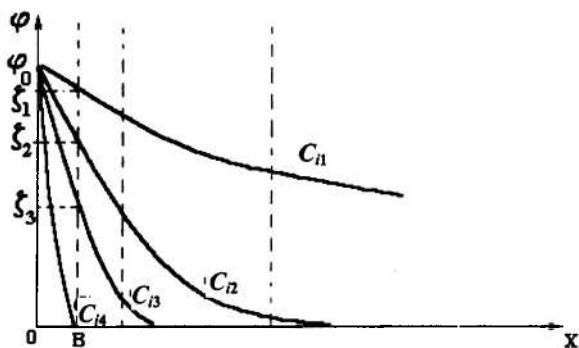


Рис. 33. Вплив концентрації індиферентного електроліту C_i на товщину подвійного електричного шару та на величину електрокінетичного потенціалу ζ :
 $C_{11} < C_{12} < C_{13} < C_{14}$

Зі зниженням концентрації протиіонів дифузійний шар розширюється, а величина електрокінетичного потенціалу зростає.

Відзначимо деякі недоліки теорії ПЕШ за Гуї-Чепменом.

1. У теорії Гуї-Чепмена нехтують реальними розмірами іонів; вважається, що заряджені іони – точкові заряди.

2. Теорія не пояснює явище перезарядження – зміни знака електрохімічного потенціалу при введенні в систему електролітів з багатовалентними іонами, що несуть заряд, протилежний заряду дисперсної фази.

3. Теорія не пояснює різної дії іонів однакової валентності, але різних за природою, на подвійний електричний шар; зокрема, ефективність дії іонів однакової валентності зростає зі збільшенням радіуса іонів.

4. Теорія Гуї-Чепмана добре описує явища у сильно розведених розчинах, але не придатна для розчинів сильної концентрації.

Всі ці недоліки усунуті в теорії ПЕШ, запропонованій Штерном, яка на сьогодні найбільш точною.

4.2.3. Теорія Штерна. У цій теорії об'єднано дві попередні. В її основу Штерн заклав два принципово нових положення.

1. Реальні іони мають скінченні розміри і отже, вони не можуть наближатися до поверхні адсорбента на відстань ближче, ніж радіус іона.

2. При взаємодії іонів з поверхнею адсорбента необхідно враховувати наявність взаємодії двох типів – електричного і неелектричного (адсорбційного). Молекулярні (адсорбційні) сили є відносно далекодіючими, однак на малих відстанях вони зменшуються швидше електричних. При формуванні ПЕШ ці сили слід враховувати тільки біля самої поверхні – на відстанях у кілька десятків нанометрів.

Схема будови подвійного електричного шару за теорією Штерна і розподіл потенціалу в ньому наведені на рис. 34. Перший шар протиіонів, або навіть кілька перших шарів проти іонів, утримуються поблизу поверхні адсорбента як силами електростатичного поля, так і поля адсорбційних сил. Цей шар товщиною δ (за рис. 34) формує поблизу поверхні адсорбента плоский конденсатор, передбачений теорією Гельмгольца-Перрена. Він характеризується різким падінням потенціалу за лінійним законом. Цей шар називають *адсорбційним*, або *штерновським шаром*.

Інші протиіони концентруються в дифузійній частині ПЕШ, яка називається *шаром Гуї*.

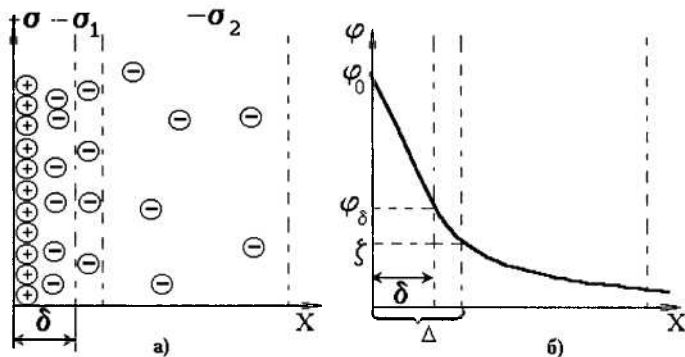


Рис. 34. Схема будови ПЕШ за теорією Штерна (а) і розподіл потенціалу в ньому (б)

Повне падіння потенціалу складається з потенціалу ϕ_δ і різниці потенціалів $\phi_0 - \phi_\delta$ між обкладинками конденсатора. Характерним є те, що місце розташування площини ковзання AB не визначено, і в загальному випадку воно не збігається з координатою δ шару Гельмгольца.

Така схема формування ПЕШ пояснює вплив концентрації протиіонів індиферентних електролітів і введення іонів більш високої валентності на характер зміни ζ -потенціалу. Так, додавання електроліту підвищує кількість іонів, що попадають у шар Гельмгольца. Згідно з теорією ПЕШ Штерна, це приводить до звуження ПЕШ до товщини бімолекулярного шару (теорія Гельмгольца-Перрена) і до зменшення електрокінетичного потенціалу (ζ -потенціалу) до нуля. Навпаки, розведення електроліту супроводжується розширенням дифузійного шару Гуї і збільшенням ζ -потенціалу.

Вплив природи і валентності протиіонів можна пояснити так. Якщо протиіони мають різну валентність, то товщина шару Гуї і кількість протиіонів у шарі Гельмгольца визначатимуть саме їхньою валентністю, тобто переважною дією електричних сил. Очевидно, що шар Гуї буде тим тонший, а ζ -потенціал тим менший, чим вища валентність протиіонів. При однаковій валентнос-

ті, але різній природі протиіонів товщина ПЕШ і кількість протиіонів у шарі Гуї визначатимуться адсорбційною здатністю іонів, обумовлених їхньою поляризованістю і гідратацією. Останні дві характеристики визначаються дійсними розмірами іонів, або, що те саме, їхнім положенням у періодичній системі Д.І. Менделєєва.

Теорія Штерна дала можливість пояснити ефект перезарядження, суть якого ілюструється схемою розподілу потенціалу, наведеною на рис. 35.

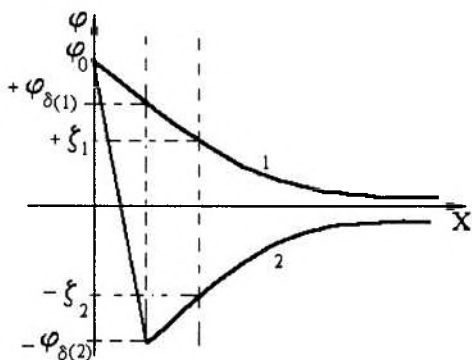


Рис. 35. Розподіл потенціалу в ПЕШ до перезарядки (1) і після перезарядки (2) іонами, що легко адсорбуються

Багатовалентні іони, втягуючись у шар Гельмгольца як за рахунок сильних електричних полів (полівалентність), так і сильних адсорбційних полів (поляризованість), можуть адсорбуватися в такій кількості, що не тільки нейтралізують заряд твердої поверхні, але й перезаряджають її. Якщо при цьому знак термодинамічного потенціалу φ_0 не зміниться, то знаки φ_δ і ζ зміняться на протилежні (за схемою: $\varphi_{\delta 1}$ на $-\varphi_{\delta 2}$, а ζ_1 на $-\zeta_2$). Незмінність знака φ_0 пояснюється тим, що чужорідні іони не можуть добудовувати кристалічну решітку твердої фази.

Якщо ж значно підвищити концентрацію полівалентних іонів, то в системі спостерігатиметься зниження товщини дифузійного шару до товщини шару Гельмгольца. При цьому ζ -потенціал буде знижуватися, поки не стане рівним нулю – настає так званий *ізоелектричний стан системи*.

Розглянутий приклад перезарядження є характерним для введення індиферентних електролітів. Якщо ж використовувати неіндиферентні електроліти (наприклад, введення в золь йодистого срібла, стабілізованого азотнокислим сріблом, йодистого калію), то в результаті перезарядження відбудеться не тільки зміна знака електрокінетичного потенціалу ξ , але і термодинамічного потенціалу φ_0 (див. рис. 36).

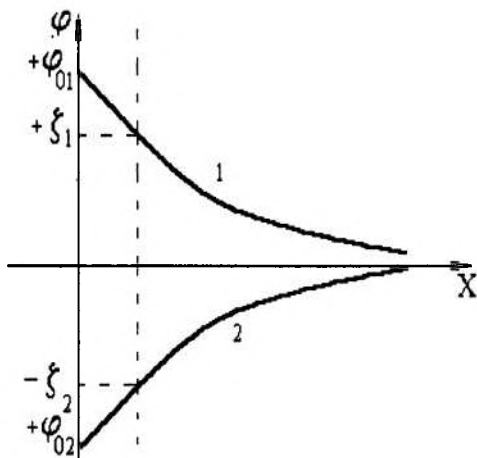


Рис. 36. Зміна термодинамічного φ_0 і електрокінетичного ξ потенціалів при перезарядці у випадку неіндиферентного електроліту:

1 – до перезарядки;
2 – після перезарядки

До перезаряджання потенціаловизначальним іоном був Ag^+ , протиіоном – NO_3^- . Частинки золю були заряджені позитивно. Після введення надлишку KJ потенціаловизначальним іоном стане J^- , а протиіоном – K^+ (див. рис. 28). Частинки золю здобувають негативний заряд (зміна φ_{01} на $-\varphi_{02}$). Азотнокисле срібло, що знаходилося до перезарядження в розчині, вступає в реакцію з KJ , у результаті в розчині утвориться додаткова кількість негативно зарядженої дисперсної фази.

Крім введення електролітів (індиферентних і неіндиферентних), на електрокінетичний потенціал впливає рН розчину (дис-

персійного середовища), ступінь розведення або концентрація колоїдної системи, температура, природа дисперсійного середовища та інші фактори. Вплив їх на ζ -потенціал визначає характер проходження електрокінетичних явищ, зокрема, швидкості процесів електрофорезу і електроосмосу.

4.3. Будова колоїдних міцел

Аналіз історії розвитку поглядів на будову колоїдних частинок дозволяє виділити два принципово різних підходи – *хімічний* і *фізичний*. Представниками хімічного підходу (Гордис, Дюкло, Паулі) висувалася ідея формування частинок за механізмом перебігу реакції між матеріалом дисперсної фази і дисперсійним середовищем. Слід зазначити, що такий підхід не пояснював багато ефектів, тому представляє лише історичний інтерес.

Ми будемо розглядати фізичний (адсорбційний) підхід. Уперше ідею адсорбційного механізму утворення колоїдних міцел висунув у 1914 р. Панет. Він показав, що кристали деяких нерозчинних солей інтенсивно адсорбують з навколишнього середовища (розчину) іони, які утворюють із протилежно зарядженими іонами кристалічної решітки поверхні адсорбента важкорозчинні сполуки. Причина полягає в тому, що при утворенні малорозчинної солі енергія гідратації завжди менша за енергію кристалічної решітки.

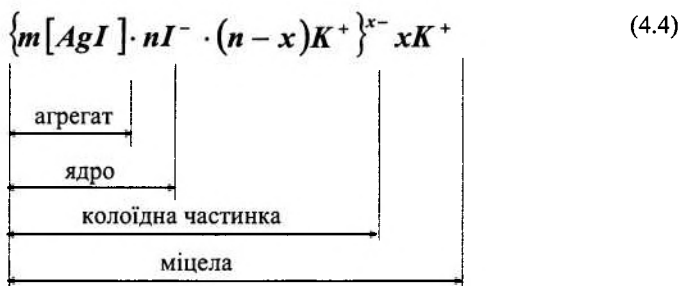
Фаянс розвинув ідею Панета і запропонував схему будови міцел колоїдної системи. Опускаючи історичний аспект, розглянемо основні положення теорії Фаянса-Панета.

1. Заряд колоїдної частинки, яка утворюється за адсорбційним (фізичним) механізмом (рис. 28 і 29), завжди визначається *спорідненими іонами стабілізатора*, здатними добудувувати кристалічну решітку або адсорбуватися на поверхні кристала.

2. Добудовування решітки може здійснюватися не тільки іонами, що входять до її складу, а й ізоморфними іонами (наприклад, добудовування здійснюється не тільки іонами J^- , й іонами Bg^- чи Cl^- (рис. 28)).

3. Стабілізатором може бути будь-яка речовина, що містить іони, здатні добудувувати решітку або адсорбуватися на ній.

Отже, можна запропонувати структуру міцели й аналітичний вираз для опису цієї структури (на прикладі кристалів Ag; стабілізатор KI):

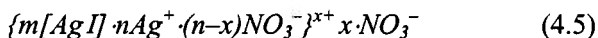


Усередині міцели знаходиться кристалик Ag, що містить m молекул. Н.А. Пісков назвав цю частину *агрегатом*. На поверхні кристалів адсорбується n іонів I^- , що надають ядру негативного заряду. Ці іони називаються *потенціалутворюючими* (див. вище), а агрегат разом з цими іонами складає *ядро міцели*.

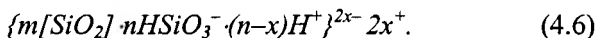
Протиіони K^+ поділяються на дві частини. Одна з них, що містить $(n-x)$ іонів K^+ , розташовується поблизу ядра (в так званому *адсорбційному шарі*), досить міцно зв'язана з ядром електростатичними і адсорбційними силами. В зовнішньому полі ця група іонів разом з ядром рухатиметься до анода. Умовно можна вважати, що протиіони K^+ в адсорбційному шарі разом із еквівалентним числом іонів I^- – це молекули KI, які не продисоціювали.

Ядро разом з частиною міцно зв'язаних з ним протиіонів називається *колоїдною частинкою*. На відміну від міцели, яка у цілому є електронейтральною, колоїдна частинка завжди має заряд (у даному випадку – негативний). Як правило, $m \gg n$.

Аналогічно можна виразити структуру міцели з позитивно зарядженою частинкою



або негативно зарядженою (див. рис. 29):



Протиіони, що знаходяться ближче до периферійної частини міцели, утворюють *дифузійний шар*, який досить слабко зв'язаний з колоїдною частинкою. У зовнішньому полі (наприклад, при електрофорезі) ця частина «відривається» від колоїдної частинки і починає рухатися до катода. Межа колоїдної частинки називається *границею ковзання (площиною ковзання)*. По цій межі відбувається розрив ПЕШ; вона ж (межа) визначає виникнення електрокінетичного потенціалу (ζ -потенціалу).

При відомих параметрах проведення процесу електрофорезу і характеристик середовища, значення електрокінетичного потенціалу можна розрахувати за *рівнянням Гельмгольца-Смолуховського*:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot U_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}, \quad (4.7)$$

або

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \chi \cdot V}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}, \quad (4.8)$$

де η – динамічна в'язкість;

U_0 – лінійна швидкість руху фаз;

E – напруженість електростатичного поля;

χ – питома електропровідність середовища;

ε – її діелектрична проникність;

I – сила струму при електрофорезі.

Експериментальні методи визначення ζ -потенціалу розглядаються в лабораторному практикумі. Тут слід згадати лише декілька загальних принципів і методів визначення цього параметра:

1. Електрофоретичні методи.
2. Метод Гітторфа.
3. Метод рухливої межі.
4. Метод Тизеліуса (різновид методу рухливої межі).
5. Ультрамiкроскопiчний метод.
6. Електроосмотичний метод.

Вибір того чи іншого методу залежить від колоїдної системи (її фізико-хімічних характеристик), завдань дослідження, необхідної точності визначення електрокінетичного потенціалу та ін.

4.4. Практичне використання електрокінетичних явищ

Використання електрокінетичних явищ у різних галузях народного господарства, в тому числі й у технологічних процесах харчових виробництв, відкриває широкі перспективи створення нових технологій виробництва продуктів харчування, удосконалення відомих технологій з метою підвищення якості продукції, інтенсифікації технологічних процесів виробництва продуктів переробки молока, приготування соків, вина та ін.

Застосування електрокінетичних явищ дозволяє визначити одну з важливіших характеристик колоїдних розчинів – величину електрокінетичного потенціалу (ζ -потенціалу). За допомогою електрофорезу можна розділяти на фракції такі складні суміші, як білки (природні і штучні), інші високомолекулярні сполуки. Аналіз властивостей окремих фракцій відкриває перспективи створення нових продуктів харчування, зокрема харчових добавок.

Окремим напрямком є застосування електрокінетичних явищ у різних галузях техніки та наукових дослідженнях. Так, за допомогою методу електрофорезу наносять тонкі однорідні плівки і покриття на складні поверхні з електропровідного матеріалу. Товщину плівок досить легко регулювати. Метод електрофорезу в таких середовищах, як спирт, ацетон та їх аналоги, дозволяє уникнути виділення газів на електродах навіть при високих значеннях сили струму, що істотно підвищує якість покриттів, поліпшує їхню структуру.

Електрофорез застосовується також при одержанні неметалічних покриттів, наприклад з каучуку.

Електрофорез застосовується для руйнування аерозолів.

Явище електроосмосу використовують у процесах сушіння, зокрема, при зневоднюванні пористих матеріалів, мікрофільтрації та ряді інших наукових дослідженнях.

Контрольні запитання до теми 4

1. Електрокінетичні явища. Причини їх виникнення.
2. Які можливі причини виникнення подвійного електричного шару на міжфазній поверхні? Наведіть приклади механізмів утворення ПЕШ в різних дисперсних системах.
3. Як утворюється подвійний електричний шар?
4. Яка будова подвійного електричного шару згідно з теоріями Гельмгольца, Гуї, Чепмена та Штерна?
5. Що називають термодинамічним потенціалом?
6. Напишіть міцелу AgJ , стабілізованого AgNO_3 , та поясніть її будову.
7. Напишіть рівняння реакції отримання золя AgBr з негативно зарядженими колоїдними частинками. Наведіть схему і формулу міцели, назвіть її складові частини.
8. Що називають електрокінетичним потенціалом?
9. Від яких факторів залежить величина поверхневого і електрокінетичного потенціалів?
10. Чим відрізняються термодинамічний та електрокінетичний потенціали? Як вони залежать від концентрації електроліту у середовищі?
11. Поясніть явище перезарядження поверхні.
12. Назвіть методи визначення електрокінетичного потенціалу та розрахунок електрофоретичної швидкості.
13. За яких умов застосовне рівняння Гельмгольца-Смолуховського для швидкості електрофорезу?
14. У яких галузях промисловості застосовуються електрокінетичні явища?

ТЕМА 5. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Вивчення молекулярно-кінетичних і оптичних властивостей дисперсних систем є подальшим етапом аналізу поведінки колоїдних та мікрогетерогенних утворень в дисперсійному середовищі. З курсу фізики відомо, що для газів характерний хаотичний рух молекул; методами статистики встановлена незмінність при даній температурі середньої кінетичної енергії поступального руху молекул при істотному розкиді швидкостей руху окремих молекул (розподіл Максвелла за швидкостями хаотичного руху молекул газу).

У твердих тілах атоми хаотично коливаються навколо свого положення рівноваги.

Рідини за характером хаотичного руху молекул займають проміжне положення між газами і твердими тілами. Злагодженої теорії рідини дотепер не існує. Найбільш точно деякі властивості рідини описує теорія Френкеля-Ейрина, що спирається на поняття *ближній* і *далекій порядок*, самодифузія, вимушена дифузія та ін. Для аналізу особливостей теплового руху в колоїдних і мікрогетерогенних системах в якості базової моделі використовують *броунівський рух*.

Пройшовши ряд неспроможних гіпотез (наприклад, пояснення броунівського руху в рідинах наявністю конвекційних струмів), сучасна теорія рідини базується на *молекулярно-кінетичній природі*, або, іншими словами, закономірності процесів переносу в рідинах прийнято пояснювати з позицій теплового руху молекул. Правильність такого підходу підтверджена теоретичними розрахунками Ейнштейна і Смолуховського, а також експериментальними даними Перрена.

Даний розділ курсу розглядає основні фундаментальні положення сучасної теорії рідин відповідно до аналізу поведінки колоїдних систем.

5.1. Дифузійні процеси в колоїдних системах

При аналізі дифузійних явищ відносно колоїдних систем будемо нехтувати наявністю заряду на частинках дисперсної фази, істотним розходженням розмірів частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища, тобто на даному етапі будемо користуватися ідеалізованою моделлю колоїдної системи.

Отже, для істинних розчинів і колоїдних систем визначення явища дифузії має такий вигляд.

Дифузія – це процес довільного переміщення молекул або іонів колоїдних частинок під впливом теплового руху в напрямку вирівнювання їх концентрації по об'єму дисперсного середовища.

Часто, розглядаючи процеси дифузії, за рушійну силу приймають осмотичний тиск (першим цю ідею висловив Нернст у 1885 р.). У переважній більшості випадків такий підхід правомірний (але не завжди).

При дифузії здійснюється перенесення кількості речовини, яку можна розрахувати за рівнянням Фіка:

$$dm = -D \cdot \frac{dC}{dx} \cdot S \cdot d\tau, \quad (5.1)$$

$$m = -D \cdot \frac{dC}{dx} \cdot S \cdot \tau, \quad (5.2)$$

$$j_D = -D \frac{dC}{dx}, \quad (5.3)$$

де j_D – потік дифузії;

D – коефіцієнт дифузії;

(dC/dx) – градієнт концентрації цієї речовини.

Із рівняння (5.2) при $dC/dx = -1$, $S = 1$, $\tau = 1$ можна сформулювати фізичний зміст коефіцієнта дифузії:

Коефіцієнт дифузії D – фізична величина, яка чисельно дорівнює кількості речовини, що переноситься через одиничну площадку за одиницю часу при градієнті концентрації, який дорівнює одиниці зі знаком мінус.

Для реальних систем з конкретними фізичними властивостями Ейнштейн одержав рівняння, яке зв'язує коефіцієнт дифузії з температурою системи T , в'язкістю дисперсійного середовища η і радіусом частинок дисперсної фази r . Модельним допущенням при одержанні цього рівняння є сферична форма частинок дисперсної фази. Другим допущенням є те, що дифузію пропонується розглядати як спрямоване переміщення частинок з **постійною ефективною швидкістю U** . Це означає, що рівнодіюча сила двох макросил, які діють на частинку, дорівнює нулю. Тобто

$$F_1 = F_2, \quad (5.4)$$

де $F_1 = B \cdot U$ ($B = 6\pi\eta r$ – коефіцієнт Стокса) – сила тертя між частинкою і середовищем;

$F_2 = -dp/dx$ – рушійна сила, що діє на частинку і дорівнює градієнту осмотичного тиску (dp – різниця осмотичних тисків на елементарному відрізку dx).

Ця сила в перерахунку на одну частинку визначається формулою:

$$F_2 = -\frac{RT}{C \cdot N_A} \cdot \frac{dC}{dx}, \quad (5.5)$$

де C – молярна концентрація розчиненої речовини;

N_A – число Авогадро.

Опускаючи математичні перетворення, запишемо остаточний вираз для коефіцієнта дифузії:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{l}{B} = \frac{kT}{B}, \quad (5.6)$$

де k – стала Больцмана.

Вираз (5.6) і є рівнянням Ейнштейна для коефіцієнта дифузії D . Якщо частинки мають майже сферичну форму, рівняння (5.6) набуває вигляду:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{l}{6\pi \cdot \eta \cdot r} = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (5.7)$$

На основі рівняння (5.7) можна знайти молярну масу речовини дисперсної фази, якщо відома її густина ρ . Дійсно, з рівняння (5.7) знаходимо радіус частинки:

$$r = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot D} \quad (5.8)$$

Молярна маса M (маса одного моля) дорівнює добутку маси однієї частинки ($m_0 = \rho V$) на число Авогадро N_A . Об'єм однієї частинки становить $4/3\pi r^3$.

Тому

$$M = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot N_A \quad (5.9)$$

Експериментальних методів визначення параметрів дифузії досить багато (див. посібники до практичних занять з колоїдної хімії).

Розглянуті рівняння належать до дифузійних процесів в істинних розчинах. Для встановлення кількісних закономірностей дифузійних процесів для колоїдних систем Ейнштейн і незалежно від нього Смолуховський розробили досить простий підхід, заснований на встановленні залежності параметра Δ від коефіцієнта дифузії ($\Delta=f(D)$). Параметр Δ у роботах Ейнштейна і Смолуховського отримав назву *середньоквадратичного зсування частинки* (середнього квадратичного значення проекції зміщення частинки). Для частинок, які мають майже сферичну форму, залежність $\Delta=f(D)$ визначається за формулою:

$$\Delta = \sqrt{2 \cdot D \cdot \tau} \quad (5.10)$$

де τ – час, за який зсування частинки становить величину Δ .

З урахуванням формули (5.7), вираз (5.10) набуває вигляду:

$$\Delta = \sqrt{\frac{RT \cdot 2\tau}{N_A \cdot 6\pi \cdot \eta \cdot r}} = \sqrt{\frac{kT \cdot \tau}{3\pi \cdot \eta \cdot r}} \quad (5.11)$$

Вираз (5.11) в літературі з колоїдної хімії називається *рівнянням Ейнштейна-Смолуховського*.

Перевірка положень і висновків, прийнятих при одержанні залежності $\Delta=f(D)$ (роботи Сведберга, Зеддіга, Перрена) підтвердили правильність рівняння Ейнштейна-Смолуховського. Так, наприклад, Перрену вдалося неодноразово уточнити значення числа Авогадро, визначене іншими методами.

Дослідження явища дифузії в колоїдних системах, проведені Ейнштейном і Смолуховським, внесли значний вклад не тільки в колоїдну хімію, але й у фундаментальну науку про молекулярно-кінетичні властивості речовини. Дослідження броунівського руху колоїдних частинок привели до створення *теорії флуктуацій*, а також сприяли розвитку статистичної фізики.

5.2. Осмотичний тиск у колоїдних системах і обумовлені ним явища

Осмотичний тиск π сильно розведених колоїдних розчинів може бути розрахований за рівнянням:

$$\pi = \frac{\varpi}{V \cdot N_A} \cdot RT = \nu \cdot \frac{RT}{N_A} = \nu \cdot k \cdot T, \quad (5.12)$$

де ϖ – маса розчиненої речовини;

m – маса однієї частинки;

N_A – число Авогадро;

T – температура;

V – об'єм системи;

ν – концентрація частинок в одиниці об'єму.

Рівняння (5.12) аналогічне відомому рівнянню Вант-Гоффа для осмотичного тиску істинних розчинів (див. курс «Фізична хімія»):

$$\pi = \frac{\varpi}{V} \cdot RT = \frac{C}{M} \cdot RT, \quad (5.13)$$

де C – концентрація розчину (маса розчиненої речовини в одиниці об'єму);

M – молекулярна маса.

У цілому, молекулярно-кінетичні рівняння, виведені для істинних розчинів, прийнятні і для колоїдних систем з тією лише різницею, що молекулярну масу замінюють молярною масою.

Характерними рисами осмотичного тиску ліозолів у порівнянні з істинними розчинами є його мала величина і непостійність. Розглянемо ці характеристики докладніше.

5.2.1. Мала величина осмотичного тиску. Припустимо, що є дві колоїдні системи з осмотичними тисками π_1 і π_2 ($T = \text{const}$), і знайдемо їх відношення:

$$\pi_1 = v_1 \frac{RT}{N_A}; \quad \pi_2 = v_2 \frac{RT}{N_A}; \quad \frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_1}{v_2}. \quad (5.14)$$

З виразу (5.14) одержуємо висновок, що осмотичний тиск дисперсної системи визначається концентрацією частинок і не залежить від їхньої природи та розміру і має дуже мале значення порівняно з істинними розчинами. Дійсно, при однаковій масовій концентрації розчину кількість частинок в одиниці об'єму колоїдів буде набагато нижча, ніж в істинних розчинах (розміри частинок у багато разів перевищують розміри молекул та іонів), що, у свою чергу, визначає більш низький осмотичний тиск для колоїдів.

5.2.2. Нестійкість осмотичного тиску. Ця особливість колоїдних розчинів пояснюється явищем агрегації, характерним для колоїдних систем. Розглянемо дві колоїдні системи з однаковою за природою дисперсною фазою, однаковою масовою концентрацією, але з різним розміром частинок. Запишемо очевидне співвідношення:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\frac{C}{\frac{4}{3}\pi \cdot r_1^3 \cdot \rho}}{C} = \frac{r_2^3}{r_1^3}; \quad (5.15)$$

Із виразу (5.15) видно, що осмотичний тиск зворотно пропорційний кубу радіуса частинок колоїдної системи. Це означає, що навіть невеликі зміни розмірів частинок ведуть до істотних змін осмотичного тиску. Так, злипання (коагуляція) частинок призводить до різкого падіння осмотичного тиску. Навпаки, розпад агрегатів на первинні частинки супроводжується різким зростанням осмотичного тиску. Оскільки явища агрегації і деагрегації в колоїдних системах дуже чутливі до змін зовнішніх умов і відбуваються навіть при дуже незначних коливаннях зовнішніх факторів,

стає зрозумілим непостійність осмотичного тиску колоїдних систем і його залежність від передісторії розчину.

5.2.3. Седиментація. У розділі 4 було згадано ефект Дорна, який відображає поведінку заряджених частинок у полі сили тяжіння. Розглядаючи молекулярно-кінетичні явища в колоїдних системах, зокрема процеси дифузії, і зневажаючи дією сил гравітаційного тяжіння, ми вносили суттєві зміни при реєстрації ефектів поведінки цих систем. Отже, в полі сили тяжіння частинки з досить великою масою будуть осідати, або, як прийнято говорити, седиментувати. Оскільки вони мають різну масу, а їх переміщення в розчині підпорядковується законам броунівського руху, то згодом у системі встановиться певний рівноважний розподіл частинок по висоті або, якщо частинки досить важкі, вони випадають в осад.

Здатність будь-якої дисперсної системи зберігати рівномірний розподіл частинок по об'єму називається *седиментаційною (кінетичною) стійкістю*. Про цю характеристику системи є сенс говорити лише в тому випадку, коли система відноситься до *вільнодисперсної*, в якій кожна частинка вільна і хаотично рухається внаслідок броунівського руху.

Колоїдні системи за седиментаційною стійкістю займають проміжне положення між грубими системами (пил, суспензія піску у воді) і високодисперсними (гази, істинні розчини). Для перших характерним є відсутність броунівського руху і практично повна кінетична нестійкість. Для других властиві процеси теплового руху та дифузії, що й визначає їх седиментаційну стійкість.

Кількісну оцінку переваги дифузії над седиментацією (чи навпаки) легко одержати з порівняння дифузійних j_D і седиментаційних j_C потоків (рівняння (5.16) і (5.17)):

$$j_D = -D \frac{dC}{dx}; \quad (5.16)$$

$$j_C = u \cdot C = \frac{m \cdot g}{B} \cdot C, \quad (5.17)$$

де u – швидкість седиментації;

C – концентрація;

m – ефективна маса частинки;

B – коефіцієнт тертя між частинкою і дисперсійним середовищем;

g – прискорення вільного падіння.

Якщо поділити рівняння (5.17) на (5.16) і врахувати формулу (5.6), можна одержати параметр j_C/j_D :

$$\frac{j_C}{j_D} = -\frac{mg}{kT} \cdot \frac{C}{dC/dx} = -\frac{V(\rho - \rho_0)g}{kT} \cdot \frac{C}{dC/dx}, \quad (5.18)$$

де V – об'єм частинки;

ρ, ρ_0 – густина дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно.

Величина параметра j_C/j_D визначає необхідність врахувати той чи інший процес. Так, якщо $j_C/j_D \gg 1$, то можна при аналізі поведінки системи розглядати тільки одну седиментацію; при $j_C/j_D \ll 1$ – тільки одну дифузію, а при $j_C/j_D \approx 1$ необхідно враховувати обидва процеси.

Найбільший інтерес являє собою поведінка системи, яка попередньо була ретельно перемішана ($dC/dx = 0$). Згодом рівноважний розподіл частинок в системі порушиться і похідна dC/dx почне зростати внаслідок процесу седиментації. Це продовжуватиметься доти, поки відношення j_C/j_D не стане рівним одиниці, тобто зустрічні потоки j_C і j_D не зрівноважаться. Математично умову рівноваги ($j_C/j_D = 1$) можна одержати з рівняння (5.18):

$$-\frac{mg}{kT} \cdot \frac{C}{dC/dh} = 1, \quad (5.19)$$

де dx замінено на dh (вісь « x » спрямована вертикально угору).

Із виразу (5.19) після нескладних математичних перетворень (розділення змінних і інтегрування) одержуємо:

$$\ln \frac{C_0}{C_h} = \frac{mgh}{kT} = \frac{mN_A gh}{RT}, \quad (5.20)$$

або в явному вигляді:

$$C_h = C_0 \cdot e^{-\frac{mgh}{RT}}. \quad (5.21)$$

Замінюючи в рівнянні (5.20) величини C_0 і C_h на пропорційні їм величини тиску, одержуємо відому з курсу фізики барометричну формулу:

$$\ln \frac{p_0}{p_h} = \frac{mgh}{kT} \quad (5.22)$$

Це так званий *гіпсометричний закон розподілу* молекул газу по висоті.

Оскільки концентрація дисперсної фази C пропорційна концентрації частинок ν , формулу (5.20) можна перетворити до вигляду:

$$\ln \frac{\nu_0}{\nu_h} = \frac{mgh}{kT} \quad (5.23)$$

звідки одержуємо

$$h = \frac{kT \ln \frac{\nu_0}{\nu_h}}{mg} \quad (5.24)$$

За формулою (5.24) легко розрахувати висоту, на якій концентрація частинок (чи масова концентрація) зменшиться в ν_0/ν_h разів.

Відзначимо, що розподіл частинок по висоті, передбачений гіпсометричним законом, добре виконується для монодисперсних систем. Для полідисперсних систем характер седиментації значно складніший.

5.3. Методи седиментаційного аналізу

Методи седиментаційного аналізу були розроблені для визначення розмірів частинок дисперсної фази. Зрозуміло, ці методи мають ряд обмежень, які обумовлені реальною формою частинок, розходженням їх за розмірами, специфікою дії законів гідродинаміки для випадку дрібнодисперсних систем та деяких інших факторів. Тому при виведенні відповідних формул завжди слід домовлятися про умови моделювання того чи іншого процесу.

5.3.1. Седиментація ізольованої (окремої) частинки. На ізольовану частинку об'ємом V (густина дисперсної фази ρ) при седиментації діє рушійна сила F_1 – рівнодіюча сили тяжіння і сили Архімеда:

$$F_1 = V(\rho - \rho_0)g, \quad (5.25)$$

де ρ_0 – густина дисперсійного середовища.

Сила тертя F_2 протидіє руху частинки, причому

$$F_2 = B \cdot u \quad (5.26)$$

де B – коефіцієнт тертя;

u – швидкість седиментації.

Для частинки сферичної форми $V = 4/3\pi r^3$; $B = 6\pi\eta r$.

У режимі сталої седиментації ($u = \text{const}$) сила F_1 дорівнює силі F_2 , тому

$$\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0)g = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot u. \quad (5.27)$$

Із виразу (5.27) легко визначається швидкість седиментації u :

$$u = \frac{2\pi \cdot r^2}{9 \cdot \eta} \cdot (\rho - \rho_0)g \quad (5.28)$$

Як видно із формули (5.28), швидкість седиментації u прямо пропорційна квадрату радіуса частинки і зворотно пропорційна в'язкості дисперсійного середовища η , а також залежить від різниці $(\rho - \rho_0)$. Так, при $\rho > \rho_0$ ($\rho - \rho_0 > 0$) частинка рухається вниз, при $\rho < \rho_0$ ($\rho - \rho_0 < 0$) – угору, тобто спливає (спостерігається так звана зворотна седиментація).

Із рівняння (5.27) легко визначити радіус частинок сферичної форми:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot u}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (5.29)$$

Слід зазначити, що всі наведені вище формули не придатні для випадків, коли частинки рухаються в дисперсійному середовищі прискорено. Це спостерігається для досить великих частинок (більше 100 мкм) у слабов'язких дисперсійних середовищах.

5.3.2. Седиментація безлічі частинок. Припустимо, що на процес седиментації конкретної частинки не впливає наявність поряд інших частинок – незалежність осадження кожної частинки.

Монодисперсна система. У таких системах частинки мають однаковий розмір, тому швидкість їх седиментації буде постійною й однаковою. Відстоювання відбуватиметься пропорційно тривалості процесу τ .

Візуально процес седиментації буде фіксуватися у вигляді зсуву межі розподілу між концентрованою суспензією і прозорим дисперсійним середовищем на відстань H протягом часу τ . Звідси швидкість седиментації визначиться рівнянням:

$$u = \frac{H}{\tau}, \quad (5.30)$$

а радіус частинок – формулою:

$$r = k \sqrt{\frac{H}{\tau}}, \quad (5.31)$$

де
$$k = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (5.32)$$

Рівняння (5.31) дозволяє визначити радіус частинки за даними спостереження процесу відстоювання неозброєним оком. Можна також скористатися мікроскопом і спостерігати за осадженням однієї конкретної частинки, але це ускладнює техніку експерименту.

Полідисперсна система. У цьому випадку седиментаційний аналіз зводиться до визначення швидкості нагромадження осаду, оскільки частинки різних розмірів осідають неоднаково, і межа між концентрованим розчином і частиною дисперсійного середовища, яка очистилася, виявляється розмитою.

Введемо такі позначення: P – кількість осаду, який випав до моменту часу τ ; A – кількість речовини в стовпчику суспензії висотою H ; u – швидкість седиментації. Тоді залежність P від цих параметрів може бути записана у вигляді:

$$P = \frac{A \cdot u \cdot \tau}{H}, \quad (5.33)$$

або, враховуючи формулу (5.28) для u :

$$P = \frac{2r^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g \cdot A \cdot \tau}{9H \cdot \eta}. \quad (5.34)$$

З останнього виразу можна визначити радіус (тобто розміри) частинок монодисперсної системи:

$$r = \sqrt{\frac{9H \cdot \eta \cdot P}{2(\rho - \rho_0)g \cdot A \cdot \tau}}. \quad (5.35)$$

На практиці від методу визначення P переходять до визначення $dP/d\tau$, тобто до визначення швидкості нагромадження осаду. Графічні залежності $P = f(\tau)$ називаються *кривими седиментації*. Вони дають всю необхідну інформацію для характеристики дисперсності системи. Прикладами подібних кривих є залежності, наведені на рис. 37, 38 і 39. Точка B на рис. 37 відповідає повному осадженню суспензії, тобто за час τ_1 частинки проходять відстань від поверхні суспензії до дна посудини.

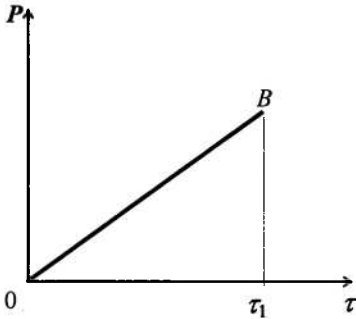


Рис. 37. Графік седиментації для монодисперсної системи

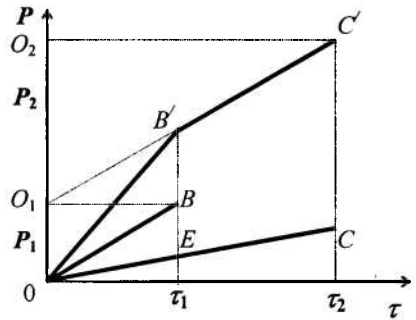


Рис. 38. Крива седиментації для дводисперсної системи

Графіки на рис. 39 ілюструють процес осідання суспензії, яка складається з двох фракцій вагою P_1 і P_2 з частинками радіусів r_1 і r_2 відповідно. Лінія OB відповідає осадженню більш крупних частинок, лінія OC – дрібних. Залежність $OB'C'$ описує сумарний

процес осідання дводисперсної суспензії. Її одержують геометричним додаванням ліній OB і OC .

Абсциси точок B' і C' відповідають моменту повного осідання крупної (τ_1) і дрібної) фракцій. Визначивши τ_1 і τ_2 за графіком і використовуючи рівняння (5.31), можна розрахувати радіуси крупних і дрібних частинок – r_1 і r_2 . Крім того, за цим же рисунком можна розрахувати відносний вміст різних фракцій. Екстраполюючи $B'C'$ до перетинання з віссю ординат, одержуємо точку O_1 , яка визначає значення P_1 і P_2 : $OO_1 = P_1$; $O_1O_2 = C \tau_2 = P_2$.

Аналогічні міркування приводять до висновку, що тридисперсна система має три злами, чотиридисперсна – чотири і т.д. На рис. 39 наведена крива седиментації у граничному випадку – полідисперсної системи. Істотним моментом є те, що на седиментаційній кривій завжди є лінійна ділянка OB (рис. 39), яка відповідає малим значенням часу τ .

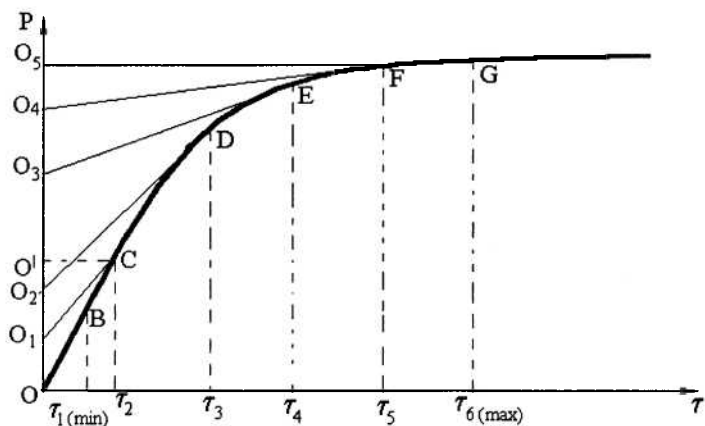


Рис. 39. Крива седиментації полідисперсної системи

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.

Встановивши граничні розміри частинок суспензії, можна за кривою седиментації визначити масову частку окремих фракцій, які мають близькі за розмірами радіуси частинок. Для цього криву седиментації розбивають на окремі ділянки точками, які відповідають місцям найбільшої зміни кривизни (на рис. 39 прикладом служать точки C, D, E, F). Значення абсцис цих точок дозволяють обчислити максимальний і мінімальний радіуси частинок кожної конкретної фракції.

Масову частку кожної фракції визначають так. Наприклад, у точці C проводять дотичну до перетинання з віссю ординат (точка O_1). Далі проектують точку C на вісь ординат (точка O'). Відрізок $OO' = P$ відповідає вазі всіх частинок, що осіли до моменту часу τ_2 ; відрізок $OO_1 = P_1$ відповідає вазі першої фракції, що проседиментувала до моменту часу τ_2 ; а відрізок $O_1O' = P'$ – вазі осілих частинок усіх фракцій, що залишилися і ще продовжують осідати, при цьому $P = P_1 + P'$.

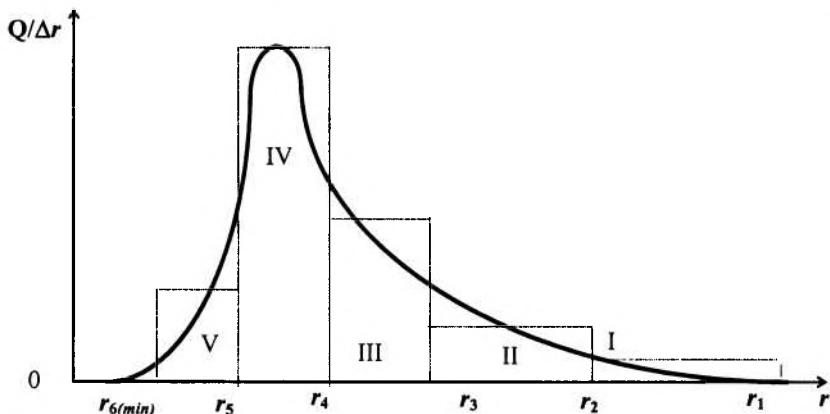


Рис. 40. Побудова кривої розподілу частинок щодо їх радіуса

Аналогічно доводиться, що відрізок O_1O_2 відображає вагу другої фракції, відрізок O_2O_3 – третьої фракції і т.д. Відрізок O_4O_5 відображає вагу останньої фракції. Вага всього осаду дорівнює відрізку OO_5 . Його приймаємо за 100 %, після чого легко визначити відносний вміст Q_i кожної фракції в загальному осаді. Оскільки рівняння (5.31) дозволяє визначити радіуси частинок кожної фракції, то за наведеною методикою можна побудувати

ще одну залежність, яка наочно ілюструє вміст у суспензії різних фракцій (рис. 40). Площа прямокутників, позначених пунктиром, визначає ваговий вміст кожної фракції. Дійсно, сторона прямокутника по горизонталі дорівнює Δr_{ij} , по вертикалі – $Q_j / \Delta r_{ij}$. Тоді площа прямокутника дорівнюватиме $Q_j \Delta r_{ij} \cdot \Delta r_{ij} = Q_j$; ($i = j + 1$).

Фракція, яка відповідає максимуму на кривій розподілу, називається *переважною фракцією* даної полідисперсної системи.

Криві розподілу є важливою характеристикою дисперсних систем. 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 дисперсних систем схематично наведено на рис. 41.

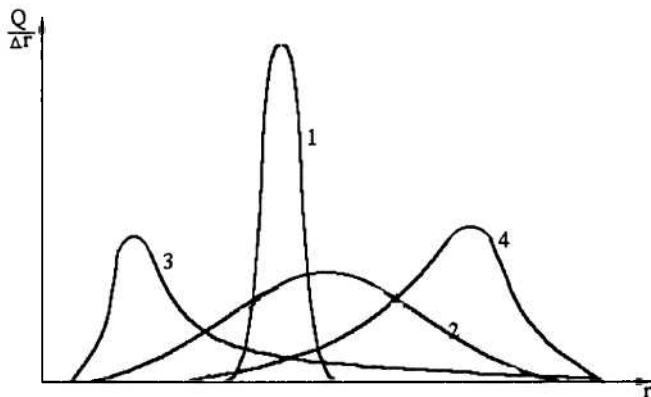


Рис. 41. Типові криві розподілу:

- 1 – система, близька до монодисперсної;
- 2 – найбільш полідисперсна система;
- 3 – переважний вміст дрібних фракцій;
- 4 – переважний вміст крупних фракцій

5.4. Ультрацентрифугування і дифузійно-седиментаційна рівновага

Здатність до седиментації різних частинок прийнято характеризувати *константою седиментації* $S_{\text{СЕД}}$, математичне вираження якої має вигляд:

$$S_{\text{СЕД}} = \frac{m_{\text{відн}}}{B} = \frac{V \cdot (\rho - \rho_0)}{B} = \frac{u}{B}, \quad (5.36)$$

де $m_{\text{відн}}$ – відносна маса.

Для частинок сферичної форми з урахуванням в'язкості дисперсійного середовища $S_{\text{СЕД}}$ дорівнює:

$$S_{\text{СЕД}} = \frac{4/3 \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0)}{6 \pi \cdot \eta \cdot r} = \frac{2r^2 \cdot (\rho - \rho_0)}{9\eta}. \quad (5.37)$$

Останній вираз показує, що константа седиментації залежить як від розмірів частинок дисперсної фази, так і від фізичних і фізико-хімічних властивостей дисперсійного середовища і дисперсної фази. За одиницю константи седиментації прийнятий 1 Сведберг: $1 \text{ Сб} = 10^{-13} \text{ с}$.

У таблиці 1 наведено порівняльні дані седиментації частинок різних розмірів. Слід зазначити, що осіданню частинок малих розмірів перешкоджають перепади температур, незначні поштовхи і струси системи. Ці фактори обумовлюють конвекційні потоки в системах. Крім того, внаслідок виникнення градієнта концентрації дрібних частинок у процесі осідання відбувається дифузія частинок у протилежному напрямку, що приводить до вирівнювання концентрацій. Такий стан одержав назву *седиментаційно-дифузійної рівноваги*.

Таблиця 1.

Порівняльна характеристика седиментації частинок різних розмірів

Радіус частинок, мкм	Швидкість седиментації, см/с	Час осідання на 1 см
10	$3,6 \cdot 10^{-2}$	28 с
1	$3,6 \cdot 10^{-4}$	46,5 хвилин
0,1	$3,6 \cdot 10^{-6}$	77,5 доби
0,01	$3,6 \cdot 10^{-8}$	323 доби
0,001	$3,6 \cdot 10^{-10}$	89 років

Надзвичайно повільна швидкість седиментації ускладнює проведення седиментаційного аналізу традиційними методами, наприклад, з використанням методик, які розглянуто у пп. 5.3.1 і 5.3.2. Для усунення цього дуже істотного недоліку А.В. Думанський у 1912 р. запропонував використовувати потужні відцентрові

поля для дослідження седиментаційних характеристик високодисперсних систем, а шведський учений Сведберг сконструював ультрацентрифугу для практичної реалізації цієї ідеї.

Розглянемо принципи 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 :

$$F_{ц} = m_{отн.} \cdot a_n = m_{отн.} \cdot \frac{u^2}{R} = m_{отн.} \cdot \omega^2 \cdot R, \quad (5.38)$$

де R – радіус кривизни траєкторії руху частинки;

$\omega = u/R$ – кутова швидкість.

Під дією сили $F_{ц}$ при постійній частоті обертання ротора центрифуги частинка рухається по радіусу в напрямку від центра обертання, причому радіус кривизни траєкторії її руху і лінійна швидкість зростають при $\omega = \text{const}$. Одночасно руху частинки по радіусу від центра перешкоджатиме сила тертя $F_{мп}$.

Рівновага, що настає під час седиментації, визначається умовою:

$$F_{ц} = F_{мп} \quad \text{або} \quad B \frac{dx}{d\tau} = m_{відн.} \cdot \omega^2 x, \quad (5.39)$$

де x – змінний радіус кривизни траєкторії (відстань від центра обертання);

$dx/d\tau$ – швидкість седиментації.

Умова (5.39) виконується тоді, коли можна знехтувати силою тяжіння, тобто якщо $F_{ц} \gg mg$. При цьому також не слід враховувати дифузію дисперсної фази. Із рівняння (5.39) також видно, що швидкість седиментації у відцентрових полях не є постійною величиною і зростає при збільшенні відстані від центра обертання, що характерно для прискореного осідання частинок. Крім того, швидкість седиментації залежить від частоти обертання центрифуги ($\omega = 2\pi\nu$, де ν – частота обертання).

Виконуючи нескладні математичні перетворення з виразом (5.39), а саме – розділення змінних, інтегрування й урахування граничних та початкових умов, остаточно одержуємо:

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{m_{\text{отц.}} \cdot \omega^2 \cdot \tau}{B} = S_{\text{СЕД}} \cdot \omega^2 \tau, \quad (5.40)$$

$$x = x_0 \cdot \exp(S_{\text{СЕД}} \cdot \omega^2 \cdot \tau). \quad (5.41)$$

Як бачимо з формули (5.41), зсув x (збільшення радіуса траєкторії) змінюється з часом за експоненціальним законом при постійній частоті обертання ротора центрифуги. Якщо допустити, що частинки мають сферичну форму, а їхній рух підкоряється закону Стокса ($F_{\text{тр}} = 6\pi\eta r$), то вираз (5.40) можна переписати у вигляді:

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2r^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot \tau}{9\eta}, \quad (5.42)$$

звідки одержуємо:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \cdot \ln \frac{x}{x_0}}{2(\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot \tau}}. \quad (5.43)$$

Визначаючи експериментально тривалість дії τ відцентрових сил і відстань, пройдену частинкою за цей час ($x - x_0$), можна побудувати залежність $\ln x$ від τ , яка буде лінійною при $\omega = \text{const}$. Тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис (вісь часу) відображає залежність типу $\text{tg} \alpha = S_{\text{СЕД}} \cdot \omega^2$, звідки визначають константу седиментації $S_{\text{СЕД}}$ і, відповідно, масу і розмір частинок.

Параметри седиментації в сильних відцентрових полях (десятки тисяч обертів за секунду) дозволяють розраховувати молекулярну масу полімерів. Визначивши масу однієї молекули, розраховують молярну масу:

$$M = m \cdot N_A = V \cdot \rho \cdot N_A = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot N_A. \quad (5.44)$$

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.

5.5. Оптичні властивості дисперсних систем

Оптичні властивості дисперсних систем належать до основних, оскільки багато експериментальних методик вивчення колоїдних систем передбачають застосування тих чи інших оптичних приладів. Крім того, оптичні характеристики дозволяють кількісно оцінити такі процеси, як броунівський рух, дифузія, седиментація.

У рамках даного курсу ми зупинимося тільки на прикладному аспекті оптичних явищ, які спостерігаються в дисперсних системах, не зупиняючись на глибинних процесах взаємодії світла з речовиною.

Використовуючи, в основному, закони хвильової оптики і, в обмежених випадках – закони квантової оптики відзначимо найбільш характерні явища, які супроводжують процеси проходження світла через колоїдні системи. При падінні світлового пучка на дисперсну систему спостерігаються такі ефекти:

1. Проходження світла через систему.
2. Заломлення світла частинками дисперсної фази.
3. Відбивання світла частинками дисперсної фази.
4. Розсіювання світла на частинках дисперсної фази (це явище виявляється у вигляді опалесценції).
5. Абсорбція світла (поглинання світла) дисперсною фазою (це явище супроводжується переходом світлової енергії в теплову чи в енергію вторинного випромінювання).

Проходження світла характерне для незабарвлених систем молекулярного або іонного ступеня дисперсності (гази, істинні розчини і т.п.).

Заломлення і відбивання зустрічаються в мікрогетерогенних системах і виражаються в *каламутності* відносно грубих суспензій та емульсій, диму та ін.

Розсіювання світла як результат *дифракції* і *абсорбції* найбільш характерно для колоїдних систем. Ці два явища розглянемо у наступному параграфі.

5.5.1. Розсіювання світла. Світлорозсіювання (опалесценція) як ефект взаємодії світлового пучка із середовищем у колоїдних розчинах має свої специфічні особливості. По-перше, цей ефект спостерігається у випадку, якщо довжина світлової хвилі більша за лінійні розміри частинок дисперсної фази. Якщо ж вона менша, то при проходженні світла через колоїдний розчин фіксується його відбивання. Це явище виявляється в каламутності розчину і принципово відрізняється від дифракції.

З опалесценцією пов'язане специфічне для колоїдних систем явище – *конус Тіндаля (ефект Тіндаля)*. Тіндаль з'ясував, що світлорозсіювання зручно спостерігати на темному фоні при пропусканні пучка світла через золь збоку. При цьому спостерігач бачить каламутний конус, що світиться. За тих самих умов освітлення істинні розчини подібного ефекту не дають. Таким чином за допомогою простого експерименту можна встановити природу розчину: колоїдний він чи істинний.

З точки зору проходження світла істотною відмінністю колоїдної системи від істинних розчинів і систем, близьких до них, є те, що характер дифракції визначається електричними характеристиками частинок дисперсної фази: дифракція проходить порізно на частинках, які проводять електричний струм, і на тих, що його не проводять. Розглянемо особливості розсіювання світла для кожного з цих випадків.

Релей для сферичних частинок, які не проводять електричний струм, одержав рівняння, що зв'язує інтенсивності падаючого J_0 світла і світла J_p , розсіяного під кутом 90° . Розсіювання оцінювалося у перерахунку на одиницю об'єму речовини при допущенні, що частинки знаходяться на значній відстані одна від одної (випадок сильно розведеної системи):

$$J_p = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot v \cdot V^2 \cdot J_0 \quad (5.45)$$

де n_1 і n_2 – відносні показники переломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно;

v – концентрація частинок;

V – об'єм окремої частинки;

λ – довжина світлової хвилі.

Рівняння Релея (5.45) з високим ступенем точності може застосовуватися при вивченні розсіювання світла у колоїдних системах, розміри частинок дисперсної фази яких не перевищують 0,1 довжини світлової хвилі, тобто для частинок розміром 40 – 50 нм. Якщо розмір частинок збільшується, то показник ступеня при λ зменшується, що свідчить про збільшення світлорозсіювання. Якщо розмір частинок перевищує λ , то показник ступеня при λ дорівнює нулю і світлорозсіювання переходить у відбивання світла, яке не залежить від довжини хвилі (звичайний закон відбивання світла).

З рівняння (5.45) можна зробити важливі в практичному відношенні висновки:

1. Для частинок фіксованого розміру інтенсивність розсіяного світла прямо пропорційна концентрації золю. Ця обставина може бути використана як метод визначення концентрації частинок дисперсної фази за даними виміру J_p . Однак за умов досить великих концентрацій може спостерігатися ефект багаторазового відбивання. Це потребує введення в рівняння (5.45) відповідних поправок.

2. Інтенсивність світла J'_p , розсіяного під кутом 90° (явище опалесценції), пропорційна квадрату об'єму частинок (або r^6). Таким чином, зменшення об'єму частинок приводить до зменшення опалесценції. Дійсно, якщо при незмінній масовій концентрації об'єм дисперсної фази зменшиться в x разів, то рівняння (5.45) набуде вигляд:

$$J'_p = kxv \left(\frac{V}{x} \right)^2 \cdot J_0 = \frac{kvV^2}{x} \cdot J_0, \quad (5.46)$$

тобто світлорозсіювання також зменшиться в x раз. Це цілком збігається з результатами експериментальних спостережень, які показують, що чим вища дисперсність золю, тим менше він розсіює світло.

При молекулярному ступені роздробленості опалесценція стає візуально непомітною.

5.5.2. Абсорбція світла. Поглинання світла речовиною як явище, що відбиває хвильові властивості світла, було розглянуто в курсі «Фізика» при вивченні закону Бугера. Цей закон, незалежно від Бугера, встановив Ламберт:

$$J = J_0 \cdot e^{-\tau l}, \quad (5.47)$$

де J_0 – інтенсивність падаючого світла;

J – інтенсивність світла після проходження через шар речовини товщиною l ;

τ – коефіцієнт поглинання світла або *каламутність* системи.

Математичний аналіз формули (5.47) показує, що при лінійному зростанні товщини шару речовини інтенсивність поглинання (абсорбції) зменшується в геометричній прогресії. З точки зору фізики, це означає, що поглинання в усіх шарах даної речовини відбувається однаково, і кожен наступний елементарний шар поглинає таку саму частку світлової енергії, що і попередній.

Беєр показав, що коефіцієнт поглинання τ пропорційний концентрації розчиненої речовини (йдеться про абсолютно безбарвні і прозорі розчинники): $\tau = K \cdot C$. Тоді, враховуючи молярний коефіцієнт поглинання K , одержимо *закон Ламберта-Бугера-Беєра*:

$$J = J_0 \cdot e^{-K \cdot C \cdot l}. \quad (5.48)$$

Закон Ламберта-Бугера-Беєра встановлює залежність інтенсивності світла, що пройшло через оптично прозору речовину, від товщини шару і концентрації розчиненої речовини. Логарифмуючи вираз (5.48), одержимо:

$$E = \ln \frac{J_0}{J} = K \cdot C \cdot l. \quad (5.49)$$

Величина E називається *екстинкцією*. Величину $D = \lg(J_0/J)$ називають *оптичною густиною* розчину. Нарешті, величину $\frac{J_0 - J}{J_0} = 1 - e^{-KCl}$ називають *відносним поглинанням* розчину.

Молярний коефіцієнт поглинання K , який є постійною величиною для даного розчину, аналітично визначається з умови $C = 1$ і $l = 1$.

Тоді можна записати:

$$K = \ln \frac{J_0}{J} . \quad (5.50)$$

З формули (5.50) видно, що якщо $K = 0$, то $J_0 = 1$ і $J = J_0$ або, іншими словами, у даному середовищі не відбувається абсорбції світла.

Молярний коефіцієнт поглинання K , як правило, не залежить від концентрації розчиненої речовини, а залежить від довжини хвилі світла, температури і природи розчинника. В реальних умовах на його значення впливають хімічні властивості розчинів, особливо при їх розведенні: відбувається гідроліз, утворення гідратів або асоціація.

Вище йшлося про істинні розчини. Може здатися, що закони Ламберта і Ламберта-Бєєра можна застосовувати для аналізу колоїдних систем, тобто дисперсність золю не впливає на абсорбцію світла. Однак, як показали подальші дослідження, закон Ламберта-Бєєра прийнятний тільки для високодисперсних систем. При середній і великій дисперсності вплив розмірів частинок на абсорбцію виявляється побічно через світлорозсіювання. Така абсорбція називається *фіктивною*, а рівняння (5.48) набуває вигляду:

$$J = J_0 \cdot e^{-(K+K') \cdot Cl} , \quad (5.51)$$

де K' – коефіцієнт фіктивної абсорбції, обумовлений світлорозсіюванням.

У свою чергу, опалесценція визначається розміром частинок, тобто $K' = f(r)$ і якщо $K = 0$ (тобто золь є білим), то рівняння (5.51) перетвориться у рівняння:

$$J = J_0 e^{-K' \cdot Cl} = J_0 \cdot e^{-\frac{K'' \cdot Cl}{\lambda^4}} , \quad (5.52)$$

оскільки відповідно до теорії Релея світлорозсіювання зворотно пропорційне λ^4 .

Таким чином, якщо відбувається фіктивна абсорбція, то золь у світлі, що проходить крізь дисперсну систему, матиме оранжевий відтінок, а у відбитому світлі – синюватий. В обох випадках відтінки – не власні кольори речовини золю, а обумовлені опалесценцією.

5.5.3. Оптичні методи дослідження. Оптичні методи є одними з найбільш розповсюджених методів визначення розмірів, форми і структури колоїдних частинок. Частіше застосовуються такі методи:

1. Ультрамікроскопія.
2. Електронна мікроскопія.
3. Нефелометрія і турбідиметрія.
4. Подвійне заломлення світла у потоці.
5. Рентгенографія і електронографія.

Розглянемо основні принципи кожного методу.

Ультрамікроскопія. Метод широко застосовується з моменту винаходу *ультрамікроскопа* Зідентоффом і Зігмонді (1902 р.). На колоїдну систему збоку спрямовується сильний промінь світла, а потім за допомогою звичайного мікроскопа спостерігається світло, розсіяне окремими частинками. Прилади подібного типу дозволяють констатувати наявність колоїдних частинок, підраховувати їх кількість і спостерігати за рухом частинок.

Умови роботи на ультрамікроскопі:

– відстань між частинками повинна бути більшою за дозволяючу здатність мікроскопа, тобто золь має бути сильно розведений. У протилежному випадку окремі частинки будуть зливатися, і їх спостереження ускладнюються;

– частинки мають бути середніх розмірів: на дрібних інтенсивність розсіювання мала, а при спостереженні великих виникають труднощі через утворення навколо них дифракційних кілець;

– коефіцієнти заломлення матеріалів дисперсної фази і дисперсійного середовища повинні сильно відрізнятися; в протилежному випадку світлорозсіювання буде слабким, а частинки малопомітними.

Прямим виміром за допомогою ультрамікроскопії неможливо визначити розміри дрібних частинок, але це можна зробити непрямым способом. Так, підраховують середнє число частинок n у виділеному паралелепіпеді об'ємом V і знаходять часткову концентрацію ν за формулою:

$$\nu = \frac{n}{V}. \quad (5.53)$$

Масова концентрація золю C дорівнює:

$$C = \rho \nu V_0, \quad (5.54)$$

де V_0 – середній об'єм частинки;

ν – кількість частинок в одиниці об'єму;

ρ – густина дисперсної фази.

Тоді

$$V_0 = \frac{C}{\rho \cdot \nu}. \quad (5.55)$$

При сферичній формі частинок їх геометричні параметри, зокрема радіус, розраховуються за формулою:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V_0}{4\pi}}. \quad (5.56)$$

Якщо частинка має форму куба, то ребро його визначиться як

$$a = \sqrt[3]{V_0}. \quad (5.57)$$

За характером свічення досліджуваного розчину можна визначити форму частинок. Якщо частинки в темному полі мікроскопа мерехтять, це свідчить про їх анізодіаметричність. Якщо кожна частинка світиться однаково спокійним світлом, то можна говорити про ізодіаметричну форму.

Недоліком методу ультрамікроскопії є те, що знайдене значення розмірів частинок є середнім. Крім того, сам метод потребує проведення великої кількості вимірів.

Певною мірою ці недоліки усуваються при використанні *методу потокової ультрамікроскопії*, який дозволяє швидко визначити середню кількість частинок в одиниці об'єму аерозолю чи ліозолю. Основна ідея методу (його розробили Дерягін і Вла-

сенко) полягає в тому, що досліджувана дисперсна система спостерігається у потоці розчину, спрямованому уздовж кювети, яка розташована паралельно осі тубуса мікроскопа. Кожна частинка, перетинаючи освітлену зону, дає окремий спалах; загальна кількість спалахів може бути підрахована спеціальним датчиком. Об'єм реєстрації також відомий.

Цей метод виключає помилки і недоліки, властиві звичайному методу ультрамікроскопії, скорочує час проведення досліджуваного методу у 100 разів, підвищує точність вимірів. Крім того, метод потокової ультрамікроскопії дозволяє автоматизувати процес підрахунку частинок. Одночасно з'являється можливість розбивати їх на фракції за ступенем яскравості і підраховувати кількість частинок кожної фракції.

Турбідиметрія. Це метод кількісного хімічного аналізу, заснований на вимірюванні інтенсивності світла, що пройшов крізь суспензію, утворену частинками речовини у рідинній фазі.

Розсіяне світло можна вважати поглиненим, тому є підстави прийняти, що закономірності розсіювання підпорядковуються закону Ламберта-Бєєра-Бугера. Оптична густина D відповідно до рівняння Релея пропорційна концентрації і квадрату об'єму частинок. Це дозволяє визначати їх розміри і концентрацію за оптичною густиною системи методом порівняння зі стандартними системами за допомогою фотоелектроколометра.

Якщо дисперсна система містить частинки, розміри яких більші за $0,1\lambda$ (λ – довжина світлової хвилі), то спостерігають відхилення від закону Релея, які зумовлені залежністю розсіювання світла від довжини хвилі. Зі збільшенням розмірів частинок інтенсивність світла стає обернено пропорційною величині λ^n , де $n < 4$. Тому Геллер запропонував виражати оптичну густину формулою:

$$D_\lambda = K \cdot \lambda^{-n}, \quad (5.58)$$

де K і n – сталі рівняння Геллера.

За допомогою електронного мікроскопа була отримана калібрувальна крива залежності показника ступеня n від розмірів частинок d . Користуючись світлофільтрами, одержують значення D_λ для двох довжин хвиль, а потім на основі рівняння

$$\frac{D_{\lambda_1}}{D_{\lambda_2}} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^n \quad (5.59)$$

одержують n (логарифмуванням даного рівняння). Далі, по калібрувальній кривій Геллера, тобто за графіком залежності $n = f(d)$, знаходять розмір частинок.

Через малу точність турбідиметрія використовується тільки для визначення компонентів, для яких немає задовільних фотометричних та інших методів аналізу.

Нефелометрія. Цей метод заснований на здатності частинок колоїдних систем розсіювати світло. Визначаючи інтенсивність опалесценції колоїдної системи, можна знайти розміри колоїдних частинок або концентрацію дисперсної фази.

В основі методу лежить рівняння Релея (5.46), яке в даному випадку має вигляд:

$$J_p = J_0 \cdot k \cdot \nu \cdot V^2 = k \cdot V \cdot V \cdot \nu \cdot J_0 = k \cdot C \cdot V \cdot J_0, \quad (5.60)$$

де C – об'ємна концентрація дисперсної фази в системі.

Визначення абсолютних значень інтенсивності падаючого і відбитого світла – досить складне (з точки зору конструктивного рішення й апаратурного оформлення) завдання. Тому частіше використовують відносні методи нефелометрії.

Приклад відносної нефелометрії ілюструється схемою нефелометра Клейнмана (рис. 42). При відносних вимірах опалесценцію досліджуваного розчину порівнюють з опалесценцією стандартного розчину з відомими розмірами частинок. Неодмінною умовою є однаковість об'ємних концентрацій розчинів. Процес вимірів полягає в тому, що шляхом переміщення рухливих екранів 4 і 5 домагаються однакової освітленості обох половинок окуляра. У цьому випадку інтенсивності світла, розсіяного досліджуваним розчином J'_p і розсіяного стандартним розчином J''_p , пропорційні висоті h , тому можна записати:

$$J_0 k V' C h' = J_0 k V'' C h'' \quad (5.63)$$

З виразу (5.63) маємо:

$$V' \cdot h' = V'' \cdot h''; \quad \frac{V'}{V''} = \frac{h''}{h'}; \quad V' = V'' \cdot \frac{h''}{h'}; \quad (5.62)$$

Знаючи величину V'' у стандартному розчині і визначивши експериментально h' і h'' , знаходять V' частинок, а потім і їхні геометричні параметри (r чи a за формулами (5.56) чи (5.57) відповідно).

Відзначимо, що отримані результати є однозначними тільки для випадку монодисперсних систем.

Цей же метод може бути застосований при визначенні концентрації дисперсної фази. Розрахункова формула має вигляд:

$$C' = C'' \cdot \frac{h''}{h'}. \quad (5.63)$$

Виведення формули (5.63) таке саме, як і (5.62), але з урахуванням того, що стандартний і досліджуваний розчини повинні мати частинки однакової природи і розміру.

Електронна мікроскопія, подвійна променезаломлюваність у потоці, рентгенографія і електроннографія як методи вивчення оптичних властивостей колоїдних систем відносяться до спеціальних, вимагають застосування складних приладів і методик і використовуються в основному, в наукових дослідженнях. Інформацію про ці методи можна знайти в спеціальній літературі.

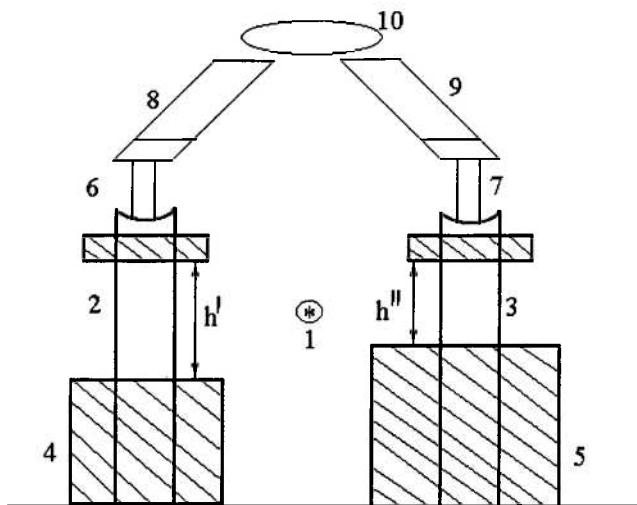


Рис. 42. Схема нефелометра Клеймана:

*1 – джерело світла; 2, 3 – циліндричні кювети;
4, 5 – рухомі екрани; 6, 7 – скляні циліндрики;
8, 9 – призми; 10 – окуляр*

Контрольні запитання до теми 5

1. Якою величиною характеризують інтенсивність броунівського руху?
2. Який кількісний взаємозв'язок між броунівським рухом часток і тепловим рухом молекул середовища. Як можна розрахувати число Авогадро, використовуючи це співвідношення?
3. Як можна визначити розміри дисперсних частинок або концентрацію їх у лізолях за осмотичним тиском?
4. Що називають седиментацією? Чи можлива седиментація агрегативно стійкої колоїдної системи?
5. Які методи дисперсійного аналізу вам відомі? Вкажіть області їхнього застосування. Для яких дисперсних систем

застосовується седиментаційний аналіз у гравітаційному та відцентровому полі?

6. Які умови дотримання закону Стокса при седиментації? Які відхилення спостерігаються при недотриманні цих умов?
7. Що називають константою седиментації і що вона характеризує? Напишіть вираз для константи седиментації сферичних частинок, якщо осадження їх підкоряється закону Стокса.
8. Яке призначення інтегральних і диференціальних кривих розподілу частинок за розмірами? Як змінюється вигляд кривих розподілу в міру наближення полідисперсної системи до монодисперсної?
9. Як визначити вміст частинок для даного інтервалу розмірів за інтегральними і диференціальними кривими розподілу?
10. Які оптичні властивості має колоїдна система? Що таке оптична густина?
11. Які оптичні явища спостерігаються при падінні світла на дисперсну систему? Які методи дослідження дисперсних систем засновані на цих явищах?
12. Чим обумовлене світлорозсіювання в дисперсних системах та істинних розчинах? Якими параметрами кількісно характеризують розсіювання світла в системі?
13. У чому полягає явище світлорозсіювання? Напишіть рівняння Релея.
14. Як визначити середній радіус часток золю за допомогою ультрамікроскопа? Для яких дисперсних систем застосовується цей метод? Які характеристики дисперсних систем можуть бути визначені цим методом?
15. Як розрізняються методи нефелометрії та турбідиметрії? Які рівняння використовуються для визначення характеристик розсіювання світла?

ТЕМА 6. АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ ТА КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Колоїдні системи, внаслідок досить великої питомої поверхні дисперсної фази, є термодинамічно нерівноважними системами і принципово агрегативно нестійкі. При вирішенні практичних завдань виникають, як правило, дві проблеми. В одних випадках необхідно стабілізувати колоїдну систему: при приготуванні багатоконпонентних харчових сумішей (соки з м'якоттю, кисломо-лочні продукти нового покоління), аерозолів, емульсій, суспензій технічного і спеціального призначення та ін. В інших випадках проблема зовсім протилежна – ставиться завдання руйнування колоїдної системи, наприклад, при очищенні стічних вод.

Вирішення цих завдань потребує знань загальних закономірностей поведінки колоїдних систем у різних умовах, при зміні зовнішніх факторів. Цим питанням приділяється основна увага даного розділу курсу.

6.1. Загальні відомості про коагуляцію колоїдних систем

Під *коагуляцією* колоїдних систем будемо розуміти процес укрупнення частинок золю в результаті їх злиття при зіткненнях. Певною мірою цей процес є продовженням седиментації, особливо для ліофільних систем.

Коагуляція є термодинамічно вигідним процесом, тому вона проходить в колоїдних системах довільно.

Причинами коагуляції можуть бути різні фактори: старіння системи, седиментація, зміна температури, концентрації дисперсної фази, дія світла, механічні впливи та ін. Найбільш важливим фактором є дія електролітів.

З точки зору агрегативної стійкості колоїдних систем, існують дві групи факторів, що визначають стійкість, – термодинамічні і кінетичні. Перші пояснюють процеси коагуляції зниженням поверхневого натягу і, як наслідок, зменшенням ефективності зіткнень частинок дисперсної фази. Кінетичні фактори знижують швидкість коагуляції й обумовлені в основному гідродинамічними властивостями системи.

Що історично склалося так, що обґрунтування агрегативної стійкості систем з позицій термодинаміки в переважній більшості випадків було не зовсім вдалим, оскільки, як показали подальші дослідження, величезна кількість експериментальних даних підтверджує кінетичну природу стійкості колоїдних систем.

Проте існуюча класифікація факторів, що визначають стійкість (стабілізацію) колоїдних систем, включає обидві групи факторів, основними з яких є:

1. **Електростатичний фактор** (термодинамічний); полягає в зменшенні поверхневого натягу σ внаслідок виникнення подвійного електричного шару на поверхні частинок.

2. **Адсорбційно-сольватний фактор** (термодинамічний); полягає в зменшенні σ в результаті взаємодії частинок дисперсної фази з дисперсійним середовищем або адсорбції стабілізатора.

3. **Ентропійний фактор** (термодинамічний); виявляється в прагненні частинок дисперсної фази до рівномірного розподілу по об'єму системи за рахунок теплового руху.

4. **Структурно-механічний фактор** (кінетичний); обумовлений тим, що на руйнування частинок, які мають певну пружність і механічну міцність, потрібні енергія і час.

5. **Гідродинамічний фактор** (кінетичний); полягає в тому, що при зміні в'язкості і густини дисперсійного середовища спостерігається зміна швидкості руху частинок.

Кожному фактору стійкості відповідає специфічний метод його нейтралізації. Так, наприклад, електростатичний фактор дуже чутливий до введення в систему електролітів.

6.2. Коагуляція електролітами

Як відзначалося вище, електролітна коагуляція викликає найбільший практичний інтерес. Вивчення характеру електролітної коагуляції дозволило систематизувати явища, що спостерігаються, і висунути вдалі моделі для опису реального характеру даного процесу.

Практично всі електроліти, взяті в достатній кількості, здатні викликати коагуляцію. Навіть електроліти, які є стабілізаторами, не є виключенням. Головною обставиною в цьому процесі є лише

одне: концентрація електроліту повинна бути досить великою, щоб стиснути подвійний електричний шар і тим самим знизити енергетичний бар'єр, який перешкоджає злипанню частинок при їх зіткненні.

Якісно ефект дії електролітів, який викликає коагуляцію, в Гарді (1885 р.), довівши що коагуляцію викликають не всі іони електроліту, а лише ті, які несуть заряд, протилежний за знаком заряду колоїдної частинки, тобто однойменний за знаком заряду протиіону міцели. Зрозуміло, що для золів з негативно зарядженими частинками коагулятором будуть катіони, а для золів з позитивно зарядженими частинками – аніони.

Ще раніше Шульце (1882 р.) встановив, що коагулююча сила іонів тим більша, чим вища валентність іона, який сприяє коагуляції. Узагальнивши ці дані з результатами своїх досліджень, Гарді сформулював правило, яке називається *правилом Шульце-Гарді*, або *правилом значності*.

Коагулюючу дію справляє іон протилежного знака за відношенням до заряду поверхні частинок; вона виявляється тим сильніше, чим вищий заряд коагулюючого іона; підвищення коагулюючої здатності відбувається не пропорціонально заряду коагулюючого іона, а в значно більшому ступені.

Це правило не передбачає прямої, пропорційної залежності між валентністю коагулюючого іона і його коагуляційною здатністю.

Більш пізні дослідження дозволили Дерягіну і Ландау визначити кількісні критерії стійкості, розробити теорію коагуляції ліофобних колоїдів електролітами. Згідно з цієї теорією, існує найменша концентрація електроліту, яка викликає коагуляцію. Ця концентрація називається *порогом коагуляції*:

$$\gamma_k = C \cdot \frac{\varepsilon^2 \cdot (kT)^5}{A^2 \cdot e^2 \cdot Z^6}, \quad (6.1)$$

де γ_k – поріг коагуляції електролітами;

C – константа, яка незначно залежить від асиметрії електроліту, тобто від співвідношення зарядів катіона й аніона;

ε – відносна діелектрична проникність;

A – постійна, що характеризує силу ван-дер-ваальсівського притягання (константа Ван-дер-Ваальса-Гамакера);

e – заряд електрона;

Z – валентність іона, який спричиняє коагуляцію;

k – стала Больцмана;

T – температура.

Правило Шульце-Гарді з урахуванням формули (6.1) математично записується у вигляді:

$$\gamma_k = \frac{const}{Z^6}. \quad (6.2)$$

Експериментально (приклади передбачені лабораторним практикумом) величина γ_k для випадку швидкої коагуляції знаходиться за значенням порогового об'єму електроліту, при якому оптична густина золю досягає свого максимального значення і при подальшому додаванні електроліту не змінюється:

$$\gamma_k = \frac{C_{ЕЛ} \cdot V_k}{V}, \quad (6.3)$$

де V_k – пороговий об'єм електроліту, мл;

$C_{ЕЛ}$ – молярна концентрація електроліту, моль/л;

V – об'єм золю, мл.

Слід зазначити, що у іонів однакової валентності коагуляційна сила зростає зі збільшенням радіуса іона. Наприклад, лужні метали за коагулюючою здатністю можна розташувати в так званий ліотропний ряд, обумовлений різною енергією і ступенем гідратації, які, у свою чергу, залежать від радіуса іона і його поляризованості, тобто від деформування електронних оболонок атомів:

$$Cs > Rb > K > Na > Li.$$

6.3. Теорії коагуляції електролітами

Розглянуті вище основні закономірності коагуляції золів типові і характерні для всіх можливих випадків практичної реалізації цього процесу. Однак до моменту формулювання сучасних поглядів на процес коагуляції теорії пройшли ряд етапів. Кожна з пропонувананих теорій мала свої переваги і недоліки. Під час ознайомлення з історією розвитку поглядів на процеси коагуляції і стійкості колоїдних систем ми зупинимося на основних моментах усіх пропонувананих теорій.

6.3.1. Хімічна теорія коагуляції. Її основні положення були сформульовані Дюкло і Паулі. Коагуляцію пропонується розглядати як результат процесу утворення в подвійному електричному шарі неіонізованої сполуки, наприклад, нерозчинної солі. Такий механізм коагуляції можливий тільки у випадку, якщо між електролітом-стабілізатором і електролітом, що вводиться в систему, утвориться нова сполука в результаті хімічної реакції. Ця сполука має зовсім іншу константу іонізації та іншу розчинність.

Подібні випадки на практиці вкрай рідкі. Крім того, подібний підхід не пояснює специфічну участь іонів у процесі коагуляції. Як результат – ця теорія не знайшла належного розвитку в подальших дослідженнях.

6.3.2. Адсорбційна теорія коагуляції. Цю теорію запропонував Фрейндліх у 1910 р. Модель коагуляції – нейтралізація частини заряду частинок у результаті адсорбції іонів коагулюючого електроліту. В результаті ζ -потенціал падає до критичного значення і відбувається процес коагуляції золю.

В основу цієї теорії (детальний її розгляд подається в літературі) Фрейндліх поклав дві передумови:

1. При коагуляції різні іони повинні адсорбуватися в еквівалентних кількостях.

2. При коагуляції адсорбція колоїдними частинками всіх коагулюючих іонів *неорганічних електролітів*, залежно від їхньої

валентності, виражається однією і тією ж ізотермою. Для *органічних електролітів* адсорбція виражається іншою ізотермою. Фрейндліх вважав, що іони органічних електролітів мають більш високу адсорбційну здатність (рис. 43). Точки *A*, *B* і *C* відповідають одно-, дво- і тривалентним іонам.

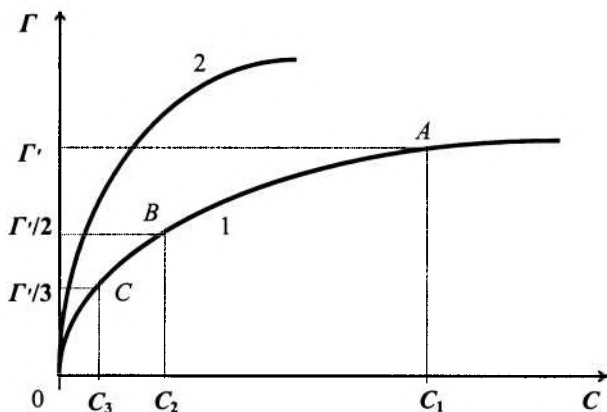


Рис. 43. Зв'язок між кількістю іонів, адсорбованих осадом, і рівноважною концентрацією їх у системі:

- 1 – неорганічні електроліти;
2 – органічні електроліти

Ці допущення Фрейндліх пов'язав із правилом Шульце-Гарді (схематично показано на рис. 43). Концентрації C_1 , C_2 і C_3 зменшуються не зворотно пропорційно валентності іонів, а більш різко – приблизно відповідно до змін порогів коагуляції, які передбачаються правилом Шульце-Гарді (див. формулу (6.2)).

Незважаючи на те, що теорія Фрейндліха пояснювала багато закономірностей коагуляції, вона також мала уразливі місця. Перше – підпорядкування адсорбції всіх без винятку електролітів однаковим закономірностям (виконання вимоги однаковості ізотерм адсорбції для всіх неорганічних електролітів). Друге – обчислення в процесі адсорбції тільки електростатичних сил, хоча можлива адсорбція і неіонізованих молекул. Можливі також хімічні реакції (див. хімічну теорію), які приводять до утворення сполук з істотно меншою розчинністю. Нарешті, третє – можливість

адсорбції коагулюючих іонів, нееквівалентних кількостям (досліди самого Фрейндліха показали, що це дійсно так).

У результаті на зміну адсорбційної теорії коагуляції прийшла більш досконала – електростатична теорія коагуляції.

6.3.3. Електростатична теорія коагуляції. Ця теорія була запропонована в 30-х роках ХХ ст. Мюллером. Згідно з цією теорією, додавання електроліту в золь не змінює загального заряду частинок, як це передбачала адсорбційна теорія. Механізм дії такий: відбувається стискання подвійного електричного шару (ПЕШ). Це супроводжується зниженням ζ -потенціалу до критичного значення, при якому стійкість золю стає практично неможливою, і він коагулює.

Розвиваючи свої погляди, Мюллер запропонував методику розрахунку зниження ζ -потенціалу з використанням положень теорії сильних електролітів Дебая-Гюккеля (див. курс «Фізична хімія»). Крім того, Мюллер довів, що, використовуючи положення теорії сильних електролітів, можна вивести правило Шульце-Гарді. Істотним недоліком електростатичної теорії коагуляції є постулювання наявності критичних значень ζ -потенціалу.

6.4. Фізична теорія коагуляції ДЛФО

Засновником цієї теорії був російський учений Б. Дерягін, який спільно з Л. Ландау сформулював основні положення теорії (1941 р). Подальшого розвитку ця теорія набула у роботах Фервея та Овербека. На сьогодні вона вважається найбільш вдалою для пояснення процесів коагуляції колоїдних систем електролітами. За іменами творців цієї теорії (Дерягін, Ландау, Фервей, Овербек) в літературі вона скорочено іменується як *теорія коагуляції ДЛФО*.

Теорія ДЛФО базується на загальних принципах статистичної фізики, теорії розчинів і теорії дії міжмолекулярних сил Ван-дер-Ваальса. Сьогодні це єдина теорія, в якій відсутній постулат про критичне значення електрокінетичного потенціалу. Теорія ДЛФО розглядає процес коагуляції як результат спільної дії молекулярної енергії притягання U_M і електростатичної енергії відштовху-

вання U_E . Залежно від балансу цих енергій в тонкому шарі рідини між будь-якими частинками при їх наближенні виникає *розклинювальний тиск* рідкого прошарку π_h . Тобто розклинювальний тиск є сумарним параметром, який враховує як енергію притягання U_M , так і енергію відштовхування U_E .

При зближенні частинок поверхонь у рідинному середовищі прошарок середовища є маленьким (1 мкм і менше); виникає тиск, який залежить від властивостей поверхонь.

Якщо відстань між поверхнями достатньо велика ($h > 2\delta$), то $p_0 = p$ (рис. 44).

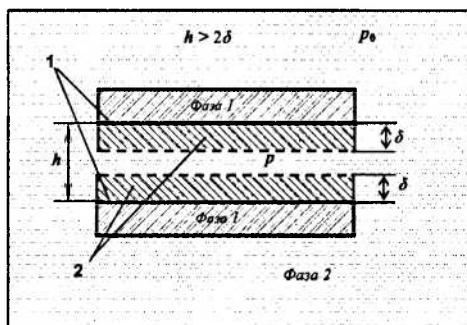


Рис. 44. Виникнення розклинювального тиску:

- 1 – міжфазні поверхні;
- 2 – сфера дії адсорбційних сил (адсорбційна ємність);
- 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, яке виникає між ними.

Властивості поверхні частинок, властивості сфер дії поверхневих сил впливають на *розклинювальний тиск* π_h .

Розклинювальний тиск може бути *позитивним* і *негативним* (рис. 45).

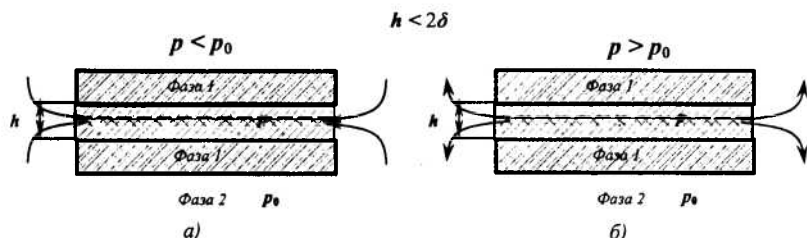


Рис. 45. Виникнення розклинювального тиску:

а) позитивного ($\pi_h = p_0 - p > 0$);

б) негативного ($\pi_h = p_0 - p < 0$)

а) Якщо тиск у плівці рідини менший, ніж в об'ємі ($p_0 > p$), то $\pi_h = p_0 - p > 0$, тобто рідина прагне влитися в цей зазор, що забезпечує виникнення додаткового тиску, який дорівнює розклинювальному, і запобігає злипанню частинок (рис. 45, а).

б) Якщо тиск у плівці рідини більший, ніж в об'ємі ($p_0 < p$), то $\pi_h = p_0 - p < 0$, тобто рідина прямує в об'єм із прошарків між частинками. У випадку негативного розклинювального тиску частинки довільно злипаються (рис. 45, б).

Розклинювальний тиск має дві складові.

Складова розклинювального тиску, яка сприяє злипанню частинок, називається *молекулярною складовою* (у випадку негативного розклинювального тиску).

Електростатична складова сприяє відштовхуванню частинок (у випадку позитивного розклинювального тиску).

Схематично загальний випадок таких співвідношень сил наведено на рис. 46. Крива 1 ілюструє характер зміни енергії відштовхування між частинками (електрична природа). Функціонально вона описується експоненційним законом. Крива 2 відображає характер зміни сил притягання (ван-дер-ваальсівська взаємодія) і відповідає ступеневій залежності.

Результуюча енергетична крива 3 ($U=f(r)$) показує, що на середніх відстанях існує енергетичний бар'єр (максимум на кривій 3), де переважають сили відштовхування. На близьких відстанях енергетична взаємодія між частинками визначається перевагою сил притягання аж до моменту коагуляції.

Як буде показано нижче, характер розташування кривої 3 відносно осі абсцис може істотно відрізнитися від наведеного на рис. 46. Це є відображенням реальних процесів взаємодії між частинками дисперсної фази.

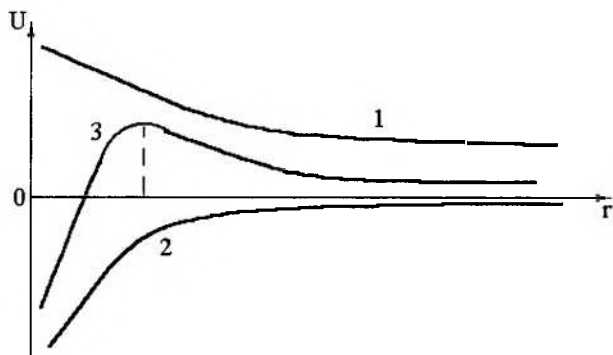


Рис. 46. Схематичне зображення енергетичної взаємодії двох колоїдних частинок як функції відстані між ними

У теорії ДЛФО розглядаються два граничних випадки коагуляції:

1. **Нейтралізаційна коагуляція**, при якій втрата стійкості колоїдної системи відбувається в результаті **розрядження** колоїдної частинки і зменшення φ_0 -потенціалу (див. розділ 4).
2. **Концентраційна коагуляція**, при якій втрата стійкості колоїдної системи викликана стисканням дифузійного шару; при цьому значення φ_0 -потенціалу залишаються без змін.

Розглянемо основні особливості цих граничних випадків.

6.4.1. Нейтралізаційна коагуляція. Цей випадок характерний для слабо заряджених частинок колоїдної системи. При зниженні адсорбції потенціалутворюючих іонів відбувається розширення адсорбційного шару Штерна, зменшення заряду частинок і, як результат – зниження сил відштовхування. Частинки злипаються і випадають в осад.

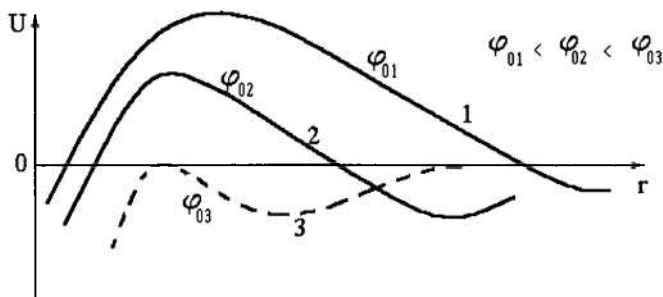


Рис. 47. Зміна енергії взаємодії U двох частинок колоїдної системи як функції відстані між ними у випадку нейтралізаційної коагуляції

Схема рис. 47 ілюструє вплив зміни φ_0 -потенціалу на характер зміни потенціальних кривих. Теорія ДЛФО показує, що при певному значенні φ_0 зникає енергетичний бар'єр (крива 3). Для цього випадку Б. Дерягін дає розрахункову формулу для визначення $\varphi_{0,крит}$:

$$\varphi_{0,крит} = \sqrt{C \cdot \frac{A}{\varepsilon \cdot \frac{1}{\chi}}} = \sqrt{C \cdot \frac{A \cdot \chi}{\varepsilon}}, \quad (6.4)$$

де $1/\chi$ – товщина дифузійних шарів, що оточують обидві колоїдні частинки;

ε – відносна діелектрична проникність розчину;

A – константа ван-дер-ваальсівської взаємодії (не плутати з постійною a в рівнянні Ван-дер-Ваальса);

C – константа.

Для розведених розчинів електролітів, в яких товщина дифузійного шару досить велика, при малих значеннях φ_0 -потенціалу

можна допустити, що його величина близька до ζ -потенціалу (рис. 48, а), який вимірюється з рухливості частинок в електростатичному полі. Однак завжди слід брати до уваги, що φ_0 - і ζ -потенціали – не одне і те саме. Використання ζ -потенціалу як критерію стійкості колоїдних систем у наведеному прикладі (рис. 48, а) обумовлене тим, що він порівняно легко піддається експериментальному визначенню, а також тим, що за певних умов його зміна подібна до зміни φ_0 -потенціалу.

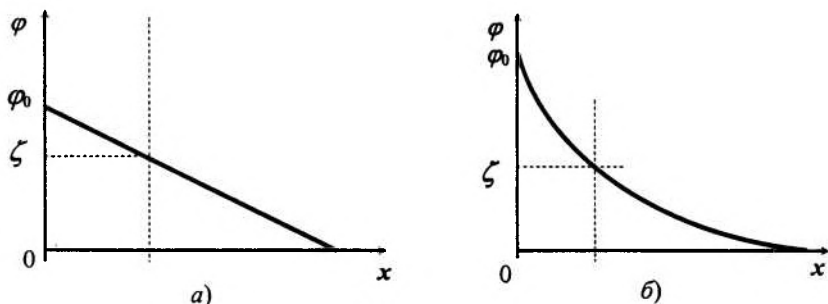


Рис. 48. Співвідношення між φ_0 - і ζ - потенціалами для випадків:

- а) слабо заряджені частинки і сильно розведений електроліт;
 б) сильно заряджені частинки і концентрований розчин електроліту

6.4.2. Концентраційна коагуляція. Цей вид коагуляції характерний для сильно заряджених частинок у концентрованих розчинах індиферентних електролітів. Як правило, критерієм реалізації цього виду коагуляції є значення φ_0 -потенціалу порядку 100 мВ і вище.

Характерним є також відсутність будь-якого зв'язку між стійкістю системи і співвідношенням значень ζ - і φ_0 -потенціалів (рис. 48, б). Іншими словами, при реалізації механізму концентраційної коагуляції значення ζ -потенціалу, а також характер його зміни не можуть бути критеріями стійкості золю.

З теорії ДЛФО впливає специфічний характер силової взаємодії між зарядженими частинками при високих значеннях φ_0 -потенціалу (рис. 49).

Уявне протиріччя і парадоксальний характер залежності $F = f(\varphi_0)$ пояснюється тим, що зі збільшенням φ_0 одночасно зро-

стає притягання до поверхні протиіонів. Це в свою чергу обумовлює ефект екранування зовнішньої обкладинки конденсатора протиіонами. Іншими словами, якщо частинки дисперсної фази колоїдної системи заряджені сильно, то їх взаємодія визначається *тільки складом* електроліту, конкретно – його концентрацією. При малих концентраціях на енергетичних кривих характерна наявність високого максимуму, який відповідає високому енергетичному бар'єру (аналогі кривих рис. 47). Із зростанням концентрації максимум знижується, одночасно зміщуючись вліво, і при певних концентраціях (досить високих) взагалі зникає.

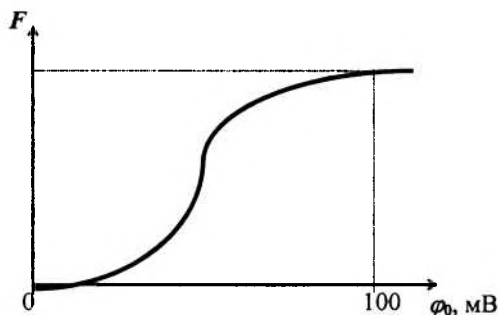


Рис. 49. Залежність сили відштовхування F між двома колоїдними частинками від потенціалу їхньої поверхні

Теоретичні розрахунки Дерягіна-Ландау показали, що зникнення енергетичного бар'єра на кривих $U = f(r)$ відповідає умові порога коагуляції (так зване правило шостого ступеня Дерягіна: $\gamma_k = kZ^6$), що ще раз підкреслює відсутність залежності порога коагуляції від ϕ_0 -потенціалу. Слід також зазначити, що протиіони і колоїдні частинки мають однаковий знак заряду, але це мало впливає на коагуляцію – протиіони лише дещо змінюють значення константи C у формулі (6.4).

З рівняння (6.1), згідно з теорією ДЛФО, впливає, що значення порогів коагуляції для одно-, дво-, три- і чотиривалентних іонів визначаються числовою послідовністю:

$$1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 : \left(\frac{1}{4}\right)^6 \quad \text{або} \quad 1 : 0,016 : 0,0013 : 0,00024,$$

що кількісно відображає правило Шульце-Гарді і дає його теоретичне обґрунтування і уточнення.

6.5. Кінетика коагуляції електролітами

Як і будь-який процес, коагуляція характеризується не тільки певним характером взаємодії частинок, обумовленим їх електричними, агрегативними, фізико-хімічними й іншими властивостями, а також специфічним характером перебігу процесу. У багатьох технологічних процесах харчових виробництв саме кінетика коагуляції є найбільш істотним показником процесу одержання кінцевого продукту.

Зупинимося на процесах коагуляції, які проходять за участю електролітів. Ці процеси були детально досліджені польським ученим Смолуховським, який побудував модель, що не враховувала природу сил взаємодії між частинками.

Важливим моментом цієї теорії є поняття *початкової швидкості коагуляції*, зокрема, її залежність від кількості електроліту, що додається. Характерна залежність $V_{пoch} = f(C_{ел})$ ($V_{пoch}$ – початкова швидкість коагуляції, $C_{ел}$ – концентрація електроліту, який вводиться в систему, відносно маси розчину) наведена на рис. 50.

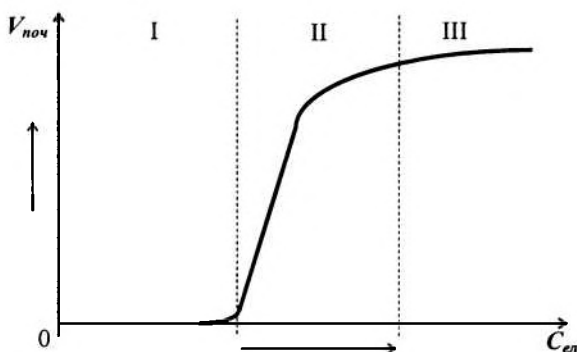


Рис. 50. Залежності початкової швидкості коагуляції від концентрації введеного в золь електроліту:

I – зона стійкого золю, $\varepsilon = 0$; II – зона повільної коагуляції, $0 < \varepsilon < 1$;
III – зона швидкої коагуляції, $\varepsilon = 1$.

У координатній площині $V_{пoch} - C_{ел}$ можна виділити три зони, найбільш характерні для цієї залежності. Кожна з них характеризується параметром ε , зв'язаним з «ефективністю зіткнень», яка визна-

чає інтенсивність коагуляції. Параметр ε – це відношення кількості зіткнень, що привели до злипання частинок, до загальної кількості зіткнень частинок системи. Очевидно, що в зоні I кількість електроліту ще не достатня для зниження енергетичного бар'єра, що приводить до процесу коагуляції; зіткнення не приводять до утворення агрегатів, $\varepsilon = 0$. Це область *стійкого існування золю*.

При збільшенні концентрації електроліту в колоїдній системі відбувається зниження енергетичного бар'єра, імовірність утворення агрегатів зростає ($0 < \varepsilon < 1$). При цьому ще не всі зіткнення між частинками дисперсної фази приводять до злипання. Зона зростання параметра ε від 0 до 1 називається *зоною повільної коагуляції*.

При великому вмісті електроліту в колоїдній системі енергетичний бар'єр повністю зникає і, звісно, початкова швидкість коагуляції вже не залежить від подальшого збільшення вмісту електроліту (горизонтальна ділянка кривої $V_{\text{поч}} = f(C_{el})$, зона III). Стан золю (наявність заряду чи нейтральність частинок) при цьому не відіграють ролі, оскільки єдиною умовою злипання частинок є перевага сил притягання над силами відштовхування. Ця зона відповідає стану цілком *астабілізованого золю*, всі зіткнення приводять до злипання частинок, параметр $\varepsilon = 1$. Коагуляція в цьому випадку називається *швидкою*.

При виведенні кількісних співвідношень, які характеризують кінетику процесу коагуляції, Смолуховський виходив з того, що:

- між частинками золю діють сили притягання і відштовхування;
- сили відштовхування зменшуються при введенні електроліту;
- при достатній концентрації електроліту сили відштовхування зникають; сили притягання забезпечують режим *швидкої коагуляції*.

Ще одним допущенням Смолуховського є те, що в процесі швидкої коагуляції стискаються *тільки дві частинки*. Одночасне зіткнення трьох і більше частинок малоімовірне, ним можна знехтувати.

Формально процес коагуляції можна віднести до реакції другого порядку. Тоді швидкість коагуляції пропорційна квадрату швидкості частинок, тобто

$$-\frac{d\sum v_i}{d\tau} = k \cdot (\sum v)^2, \quad (6.5)$$

де Σv – кінцева концентрація частинок ($\Sigma v = v_1 + v_2 + v_3 + \dots$; v_i – частинні концентрації частинок, що складаються з однієї, двох, трьох і т.д. частинок);

k – константа швидкості коагуляції, що характеризує імовірність зіткнення частинок.

Знак $(-)$ у формулі (6.5) свідчить про те, що з часом τ концентрація частинок падає; при цьому очевидна нерівність $\Sigma v < v_0$, де v_0 – початкова концентрація частинок золю при $\tau = 0$.

Використовуючи параметри дифузії (D) і можливе зближення частинок при зіткненні d , а також враховуючи, що $d = 2R$ (R – радіус сфери дії притягання частинок), можна одержати розв'язок рівняння (6.5) у вигляді:

$$\Sigma v = \frac{v_0}{1 + k \cdot v_0 \cdot \tau} = \frac{v_0}{1 + 4\pi \cdot d \cdot D \cdot \tau}. \quad (6.6)$$

Експериментальна перевірка рівняння (6.6) ускладнена через труднощі дослідного визначення параметрів D і d . Смолуховський вводить у свої розрахунки новий параметр – *час половинної коагуляції* Θ , тобто час, за який кількість частинок у системі зменшиться вдвічі:

$$\Sigma v = \frac{v_0}{2}$$

Тоді рівняння (6.6) матиме вигляд:

$$\frac{v_0}{2} = \frac{v_0}{1 + k \cdot v_0 \cdot \Theta}. \quad (6.7)$$

З рівняння (6.7) можна записати:

$$2 = 1 + k \cdot v_0 \cdot \Theta, \quad (6.8)$$

звідки

$$k v_0 = \frac{1}{\Theta}. \quad (6.9)$$

З урахуванням виразу (6.9), основне *рівняння Смолуховського* (6.6) набуває вигляду:

$$\sum v = \frac{v_0}{1 + \frac{\tau}{\Theta}} \quad (6.10)$$

Якщо знати v_0 і $\sum v$ для різних моментів часу τ , то за рівнянням (6.10) можна визначити Θ . Досліди показали, що для випадку швидкої коагуляції $\Theta = \text{const}$, що відповідає її фізичному змісту.

Рівняння (6.6) і подальші перетворення (6.7) – (6.10) було виведене для випадку швидкої коагуляції. Врахування ефективності зіткнень ε ($0 < \varepsilon < 1$ для випадку повільної коагуляції) дає можливість перетворення рівняння (6.6) до вигляду:

$$\sum v = \frac{v_0}{1 + \varepsilon \cdot k \cdot v_0 \cdot \tau} \quad (6.11)$$

Досліди, однак, показали, що Θ у цьому випадку не завжди залишається постійним, а зростає зі збільшенням τ , тобто коагуляція немовби сповільнюється. Це накладає певні обмеження на можливість використання рівняння (6.11) для аналізу процесу повільної коагуляції.

Експериментально було встановлено (друга половина ХХ ст.), що для повільної коагуляції залежність $\ln f = f(\ln C_{en})$ має лінійний характер. Однак для остаточної побудови математичної моделі процесу повільної коагуляції необхідні додаткові теоретичні й експериментальні дослідження.

6.6. Особливі явища, що супроводжують процес коагуляції

До таких явищ належать: неправильні ряди, синергізм і антагонізм, звикання золів до дії електролітів, колоїдний захист і сенсифікація.

Розглянемо коротко ці явища.

Неправильні ряди. Це явище спостерігається при введенні в колоїдні розчини багатовалентних іонів (Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+} та ін.). Воно полягає в 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. Аналогічні ефекти викликають великі органічні іони барвників або алкалоїди. Схематично це явище зображено на рис. 51.

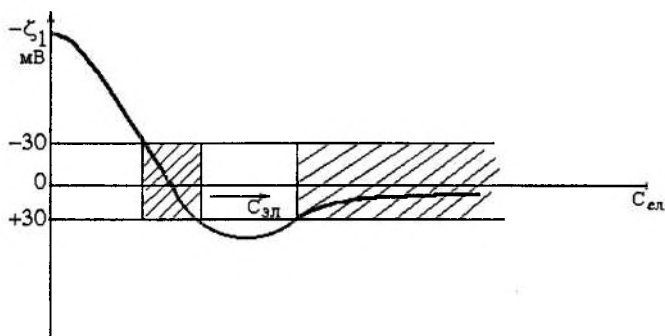


Рис. 51. Схема чергування зон стійкості та нестійкості колоїдної системи при додаванні багатовалентних іонів

Зони нестійкості на схемі заштриховано. При надлишкових концентраціях електроліту золь остаточно коагулює за схемою концентраційної коагуляції.

Наведена на рис. 51 схема ілюструє ефект неправильних рядів для випадку негативно заряджених частинок золью і багатовалентних катіонів. Можливі випадки неправильних рядів і при додаванні потенціалутворюючих 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 золью сумішами електролітів. Вони мають важливе практичне значення, оскільки в техніці для коагуляції часто застосовуються суміші електролітів (як правило, двох).

Схема, що ілюструє антагонізм і синергізм, наведена на рис. 52. Можливі три випадки:

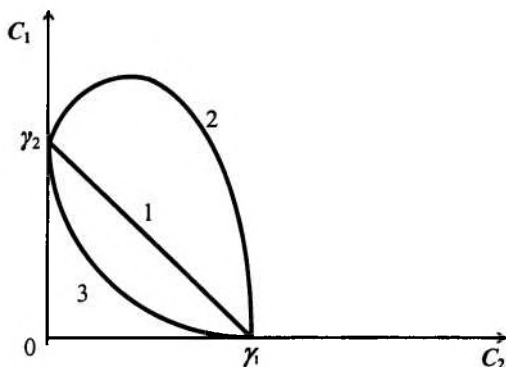


Рис. 52. Антагонізм та синергізм дії електролітів на процес коагуляції

1. *Адитивна дія* відповідає прямій 1, яка з'єднує пороги коагуляції γ_1 і γ_2 для кожного електроліту окремо; електроліти діють начебто незалежно один від одного.

2. *Антагонізм* електролітів відображається кривою 2. Електроліти перешкоджають один одному; для здійснення процесу коагуляції їх необхідно брати в кількостях більш значних, ніж цього вимагає правило адитивності (пряма 1).

3. *Синергізм електролітів* ілюструється кривою 3. Електроліти ніби сприяють один одному; для коагуляції кожного з них потрібно менше, ніж це передбачає правило адитивності.

Існуючі якісні (Фрейдліх, Гош, Кройт та ін.) і кількісні (Ю. Глазман) теорії докладно описані в літературі.

Звикання золів до дії електролітів. Це явище полягає в тому, що при поступовому введенні електроліту в колоїдну систему остання втрачає стійкість при концентраціях, що істотно перевищують такі, коли б електроліти вводилися одноразово, але у великих кількостях. У такому випадку говорять про **звикання** золю до дії електроліту.

Існує також і ефект **зворотного звикання**.

Ефект позитивного звикання пояснюється адсорбцією електролітів осадами золів, через це ефективність дії електроліту зни-

жується. Негативне звикання (теорія Ю. Глазмана) пояснює більш тривалий вплив перших малих порцій електроліту порівняно з його одноразовим додаванням, але у великих кількостях.

Слід зазначити, що дотепер не існує єдиної теорії, яка пояснює явища позитивного і негативного звикання. Скоріше за все, подібну теорію навряд чи можна створити, оскільки в кожному конкретному випадку явище звикання обумовлене різними причинами.

Колоїдний захист і сенсibilізація. У переважній більшості випадків колоїдні системи дуже чутливі до дії електролітів. Однак введення певних високомолекулярних речовин сприяє підвищенню стійкості золів. Такий ефект одержав назву *колоїдного захисту*. Він обумовлений утворенням на поверхні колоїдних частинок адсорбційних захисних шарів.

Речовинами, що обумовлюють колоїдний захист, є білки, вуглеводи, пектини. В колоїдних системах з неводним дисперсійним середовищем в якості речовини, яка обумовлює колоїдний захист, використовують каучук. Подібні речовини називають *захисними колоїдами*, хоча, власне кажучи, така назва неправильна.

Для характеристики захисної дії високомолекулярних речовин Зігмонді запропонував так зване *золоте число*. Під цим параметром розуміється та мінімальна кількість міліграмів високомолекулярної речовини, яку необхідно додати до 10 мл червоного золотого золю, щоб запобігти його посинінню при введенні в систему 1 мл 10%-го розчину хлористого натрію. Насправді, це число надто умовне, оскільки захисна дія високомолекулярної речовини визначається цілим набором факторів – дисперсністю золю, молекулярною масою речовини, що захищається, значенням рН розчину та ін.

Іноді замість золотого числа для визначення захисних властивостей високомолекулярної речовини використовують срібло, рубін, гідрат окису заліза, сірку і т.ін. Відповідно розрізняють срібні, рубінові, залізні та інші числа.

Поряд із захисними властивостями високомолекулярних речовин спостерігаються і протилежні ефекти. При введенні в колоїдну систему дуже малих кількостей високомолекулярних речо-

вин відзначається не захисний ефект, а *сенсibilізація*, тобто по-ріг коагуляції для золю, в який введена високомолекулярна речовина, знижується порівняно з вихідним золем.

Сенсibilізація спостерігається як при введенні макромолекул, що несуть заряд, протилежний заряду колоїдної частинки, так і при введенні однознакових з вихідним золем високомолекулярних речовин. Обов'язковою умовою є лише незначні кількості високомолекулярних речовин, що вводяться.

З інших явищ, що супроводжують процес коагуляції колоїдних систем, слід відзначити гетерокоагуляцію, взаємну коагуляцію, коагуляцію під впливом фізичних факторів (спонтанну і при механічних впливах), коагуляцію при розведенні або концентруванні колоїдної системи, коагуляцію при нагріванні і охолодженні. Ці явища детально розглянуті в роботах Дерягіна, Думанського, Піктона і Лідера. Особливості та механізми перебігу цих явищ описані в літературі.

Контрольні запитання до теми 6

1. Який процес називають коагуляцією? Чим завершується процес коагуляції? Якими способами можна викликати коагуляцію ліофобної колоїдної системи?
2. Які види стійкості характерні для гідрофобних золів? Якими факторами зумовлені різні види стійкості?
3. Що називають швидкою і повільною коагуляцією?
4. Які параметри дисперсної системи впливають на швидкість коагуляції частинок відповідно до теорії Смолуховського? Чим відрізняються константи швидкості швидкої та повільної коагуляції?
5. Проаналізуйте потенціальну криву для двох частинок гідрозолу. Які сили переважають при наближенні частинок: стійкої дисперсної системи; агрегативно нестійкої дисперсної системи?
6. Що називають порогом коагуляції? Як він залежить від величини заряду іона-коагулятора?
7. Які основні положення теорії ДЛФО?
8. Яке розходження між нейтралізаційною і концентраційною коагуляцією ліофобних золів електролітами? Як впливає заряд іона, що коагулює, на поріг швидкої коагуляції?
9. Що називають розклинювальним тиском і причини його виникнення? Назвіть складові розклинювального тиску.
10. Які складові розклинювального тиску розглядає теорія стійкості ДЛФО? Наведіть приклади потенційних кривих взаємодії між частинками для дисперсних систем з різним ступенем стійкості. Які особливості коагуляції частинок у першому і вторинному енергетичних мінімумах відповідно до теорії ДЛФО?

11. Як відбувається коагуляція при дії на золь сумішей електrolітів?
12. У чому полягає явище чергування зон коагуляції?
13. Що називають колоїдним захистом? Наведіть приклади. Які ви знаєте “захисні” числа?

ТЕМА 7. СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

7.1. Загальні поняття і визначення

Однією із важливих властивостей колоїдних і мікрогетерогенних систем є *структурно-механічні*, або *реологічні*, властивості. Наявність інформації про процеси деформації, які розвиваються з часом, дозволяє зробити науково обґрунтований підхід до розв'язання багатьох виробничих завдань.

Усі колоїдні та мікрогетерогенні системи, залежно від наявності або відсутності взаємодії між частинками, можна поділити на *вільнодисперсні* і *зв'язнодисперсні* (див. розд. 1, тема «Класифікація дисперсних систем»). Справді, та чи інша структура колоїдної системи надає їй певних реологічних властивостей. Так, наприклад, вільнодисперсні системи виявляють тенденцію до *в'язкої течії*, тобто до безупинної зміни своєї форми з часом навіть за наявності потужних зсувних деформацій.

На відміну від вільнодисперсних, зв'язнодисперсні системи через наявність значних сил взаємодії між частинками мають деякі властивості твердих тіл: здатність зберігати форму, міцність, пружність, часто – певну еластичність. Однак через незначну міцність зв'язків між окремими елементами структурної сітки структури у зв'язнодисперсних системах легко руйнуються; вони також виявляють здатність до в'язкої течії.

Структуровані рідини мають проміжні між вільнодисперсними і зв'язнодисперсними системами реологічні властивості. Ці рідини здатні текти, але не підкоряються при цьому законам в'язкої течії звичайних (неструктурованих) рідин.

На реологічні властивості систем впливають природа дисперсної фази і дисперсійного середовища, а також присутність у системі стабілізатора. Саме від цих факторів значною мірою залежить інтенсивність сил міжмолекулярної взаємодії: ці сили діють як між частинками дисперсної фази, так і між частинками дисперсної фази і молекулами розчинника.

Згідно з Ребіндером, структури в колоїдних системах можна поділити на *коагуляційні* (тиксотропно-оборотні) і *конденсаційно-кристалізаційні* (необоротно-зруйновані).

До першого типу належать структури, які виникають у результаті зниження агрегативної стійкості дисперсних систем. Специфічною властивістю коагуляційних структур є *тиксотропія* – здатність після зруйнування, яке відбулося в результаті якогось зовнішнього впливу (наприклад, механічного), довільно відновлюватися. Іншими словами, тиксотропія – це здатність до ізотермічного оборотного перетворення золю в гель. Суть явища тиксотропії полягає у відновленні зв'язків, які були зруйновані в результаті зовнішніх впливів.

Це явище досить часто зустрічається в природі (грунти-«плавуни», протоплазма клітинок, робота мускулів та ін.). Явище тиксотропії використовують при буровленні нафтових свердловин, у технології виробництва олійних фарб.

З інших властивостей, характерних для коагуляційних структур, варто виділити явища *повзучості* і *синерезису*. Останнє полягає у довільному зменшенні об'єму гелю з одночасним виділенням дисперсійного середовища, що міститься в його петлях.

До другого типу структур – конденсаційно-кристалізаційних – відносяться структури, в яких зв'язки між частинками утворені за рахунок головних валентностей (приклад – гідрогель кремнієвої кислоти). Для цих структур характерні пружнокрихкі властивості. Тиксотропія, пластичність і еластичність в них не спостерігаються. На утворення зв'язків у таких структурах впливає присутність у системі ПАР (поверхнево-активних речовин), що змінюють умови формування кристалів, та їх зрощення.

Окреме місце в класифікації Ребіндера посідають дисперсні системи, в яких структура у звичайному розумінні відсутня, але в яких спостерігаються окремі властивості, подібні до властивостей справжніх структурованих систем. До таких систем належать *висококонцентровані стабілізовані суспензії (пасту)*, а також осади, які утворюються в результаті седиментації. Характерним для таких систем є висока в'язкість, більш низькі механічні властивості порівняно з коагуляційними і конденсаційно-

кристалізаційними структурами, чутливість механічних властивостей до введення поверхнево-активних речовин.

При формуванні осадів седиментаційно нестійких суспензій принципово можливі два випадки:

1. Осідання *агрегативно нестійких суспензій*: воно відбувається досить швидко; структури, які утворюються при цьому, є згаданими вище коагуляційними структурами.

2. Осідання *агрегативно стійких суспензій*: процес відбувається досить повільно, частинки ковзають одна відносно іншої і займають положення, яке відповідає мінімуму потенціальної енергії кожної з них; осад досить щільний і має механічні властивості, характерні для концентрованих суспензій.

Для двох останніх процесів якісним показником агрегативної стійкості системи може бути об'єм осаду.

7.2. Ідеальні закони реології. Ідеальні реологічні моделі

Основними реологічними властивостями є *пружність, пластичність, в'язкість, міцність*.

У реології механічні властивості матеріалів мають вигляд *реологічних моделей*, в основу яких покладено три ідеальних закони, що пов'язують напруження з деформацією. Їм відповідають три елементарні моделі ідеалізованих матеріалів, які характеризуються основними реологічними властивостями (пружність, пластичність, в'язкість):

- *ідеально пружне тіло Гука*;
- *ідеально в'язке тіло Ньютона* (ньютонівська рідина);
- *ідеально пластичне тіло Сен-Венана – Кулона*.

7.2.1. Ідеально пружне тіло Гука зображують у вигляді спіральної пружини (рис. 53, а).

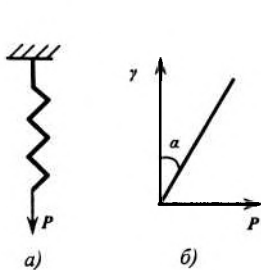


Рис. 53. Модель ідеально пружного тіла Гука (а) і залежність деформації цього тіла від напруження (б)

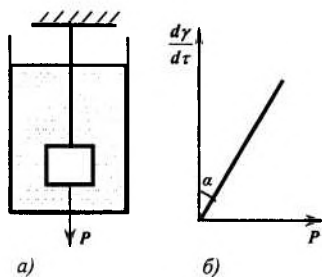


Рис. 54. Модель ідеально в'язкої рідини Ньютона (а) і залежність швидкості деформації цієї рідини від напруження (б)

Згідно із законом Гука, деформація в пружному тілі пропорційна напруженню зсуву P :

$$\gamma = \frac{P}{E} \quad \text{або} \quad P = E \cdot \gamma, \quad (7.1)$$

де E – коефіцієнт пропорційності, або *модуль Юнга*.

Модуль Юнга E є характеристикою матеріалу (його структури), яка кількісно відображає його пружні властивості (жорсткість). Модуль Юнга можна визначити за тангенсом кута нахилу α прямої, що характеризує залежність деформації γ від навантаження. Модуль пружності складає для молекулярних кристалів $\approx 10^9$ Па, для ковалентних кристалів і металів $\approx 10^{11}$ Па і більше.

Після зняття навантаження тіло миттєво набуває попередньої форми. Для пружних тіл цей перехід відбувається зі швидкістю розповсюдження в них звуку.

7.2.2. Ідеально в'язке тіло Ньютона зображують у вигляді поршня з отворами, який вільно переміщується в безмежно довгому циліндрі, який заповненому в'язкою рідиною (рис. 54, а).

Для рідини (тіло Ньютона) характерною є здатність до течії, тобто до деформування під впливом будь-яких малих навантажень на будь-яку велику величину за безмежно великий час.

Ідеально в'язка рідина тече у відповідності із законом Ньютона. Згідно з цим законом, напруження зсуву при ламінарному режимі течії рідини в'язкістю η пропорційне градієнту її швидкості du/dy :

$$P = \eta \frac{du}{dy}. \quad (7.2)$$

При плоско паралельному русі двох шарів рідини (рис. 55) відбувається зсув одного шару відносно другого. Якщо швидкість руху шарів рідини позначити через $dx/d\tau$, і врахувати, що координата x і час τ є незалежними змінними, то за допомогою зміни порядку диференціювання можна отримати співвідношення:

$$\frac{du}{dy} = \frac{d^2x}{dyd\tau} = \frac{d\bar{\gamma}}{d\tau} = \bar{\gamma},$$

де $\bar{\gamma} = \frac{d\gamma}{d\tau}$ – швидкість деформації зсуву.

Таким чином, **закон Ньютона** можна сформулювати так.

Напруження зсуву пропорційно швидкості деформації (або швидкості деформації пропорційна напруженню зсуву):

$$P = \eta \cdot \bar{\gamma}. \quad (7.3)$$

Реологічні властивості ідеальних рідин однозначно характеризуються в'язкістю.

Графік залежності $\gamma = f(P)$ – це пряма лінія, що виходить з початку координат (рис. 54, б). Тангенс кута нахилу цієї прямої до осі γ визначає в'язкість рідини, а до осі P – величину, обернену до в'язкості, яка називається **текучістю**.

Якщо в'язкість характеризує опір рідини течії, то текучість – її рухомість:

$$\text{tg} \alpha = \frac{P}{d\gamma/d\tau} = \eta \text{ [Па} \cdot \text{с]}.$$

Деформація при постійній нарузі P пропорційна часу дії цього напруження:

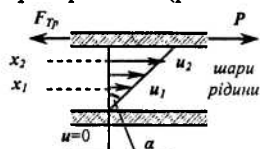


Рис. 55. Рух рідини між паралельними пластинами

$$\gamma = \frac{P}{\eta} \cdot \tau. \quad (7.4)$$

Ідеальні рідини здатні текти (деформуватися) під дією дуже малих навантажень до тих пір, доки вони діють.

7.2.3. Ідеальнопластичне тіло Сен-Венана – Кулона. Моделлю ідеальнопластичного тіла Сен-Венана – Кулона є тверде тіло, що знаходиться на площині, при русі якого тертя є постійним і не залежить від нормальної (тієї, що перпендикулярна поверхні) сили (рис. 56, а).

В основі цієї моделі лежить закон зовнішнього (сухого) тертя, відповідно до якого деформація відсутня, якщо напруження зсуву менше деякої величини P_T , яка називається *межею текучості* (рис. 56, б):

$$P < P_T \quad \gamma = 0.$$

Якщо навантаження досягає межі текучості, то розвивається деформація ідеально пластичного тіла, яка не має межі, і течія відбувається з будь-якою швидкістю:

$$P = P_T \quad \gamma > 0.$$

Величина P_T відображає *міцність* структури тіла.

При умові $P = P_T$ структура ідеально пластичного тіла руйнується, після чого опір навантаженню повністю відсутній.

Порівняння ідеальних реологічних моделей показує, що енергія, яка витрачається на деформацію пружного тіла Гука, повертається при розвантаженні (тобто після припинення дії навантаження), а при деформації в'язкого і пластичного тіл енергія перетворюється у теплоту.

У відповідності з цим пружне тіло Гука належить до *консервативних систем*, а в'язке тіло Ньютона і пластичне тіло Сен-Венана – Кулона – до *дисипативних* (таких, що втрачають енергію).

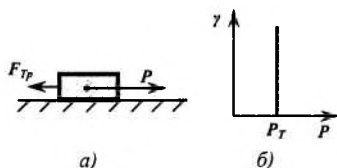


Рис. 56 Модель ідеально пластичного тіла Сен-Венана – Кулона (а) і залежність деформації цього тіла від напруження (б)

7.2.4. Моделювання реологічних властивостей систем. Складні моделі. Різноманітні реологічні властивості реальних тіл можна моделювати за допомогою різних комбінацій трьох ідеальних моделей.

Складні моделі складаються з декількох ідеальних моделей, сполучених *паралельно* або *послідовно*.

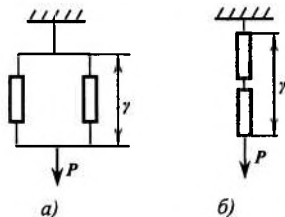


Рис. 57. Схеми паралельного (а) і послідовного (б) сполучення моделей

При *паралельному сполученні* елементів (рис. 57, а) повне навантаження P складається з навантажень окремих елементів, а повна деформація γ однакова для всіх елементів:

$$P_{\Sigma} = P_i + P_j; \quad \gamma_{\Sigma} = \gamma_i = \gamma_j \quad (7.5)$$

При *послідовному сполученні* елементів (рис. 57, б) повне навантаження P припадає на кожний елемент, а повна деформація γ складається з деформацій елементів, що складають систему:

$$P_{\Sigma} = P_i = P_j; \quad \gamma_{\Sigma} = \gamma_i + \gamma_j. \quad (7.6)$$

7.2.5. Модель Максвелла. Реальні тіла, особливо структуровані системи, мають одночасно властивості твердого і рідкого тіл. Механічні властивості були змодельовані Максвеллом за допомогою послідовного поєднання елементів Гука і Ньютона (рис. 58, а).

У моделі Максвелла елементи з'єднані послідовно, тому *загальне навантаження* передається повністю на елементи Гука і Ньютона (див. п. 7.2.4):

$$P_{\Sigma} = P_G = P_H \quad (7.7)$$

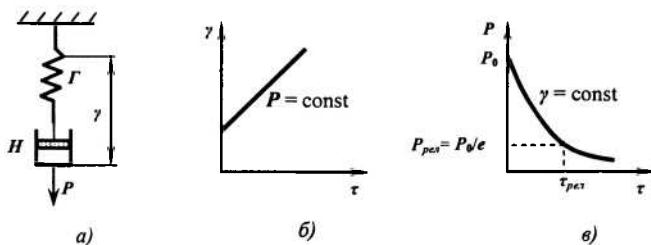


Рис. 58. Модель пружнов'язкого тіла Максвелла (а) та залежність його деформації (б) і напруження (при $\gamma = \text{const}$) (в) від часу

Загальна деформація її складається з деформацій окремих елементів:

$$\gamma_{\Sigma} = \gamma_{\Gamma} + \gamma_{\eta} \quad (7.8)$$

$\gamma_{\Gamma} = \frac{P}{E}$ – деформація елемента Гука;

$\gamma_{\eta} = \frac{P}{\eta} \cdot \tau$ – деформація елемента Ньютона.

Загальна деформація дорівнює:

$$\gamma_{\Sigma} = \frac{P}{E} + \frac{P}{\eta} \cdot \tau. \quad (7.9)$$

Швидкість деформації також складається зі швидкостей деформацій елементів Гука і Ньютона:

$$\frac{d\gamma_{\Sigma}}{d\tau} = \frac{d\gamma_{\Gamma}}{d\tau} + \frac{d\gamma_{\eta}}{d\tau};$$

Тобто

$$\frac{d\gamma_{\Sigma}}{d\tau} = \frac{1}{E} \cdot \frac{dP}{d\tau} + \frac{P}{\eta}. \quad (7.10)$$

Чим більший час дії навантаження, тим більша деформація.

Модель Максвелла – це модель, яка утворює незворотні деформації (рис. 58, б).

Миттєва та фіксована деформації реалізуються при миттєвому розтягненні моделі зі збереженням у подальшому постійної деформації. Під час утримання постійної деформації внутрішнє

напруження, яке виникло, поступово зменшується (релаксує) внаслідок деформування в'язкого елемента.

Нехай у момент часу $\tau = 0$ до тіла Максвелла прикладено навантаження $P_0 = P_{max}$.

Навантаження прикладене миттєво, тому максимальна деформація дорівнює:

$$\gamma_{max} = \frac{P}{E};$$

(в момент часу $\tau = 0$ деформація в елементі Ньютона дорівнює нулю: $\gamma_H = 0$, тобто деформація відбувається тільки в елементі Гука).

Швидкість деформації в таких умовах:

$$\gamma' = \gamma'_{max} = \frac{d\gamma}{d\tau} = 0; \quad (\gamma_{max} = \text{const});$$

Тобто

$$\frac{1}{E} \cdot \frac{dP}{d\tau} + \frac{P}{\eta} = 0; \quad \frac{dP}{d\tau} = -\frac{P}{\eta} \cdot E; \quad \frac{dP}{P} = -\frac{E}{\eta} \cdot d\tau.$$

Інтегрування від $P_0 = P_{max}$ при $\tau = 0$ до P при τ дає наступне:

$$\int_{P_{max}}^P \frac{dP}{P} = \int_0^{\tau} -\frac{E}{\eta} \cdot d\tau;$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{E}{\eta} \tau \quad \text{або} \quad P = P_0 \cdot e^{-\frac{\tau}{\eta} E} \quad (7.11)$$

Напруження не зберігається, а релаксується (рис. 58, в).

Релаксація напруження – це зменшення напруження з часом.

$\frac{\eta}{E} = \tau_{rel}$ – **період релаксації напруження (час релаксації)** – це час, за який початкове напруження P_0 в тілі зменшується у e разів:

$$P_{\text{рел}} = \frac{P_0}{e}. \quad (7.12)$$

Чим більший період релаксації $\tau_{\text{рел}}$, тим повільніше зменшується напруження у системі.

Модель Максвелла називається релаксаційною моделлю. Природа релаксації, як і дифузії, має тепловий характер. Це явище пов'язане з тепловим рухом частинок системи. Період релаксації пов'язаний з тим, що молекули чи інші структурні одиниці системи завжди рухаються, тобто спроможні переміщуватися відносно інших. В результаті напруження, утворене в системі максимальними деформаціями, спроможне розсмоктуватися у часі, тобто релаксувати. Цей процес *називається релаксацією напруження*. Наприклад, час релаксації: $\tau_{\text{рел}}(\text{вода}) = 3 \cdot 10^{-6}$ с; $\tau_{\text{рел}}$ (рослинна олія) = $2 \cdot 10^{-3}$ с; $\tau_{\text{рел}}$ (1 %-й розчин желатину) = $8 \cdot 10^2$ с.

Чим більша в'язкість системи (перехід від рідин до твердих речовин), тим час релаксації напруження більший:

$$\eta \uparrow \Rightarrow \tau_{\text{рел}} \uparrow.$$

Це пов'язано із зменшенням рухомості частинок системи.

Від співвідношення часу прикладання навантаження і часу релаксації напруження залежить розходження між рідинними і твердими тілами.

Якщо час релаксації навантаження більший, ніж час прикладання навантаження ($\tau_{\text{рел}} \gg \tau$), то рідина поводить себе як тверде тіло (струмінь води розколюється кулею, як крихке скло ($\eta = 10^{-3}$ Па·с; $E = 10^{10}$ Па; $\tau_{\text{рел}} = 10^{-13}$ с)).

Якщо ж час релаксації навантаження менший, ніж час прикладання навантаження ($\tau_{\text{рел}} \ll \tau$), то тіло являє собою рідину, і навантаження у цій рідині зменшується завдяки її течії.

Типовим прикладом тіла Максвелла є *бітум* (при кімнатній температурі). При ударі (миттєва деформація) бітум виявляє яскраво виражені пружність, крихкість, його можна розколоти на шматки. Проте якщо його залишити в спокої, він розтечеться, тобто виявиться його рідинна природа.

7.2.6. Модель Кельвіна–Фойгта – це модель в'язко-пружного тіла, яке здатне поновлювати свої властивості після зняття навантаження (*еластичність*). Це з'єднані паралельно тіла Гука і Ньютона (рис. 59, а).

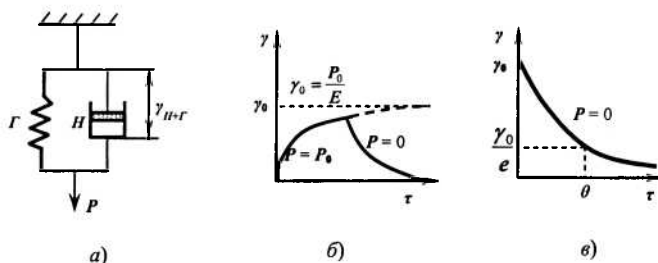


Рис. 59. Модель в'язко-пружного тіла Кельвіна – Фойгта (а) та залежність деформацій при $P = P_0$ (б) і $P = 0$ (в) від часу

У цій моделі залишаються постійними деформації, а навантаження – додаються (див. п. 7.2.4):

$$\gamma_{\Sigma} = \gamma_G = \gamma_H; \quad (7.13)$$

$$P_{\Sigma} = P_G + P_H \quad (7.14)$$

Навантаження в елементі Гука: $P_G = \gamma E$;

Навантаження в елементі Ньютона: $P_H = \eta \frac{d\gamma}{d\tau}$

Сумарне навантаження дорівнює:

$$P_{\Sigma} = \gamma E + \eta \frac{d\gamma}{d\tau} \quad (7.15)$$

Або
$$\frac{d\gamma}{d\tau} + \frac{E}{\eta} \cdot \gamma - \frac{P}{\eta} = 0$$

звідки маємо швидкість деформації:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{P}{\eta} - \frac{E}{\eta} \cdot \gamma \quad (7.16)$$

Уявимо, що модель Кельвіна-Фойгта розтягнули.

Деформація на цій моделі під дією постійного навантаження P_0 буде розвиватися з часом. Швидкість її знижується, оскільки на пружний елемент Гука припадає все більше зусиль (рис. 59, б).

Коли швидкість деформації досягне нуля – деформація стане максимальною:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = 0 \Rightarrow \frac{P_0}{\eta} = \frac{E}{\eta} \cdot \gamma_{\max}; \quad \gamma_0 = \frac{P_0}{E}$$

Розв'яжемо диференційне рівняння для швидкості деформації:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{P_0}{\eta} - \frac{E}{\eta} \cdot \gamma.$$

Для цього розділимо змінні:

$$\frac{d\gamma}{\frac{P_0}{\eta} - \frac{E}{\eta} \cdot \gamma} = d\tau;$$

$$\int_0^{\gamma} d \ln \left[\frac{P_0}{\eta} - \frac{E}{\eta} \gamma \right] = -\frac{E}{\eta} \int_0^{\tau} d\tau$$

Після інтегрування остаточно одержимо:

$$\gamma = \frac{P_0}{E} \cdot \left(1 - e^{-\frac{E}{\eta} \tau} \right) \quad (7.17)$$

Більшу деформацію, ніж $\frac{P_0}{E}$, модель отримати не може.

Після зняття навантаження тіло повертається до початкового стану також за деякий проміжок часу (рис. 59, в).

При $P_0 = 0$

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = -\frac{E}{\eta} \gamma.$$

Інтегруємо це рівняння:

$$\int_{\gamma_{\max}}^{\gamma} \frac{d\gamma}{\gamma} = \int_0^{\tau} -\frac{E}{\eta} d\tau;$$

$$\ln \frac{\gamma}{\gamma_{\max}} = -\frac{E}{\eta} \tau \quad \text{або} \quad \gamma = \gamma_{\max} \cdot e^{-\frac{E}{\eta} \tau}. \quad (7.18)$$

Періодом релаксації деформації (часом релаксації деформації) називається час, за який максимальна деформація на моделі Кельвіна-Фойгта зменшується в e разів:

$$\theta = \frac{\eta}{E} \quad (7.19)$$

На відміну від пружності (E_1 – модуль швидкої деформації), яка характеризується миттєвими деформаціями (рівновага досягається зі швидкістю, близькою до швидкості розповсюдження звуку в даному тілі), модель Кельвіна-Фойгта характеризується *уповільненою оборотною деформацією*.

Процес уповільненої оборотної деформації називається пружною післядією, а властивість системи виявляти здатність до пружної післядії називається еластичністю.

Модель Кельвіна-Фойгта (модель в'язко-пружного тіла) здатна відновлювати свої властивості після зняття навантаження.

Типовим прикладом тіла Кельвіна – Фойгта є губка, насичена водою чи олією: під тиском з неї поступово виділяється рідина, проте якщо залишити її зануреною в рідину і зняти навантаження, то вона знову поступово набуде початкової форми.

7.2.7. Модель Бінгама. Тіло, яке виявляє в'язкі або пружні властивості залежно від напруження, – в'язко-пластична модель Бінгама – це комбінація всіх трьох ідеальних елементів: до з'єднаних паралельно елементів Ньютона і Сен-Венана–Кулона послідовно приєднаний елемент Гука (рис. 60, а).

При малих навантаженнях ($P < P_T$) розвиваються тільки пружні деформації (у тілі Гука). При досяганні напруження $P > P_T$ має місце пластична деформація, яка зростає нескінченно (течія в'язко-пластичного тіла) (рис. 60, б).

На елементі Гука деформація розвивається миттєво, тому в координатах $\frac{d\gamma}{d\tau} - P$ швидкість деформації змінюється тільки на двох паралельно з'єднаних елементах – Ньютона і Сен-Венана – Кулона (рис. 60, в).

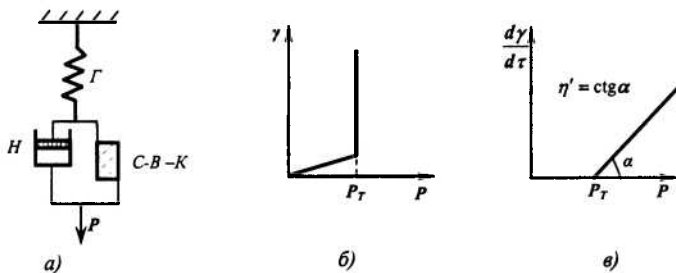


Рис. 60. Модель в'язко-пластичного тіла Бінгама (а) та залежність деформації (б) і швидкості деформації (в) цього тіла від напруження

Швидкість деформації на елементі Гука дорівнює нулю:

$$\frac{d\gamma}{d\tau}(\Gamma_{\text{Гука}}) = 0$$

Математична модель в'язко-пластичного тіла – **рівняння Шведова-Бінгама**:

$$P = P_T + \eta' \cdot \frac{d\gamma}{d\tau}, \quad (7.20)$$

де η' – пластична або структурна в'язкість;

P_T – межа текучості.

При навантаженнях, менших, ніж межа текучості ($P < P_T$), швидкість деформації дорівнює нулю ($\frac{d\gamma}{d\tau} = 0$).

При навантаженнях, більших, ніж межа текучості ($P > P_T$) швидкість деформації зростає і описується прямою, що виходить з точки $P = P_T$.

Якщо межа текучості дорівнює нулю ($P_T = 0$), то модель працює як ідеально в'язке тіло Ньютона.

Загальне навантаження P розбивається ніби на дві складові: P_T – навантаження, необхідне для руйнування структури, і навантаження $(P - P_T)$, яке здійснює пластичну течію моделі.

За фізичним змістом *пластична в'язкість* η' відрізняється від ньютонівської η .

Графічно пластична в'язкість визначається котангенсом кута нахилу прямої, яка виходить з точки $P = P_T$ (рис. 60, в):

$$P = P_T + \eta' \cdot \frac{d\gamma}{d\tau} \quad | : \frac{d\gamma}{d\tau}$$
$$\eta = \frac{P_T}{\frac{d\gamma}{d\tau}} + \eta' . \quad (7.21)$$

Тобто пластична в'язкість є частиною ньютонівської. Її визначають за формулою (7.30).

Ньютонівська в'язкість враховує всі види опору течії тіла, а *пластична*, яка є частиною ньютонівської, не враховує міцності структури, що характеризується межею текучості, але відбиває швидкість руйнування цієї структури.

Відповідно до рівняння Бінгама, як тільки напруження P перевищить межу текучості і почнеться пластична течія, в'язкість системи набуде сталого значення, і залежність швидкості навантаження від прикладеного навантаження виражатиметься прямою лінією.

До таких систем відносять практично всі драгли (0,5–6 % драгли желатину, концентровані суспензії глин, концентровані розчини полімерів).

7.3. В'язкість колоїдних систем

У процесі структуроутворення дисперсних систем особливе місце займає таке поняття, як *в'язкість* – властивість рідких структур чинити опір переміщенню одного шару рідини відносно іншого.

В'язкість необхідно враховувати в багатьох технологічних процесах, наприклад, при переміщенні рідини по трубопроводу (нафтопродукти, харчові олії, продукти бродильного виробництва

та ін.). У деяких технологічних процесах харчових виробництв в'язкість є кількісним показником готовності та якості кінцевого продукту, оскільки в'язкість пов'язана зі структурою.

Розглянемо поетапно кількісні і функціональні характеристики явища в'язкості в колоїдних системах, починаючи з найбільш простих систем – нормальних рідин, таких як спирт, вода і подібних їм низькомолекулярних аналогів.

7.3.1. Основні закономірності в'язкості нормальних рідин. В основі вивчення закономірностей в'язкості нормальних рідин (як і рідких колоїдних систем) лежить модель так званого *ламінарного режиму течії*, при якому сусідні шари рідини характеризуються *колінеарними векторами швидкості* руху. Подібний режим спостерігається для переміщення шарів із *гранично малими* швидкостями, що викликано *гранично незначними* зовнішніми впливами. У протилежному випадку режим течії з ламінарного переходить у *турбулентний*.

Розглянемо ламінарний режим течії.

Вперше основні математичні моделі даного явища (воно в курсі фізики розглядалося як явище перенесення – так зване «внутрішнє тертя») були запропоновані Ньютоном. Силу внутрішнього тертя можна розрахувати за *формулою Ньютона* (закон в'язкості Ньютона):

$$F = \eta \cdot \left| \frac{dy}{d\tau} \right| \cdot S, \quad (7.22)$$

де S – площа сусідніх контактуючих шарів рідини, які рухаються напрямлено;

$dy/d\tau$ – градієнт швидкості напрямленого руху шарів рідини;

η – коефіцієнт в'язкості (далі – просто в'язкість), що залежить від природи рідини.

У перерахунку на одиницю площі поверхні контактуючих шарів ($S = 1$) вираз (7.22) перетвориться у формулу:

$$P = \eta \cdot \frac{dy}{d\tau}, \quad (7.23)$$

де P – напруження зсуву, що підтримує течію рідини.

Розмірність коефіцієнта в'язкості $[\eta] = [\text{Па}\cdot\text{с}]$.

Величина, обернена в'язкості ($1/\eta$), називається *текучістю* і характеризує рухливість рідини під дією зовнішніх впливів.

Режим ламінарної течії рідини по циліндричних трубках описується відомим *рівнянням Пуазейля*:

$$V = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8\eta \cdot l}, \quad (7.24)$$

де V – об'ємна швидкість течії рідини, $\text{м}^3/\text{с}$;

r – радіус трубки (капіляра), м ;

Δp – різниця тисків (Па) на обох кінцях трубки довжиною l , м .

Це рівняння було знайдене емпіричним шляхом; воно дозволяє за досить простою методикою визначати в'язкість системи (див. п. 7.2.2).

Слід звернути увагу на те, що рівняння (7.22) і (7.24) справедливі лише для ламінарного режиму течії рідини, тобто при відносно малих швидкостях. При досить високих швидкостях режим течії переходить у турбулентний, для якого рівняння Ньютона і Пуазейля незастосовні – в'язкість втрачає фізичний зміст.

Рейнольдс експериментально вивів критерій переходу ламінарного режиму течії рідини у турбулентний: *число Рейнольдса*:

$$Re = \frac{V \cdot r \cdot \rho}{\eta} = \frac{V \cdot r}{\eta'}, \quad (7.25)$$

де Re – число Рейнольда;

ρ – густина рідини.

Величина $\eta' = \eta / \rho$ називається *кінематичною в'язкістю* (уперше це поняття ввів Стокс).

Якщо $Re > 2300$, то режим течії турбулентний, якщо $Re < 2300$ – ламінарний. Слід зазначити, що при наявності в рідині завислих частинок неправильної форми можливий ефект *ранньої турбулентності*: режим переходу течії рідини від ламінарного до турбулентного відбувається при значеннях Re менших 2300.

Суть явища ламінарності чи турбулентності течії (механізми процесів) детально проаналізовано в роботах Френкеля і Ейріха.

7.3.2. Визначення в'язкості рідини. Метод визначення в'язкості обирається відповідно до завдань експерименту, властивостей рідини й умов проведення досліду. Зупинимося коротко на деяких з них.

Метод «падаючої» кульки. Визначення в'язкості рідини зводиться до експериментального визначення швидкості вільного падіння кульки радіуса r у рідині. Швидкість руху кульки повинна бути не дуже великою, а відстань до стінок посудини, в якій проводиться експеримент, – значно більша за розміри кульки.

В'язкість розраховується за формулою:

$$\eta = \frac{2r^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}{9u}, \quad (7.26)$$

де ρ і ρ_0 – густина матеріалів кульки і рідини відповідно;

g – прискорення вільного падіння;

u – швидкість руху кульки.

У літературі цей метод називається методом падаючої кульки або *методом Стокса*. Аналогом цього методу є віскозиметр Гепплера, в якому рух кульки відбувається по стінці похилої трубки, заповненої рідиною.

Капілярний метод. Цей метод розроблений Пуазейлем при вивченні законів руху рідини по капілярах. В'язкість обчислюється за формулою:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot \tau}{8V \cdot l}, \quad (7.27)$$

де τ – час витікання рідини (час спостереження); інші параметри розглянуті у формулі (7.24).

Досить часто з використанням цього методу визначають відносну в'язкість за формулою:

$$\frac{\eta_{11}}{\eta_2} = \frac{\rho_1 \cdot \tau_1}{\rho_2 \cdot \tau_2}, \quad (7.28)$$

проводячи досліди з відомою (η_2) і невідомою (η_1) рідинами.

Визначення в'язкості за допомогою ротаційних віскозиметрів. Пристрої всіх ротаційних віскозиметрів подібні. Схематичне зображення віскозиметра Шведова наведено на рис. 61.

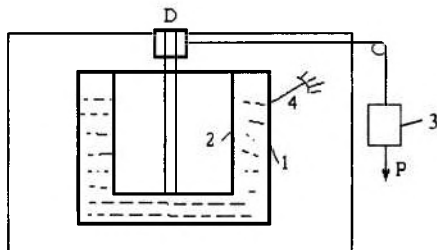


Рис. 61. Схема віскозиметра Шведова

Між двома коаксіальними циліндрами 1 і 2 наливається досліджувана рідина. Один із циліндрів (на схемі – внутрішній) приводиться в обертання зовнішньою силою (наприклад, тягарцем 3), другий (зовнішній) з'єднаний зі стрілкою, що відзначає кут закручування. При русі тягарця зовнішній циліндр захоплюється внутрішнім, і після того, як момент сил крутіння не стане рівним моменту сил тертя, фіксується постійний кут закручування. Далі за певними формулами розраховуються значення η .

У цих пристроях також застосовують методикку визначення відносної в'язкості за аналогією з описаною вище (див. формулу (7.28)).

Слід також зазначити, що в'язкість рідини залежить від температури, причому ця залежність описується експоненціальним законом типу

$$\eta = A \cdot e^{-\frac{E^*}{kT}}, \quad (7.29)$$

де A – коефіцієнт пропорційності;

E^* – енергія активації;

k – стала Больцмана.

Саме тому всі досліди з визначення в'язкості треба проводити в термостатованих умовах ($T = \text{const}$).

7.3.3. Структурна в'язкість колоїдних систем.

Характерною рисою багатьох золів є те, що вони не підкоряються законам Ньютона і Пуазейля. Зокрема, у багатьох дослідах з використанням методик Пуазейля фіксується залежність в'язкості від швидкості течії рідини (структурованих систем), у той час як для нормальних рідин в'язкість не залежить від швидкості течії.

Рідини, течія яких не підкоряється законам Ньютона і Пуазейля, називаються *аномальними*, або *неньютонівськими*. Це може бути зумовлено або обривками структури, не зв'язаними один з одним, або маломіцною структурною сіткою, здатною руйнуватися при найменших зовнішніх впливах.

Другий випадок з точки зору механізму протікання більш складний. Бінгам вважав, що течія аномальних (неньютонівських) рідин, які містять маломіцні просторові структури, здатні руйнуватися при незначних зовнішніх впливах, почнеться тільки тоді, коли напруження зсуву P (формула (7.23)) перевищить якусь критичну величину P_T , необхідну для руйнування цієї структури. Іншими словами, для початку течії рідини необхідним є виконання умови $P - P_T > 0$. У такому випадку течія рідини (згідно з Бінгамом) називається *пластичною*, а значення P_T – *межею текучості*. Рівняння Ньютона для пластичної текучості набувають вигляду рівняння (7.20).

Другим допущенням Бінгама є положення про те, що момент перевищення P над P_T визначає початок пластичної течії; при цьому значення η' не змінюються з подальшим зростанням P .

Математично це означає лінійну залежність $dy/d\tau = f(P)$, а пластична в'язкість η' визначається як котангенс кута нахилу цієї прямої до осі абсцис (рис. 60, в):

$$\eta' = \frac{P - P_T}{d\gamma/d\tau} = \operatorname{ctg} \alpha. \quad (7.30)$$

Прикладом систем, які відповідають рівнянню Шведова-Бінгама, є пасти, глини і консистентні мастила.

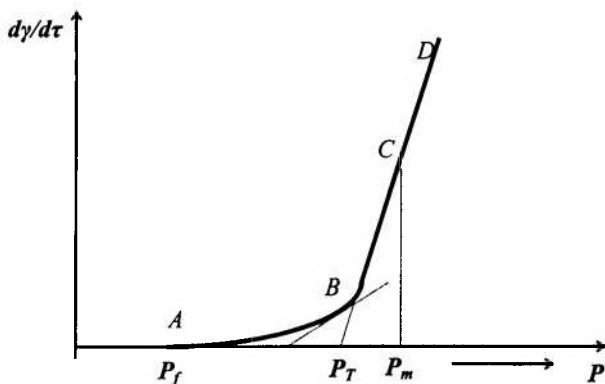


Рис. 62. Залежність $dy/d\tau = f(P)$ для структурованих колоїдних систем

У переважній більшості випадків структуровані колоїдні системи мають залежності $dy/d\tau = f(P)$, які відрізняються від прямолінійних (рис. 62).

Хід кривих (рис. 62) пояснюється тим, що при досягненні $P > P_T$ просторові структури руйнуються не відразу, а поступово, причому інтенсивність руйнування визначається швидкістю руху потоку. Очевидно, що значення P_f відповідають початку руйнування структури (перша, *мінімальна межа текучості*). Значення P_m відповідають повністю зруйнованій структурі (*максимальна межа текучості*). Величина P_T , що є точкою перетину продовження лінійної ділянки CD з віссю абсцис, називається *межею текучості за Бінгамом*.

Подальший розвиток модель Шведова-Бінгама одержала в роботах Ребіндера. Основним висновком цих робіт було встановлення того, що при будь-якій швидкості течії в коагуляційній структурі одночасно проходять два процеси – руйнування і відновлення. Рівноважний стан між цими двома конкуруючими процесами в сталому потоці (обов'язково ламінарному) характеризується *ефективною в'язкістю*.

Основні допущення, положення і висновки теорії в'язкої течії колоїдних систем ілюструються залежностями, наведеними на рис. 63.

При малих швидкостях течії структурні руйнування можуть *тиксотропно* відновлюватися внаслідок повільності процесу. Течія системи проходить практично без руйнувань структури, тобто спостерігається (за Ребіндером) явище *повзучості* рідини.

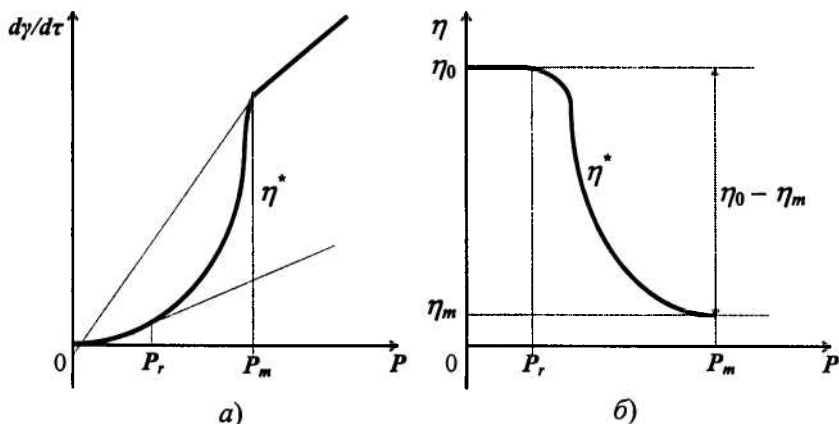


Рис. 63. Залежності $d\gamma/d\tau = f(P)$ (а) і $\eta = \varphi(P)$ (б) для структурованих рідин (за Ребіндером)

Значення η_0 відповідають мінімальній напрузі зсуву, мають максимальні значення і характеризують ньютонівську в'язкість майже зруйнованої структури. Граничні значення η_m відповідають практично повному руйнуванню структури під дією напруження зсуву P_m . Величина P_r відповідає переходу режиму течії рідини від повзучості до режиму зі змінюваною в'язкістю.

Слід зазначити, що навіть при високих швидкостях течії (при $P \gg P_m$) у системі також відбуваються процеси відновлення структури. Однак цими процесами можна знехтувати, враховуючи швидкість протікання рідини.

У діапазоні зміни P_T від P_r до P_m , розглядаючи течію структурованих рідин і пластичних тіл, варто користуватися не пластичною в'язкістю η' , а ефективною в'язкістю η^* (рис. 63), яка визначається співвідношенням:

$$\eta^* = \eta_m - \eta_0. \quad (147)$$

З теорії в'язкісної течії Ребіндера можна зробити висновок, що в'язкість колоїдних систем сильно залежить від умов її визначення, зокрема, від градієнта швидкості $dy/d\tau$, при якому вона вимірюється. Тому порівняння експериментальних даних η^* для різних структурованих рідин можливе тільки тоді, коли ці виміри проводяться в станах, які характеризуються однаковими чи дуже близькими значеннями чисел Рейнольдса (формула (7.25)). Доцільно також визначати в'язкість золів не при фіксованих значеннях $dy/d\tau$, що відповідають конкретному значенню P , а будувати залежності $dy/d\tau = f(P)$ у широкому діапазоні зміни напружень зсуву P .

7.4. Концентраційна залежність в'язкості колоїдних систем

Вище була розглянута залежність реологічних властивостей колоїдних систем від зовнішнього впливу (деформацій зсуву). Важливу роль у властивостях колоїдних систем відіграє вплив концентрації дисперсної фази на характер зміни течії структурованих рідин або інших пластичних систем.

Уперше на це звернув увагу Ейнштейн у 1906 р. Він теоретично одержав рівняння (7.32), в основу виведення якого була покладена умова підпорядкування структурованих рідин законам гідродинаміки:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + 2,5\varphi), \quad (7.32)$$

де η – в'язкість системи;

η_0 – в'язкість дисперсійного середовища;

φ – об'ємна концентрація дисперсної фази в 1 мл;

2,5 – коефіцієнт, який враховує *сферичну* форму частинок золю.

Рівняння (7.32) обмежується такими умовами:

- частинки дисперсної фази повинні мати сферичну форму;
- концентрація дисперсної фази досить мала;
- між частинками відсутні сили міжмолекулярної взаємодії;

- текучість рідини має ламінарний характер;
- розміри частинок великі порівняно з довжиною вільного пробігу, але істотно малі порівняно з розмірами приладу (капіляра), в якому проводиться експеримент.

Досліди показали, що характер течії істотно залежить від форми частинок; тому в загальному вигляді рівняння Ейнштейна можна записати так:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \varphi), \quad (7.33)$$

де параметр α враховує форму частинок і визначається експериментально. Цей параметр може істотно відрізнятись від значення $\alpha = 2,5$, характерного для частинок сферичної форми.

Рівняння (7.33) можна записати в декількох модифікаціях:

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \alpha \cdot \varphi \text{ – відносна в'язкість;}$$

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \cdot \varphi \text{ – питома в'язкість;}$$

$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{C}$ – приведена в'язкість (відносно концентрації дисперсної фази);

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{пит}}}{C} \text{ – характеристична в'язкість.}$$

Вираз для питомої в'язкості часто записують у вигляді:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \cdot \varphi = \frac{n \cdot \phi}{V_{\text{сист}}} \cdot \alpha \quad (7.34)$$

де n – загальна кількість частинок у системі;

ϕ – об'єм однієї частинки дисперсної фази;

$V_{\text{сист}}$ – об'єм системи (в мл).

Сама величина $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ є *відносним збільшенням в'язкості* дисперсійного середовища при введенні в нього певної кількості дисперсної фази; тому термін *питома в'язкість* не зовсім коректний.

Істотним є те, що, згідно з теорією Ейнштейна, в'язкість не залежить від дисперсності суспензії.

Як було зазначено вище, рівняння (7.32) належить до малих концентрацій частинок дисперсної фази. Для розчинів (систем) середнього діапазону концентрацій рівняння Ейнштейна записується у вигляді:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \varphi + \frac{1}{2} \alpha^2 \cdot \varphi^2 + \frac{1}{3} \alpha^3 \cdot \varphi^3 + \dots + \frac{1}{n} \alpha^n \cdot \varphi^n) \quad (7.35)$$

Кількість членів ряду, необхідних для точності вимірів, визначається концентрацією частинок дисперсної фази, а також з урахуванням форми частинок (параметра α).

Теоретично визначити спільний вплив концентрації частинок дисперсної фази та анізодіаметричності (ступеня відхилення від сферичної форми) досить складно. Експериментально встановлено, що якщо частинки дисперсної фази мають форму паличок, еліпсоїдів обертання або пластин, то в'язкість таких систем вища, ніж розрахована за рівнянням Ейнштейна. Так, для частинок еліпсоїдної форми Кун перетворив рівняння Ейнштейна до вигляду (*рівняння Куна*):

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = [2,5 + \frac{1}{16} (\frac{l}{d})^2] \cdot \varphi, \quad (7.36)$$

де l і d – велика і мала півосі витягнутого еліпсоїда обертання.

З іншого боку, витягнуті частинки у потоках достатньо великих швидкостей орієнтуються уздовж ліній струму, їх обертальний рух утруднений і в результаті цього зі збільшенням швидкості в'язкість системи знижується. Подібне явище характерне, наприклад, для золю V_2O_5 , частинки якого сильно анізодіаметричні.

З інших факторів, які впливають на концентраційну залежність в'язкості, слід відзначити *сольватацію* (рівняння Фікенгера і Марка), *електровіскосний ефект* (описаний Смолуховським), *агрегативну флуїдизацію* (спостерігається в тонких порошках, диспергованих у газовій фазі), *розпорошування* і *гранулювання* (спостерігається в грубих порошках) і деякі інші фактори. Так, наприклад, при формуванні сольватних оболонок рівняння (7.34) перетворюється в *рівняння Фікенгера-Марка*:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \cdot \frac{n \cdot \phi'}{V_{\text{сист}} - n \cdot \phi'}, \quad (7.39)$$

де ϕ' – об'єм частинки золю разом із сольватною оболонкою і стерично зв'язаним з нею середовищем.

Контрольні запитання до теми 7

1. Якими основними структурно-механічними властивостями характеризуються дисперсні системи? Яким методом вони виявляються?
2. Які причини виникнення структур у дисперсних системах?
3. Назвіть найпростіші ідеальні реологічні моделі (елементи). Як залежать деформації цих моделей від прикладеного навантаження?
4. Яка реологічна модель ілюструє пружні-грузлі властивості систем? Що являє собою час релаксації напруження? Який взаємозв'язок між часом релаксації й агрегатним станом тіл?
5. Яка реологічна модель ілюструє еластичність (пружна післядія)? Як змінюється у часі деформація в'язко-пружного тіла?
6. Яка реологічна модель ілюструє пластичні властивості дисперсних систем? Якими параметрами характеризують міцність структур?
7. Назвіть два основних типи структур дисперсних систем (класифікація Ребіндера). Як вони утворюються (проілюструйте потенційною кривою взаємодії частинок) і чим відрізняються їх реологічні характеристики? Наведіть приклади реальних структур різних типів.
8. Як класифікують дисперсні системи за їх реологічними властивостями? Наведіть типові криві течії для них.
9. Чи залежить в'язкість поточної рідини від прикладеного напруження? Накресліть криві: в'язкість – напруження для нормальнов'язкої і структурованої систем.
10. Від яких факторів залежить в'язкість розчинів? Як визначи-

ти молекулярну масу, користуючись вимірами в'язкості?

11. Запишіть рівняння Ейнштейна для визначення в'язкості. Що таке відносна, питома й характеристична в'язкість? Як їх визначають?
12. Які рідини називаються ньютонівськими? Запишіть рівняння Ньютона для течії рідин. Поясніть фізичний зміст параметрів, що входять до нього. Накресліть криві течії й в'язкості для ньютонівських систем.
13. Що являє собою явище тиксотропії? Чим воно обумовлене і для яких структурованих систем характерне? Наведіть приклади таких структурованих дисперсних систем.
14. Яке рівняння показує залежність в'язкості рідких агрегативно стійких дисперсних систем від концентрації дисперсної фази? За яких умов воно застосовується?
15. Поясніть принцип дії капілярного віскозиметра. Запишіть рівняння Пуазейля для об'ємної швидкості руху рідини в капілярі. Як калібруються капілярні віскозиметри?
16. Поясніть принцип дії ротаційних віскозиметрів. Для яких систем використовуються прилади цього типу?
17. Як здійснюється перехід від коагуляційно-тиксотропних структур до конденсаційних (кристалізаційних), і навпаки? Впливом яких факторів можна викликати ці переходи?

ТЕМА 8. ОКРЕМІ ПРЕДСТАВНИКИ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

8.1. Системи з газовим дисперсним середовищем

8.1.1. Загальні характеристики аерозолів. Колоїдні системи цього класу називають *аерозолями*. Аерозолі відрізняються від ліозолів малою в'язкістю дисперсійного середовища і *розрідженістю*. Крім того, в аерозолях не спостерігається таке явище, як формування подвійного електричного шару, оскільки в газовому середовищі не можуть відбуватися процеси електричної дисоціації.

Класифікація. Всі існуючі види аерозолів класифікують за трьома основними ознаками:

- за агрегатним станом дисперсної фази;
- за дисперсністю;
- за методами одержання.

За агрегатним станом аерозолі поділяють на *тумани*, *дими* і *пил*. Тумани – це аерозолі з рідкою дисперсною фазою, дими – з твердою дисперсною фазою, пил – з твердою дисперсною фазою, але досить великими розмірами частинок.

Такий розподіл є дуже умовним. Так, багато димів утворюються в результаті згоряння різних речовин і можуть містити як тверді, так і рідкі частинки. Якщо при цьому тверді частинки адсорбують певну кількість вологи, то такий аерозоль буде одночасно і димом, і туманом. Приклад – *смог* (англійський туман).

За дисперсністю аерозолі з твердою дисперсною фазою поділяють на *дими* (розміри частинок $10^{-9} \div 10^{-5}$ м) і *пил* (розміри частинок більше 10^{-5} м). *Тумани* мають досить великі розміри крапель – порядку $10^{-7} \div 10^{-5}$ м.

За методами одержання аерозолі поділяють на *диспергаційні* і *конденсаційні*. Диспергаційні аерозолі, як правило, полідисперсні. Конденсаційні аерозолі відносяться до високодисперсних систем з більш однорідними за розмірами частинками.

Форма частинок аерозолю залежить від агрегатного стану речовини дисперсної фази. Так, для рідкої дисперсної фази характерна сферична форма частинок. Для твердої дисперсної фази

ефект анізодіаметричності виражений досить чітко: частинки аерозолі можуть мати будь-яку форму.

Оптичні властивості такі самі, як і в колоїдних системах в цілому. Характерною рисою є те, що внаслідок високої розрідженості і великої різниці між густиною дисперсної фази і дисперсійного середовища деякі оптичні характеристики аерозолів виражені більше, ніж ліозолів. Так, наприклад, світлорозсіювання виявляється чіткіше в аерозолях. Цю особливість використовують при створенні димових завіс. Найбільшу здатність розсіювати світло (маскувати) мають дими P_2O_5 , яку умовно приймають за одиницю.

8.1.2. Молекулярно-кінетичні властивості. Ці властивості в основному визначаються малим коефіцієнтом внутрішнього тертя дисперсійного середовища.

Кількісні характеристики закономірностей руху частинок базуються на відомому рівнянні Стокса (див. розд. 7). Однак гідродинамічне рівняння для сили в'язкого опору ($f = 6\pi\eta ru$) і коефіцієнт опору ($B = 6\pi\eta r = f/u$) для руху частинок у газовому дисперсійному середовищі можна застосовувати тільки для грубодисперсних систем з розміром частинок порядку 10^{-6} м і вище, тобто коли вони більші за довжину вільного пробігу молекул дисперсійного середовища (для повітря довжина вільного пробігу молекул складає величину порядку 10^{-7} м). Крім того, межі застосовності рівняння Стокса істотно залежать від тиску і знижуються у бік ще меншої дисперсності (збільшення розмірів частинок) зі зниженням тиску (зростанням довжини вільного пробігу молекул дисперсійного середовища).

Для високодисперсних систем (розміри частинок порядку 10^{-9} м) закони руху описуються рівняннями:

$$f = \frac{6\pi \cdot \eta \cdot r^2 \cdot u}{0,3502 \cdot 4,5\lambda}; \quad B = \frac{6\pi \cdot \eta \cdot r^2}{0,3502 \cdot 4,5\lambda}, \quad (8.1)$$

де λ – довжина вільного пробігу молекул газу.

Рівняння (8.1) виводяться на підставі положень молекулярно-кінетичної теорії ідеального газу, тому що при виконанні умови

$\lambda/r \gg 1$ рух частинок аерозолію відбувається подібно до руху молекул газу.

Для аерозолів проміжного розміру частинок (порядку $10^{-8} \div 10^{-6}$ м) використовуються перехідні формули. Однією з них є *рівняння Кеннінгема*:

$$f = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot u \cdot \frac{1}{1 + A \frac{\lambda}{r}} \quad (8.2)$$

або

$$B = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot \frac{1}{1 + A \frac{\lambda}{r}}, \quad (8.3)$$

де A – коефіцієнт, близький до одиниці, величина якого визначається експериментально.

Отже, при великих значеннях λ/r (коли $A \cdot \lambda/r \gg 1$) в'язкий опір пропорційний r^2 (формули (8.2) і (8.3) переходять у формулу (8.1)), а для малих значень λ/r (коли $A \cdot \lambda/r \ll 1$), рівняння Кеннінгема переходить у рівняння Стокса.

Процес седиментації аерозолів відбувається, як правило, швидше, ніж це передбачається законом Стокса. У першому наближенні подібне явище можна пояснити тим, що окремі частинки періодично ніби «прослизують» між молекулами дисперсійного середовища, не зазнаючи при цьому тертя внаслідок зіткнень.

Аерозолі, з точки зору агрегативної і седиментаційної нестійкості, виявляють специфічні властивості. Так, для аерозолів, розташованих у невеликому просторі, експериментально встановлено (а потім теоретично обґрунтовано), що з аерозолію згодом зникають дуже дрібні і дуже великі частинки, в той час як частинки середніх розмірів залишаються. Дрібні частинки прилипають до стінок посудини, великі – осідають на дно. Використовуючи рівняння Ейнштейна-Смолуховського (5.11) і враховуючи одночасне проходження процесів дифузії і седиментації, можна за досить простою формулою оцінити масу ω_0 частинок, які найдовше залишаються в аерозолі:

$$\omega_0 = \frac{4kT}{a}, \quad (8.4)$$

де a – радіус сферичного простору, в якому знаходиться аерозоль.

Параметр a відповідає параметру Δ у рівнянні (5.11).

Зупинимося коротко на явищах термофореза, термопреципітації і фотофорезу, характерних для аерозолів і зв'язаних з їхніми молекулярно-кінетичними властивостями.

Термофорез – довільне віддалення аерозолу від нагрітих тіл.

Термопреципітація полягає в осадженні аерозолу на холодних ділянках нерівномірно нагрітої поверхні.

Обидва явища обумовлені так званими **радіометричними силами**.

Явище **фотофорезу** є частковим випадком термофорезу і полягає в пересуванні частинок аерозолу при однобічному освітленні. Це явище досить складне і залежить від багатьох факторів. Відзначимо лише, що на практиці можливі два види фотофорезу – позитивний (у напрямку світлового променя) і негативний (у протилежному напрямку).

Термо- і фотофорез мають величезне значення в русі атмосферних аерозолів, зокрема при утворенні і русі хмар.

8.1.3. Електричні властивості. Як правило, частинки в аерозолях не мають заряду. Однак при деяких умовах можливе формування на частинках заряду, незначного за величиною. Найчастіше ці заряди виникають внаслідок адсорбції іонів газового дисперсійного середовища на поверхні частинок аерозолу. Заряд цей випадковий. Немає суворої залежності між дисперсністю системи і величиною заряду частинок. Однак загальною тенденцією є те, що чим більша частинка, тим більший заряд вона має.

Заряд частинок аерозолу обумовлюють багато явищ, які відбуваються у великих об'ємах. Так, наприклад, заряд крапельок води в хмарах спричинює виникнення досить потужних електричних полів. Конвекційні явища, що відбуваються паралельно, можуть призводити до грозових явищ – електричних іскрових розрядів.

Існують експериментальні методи визначення заряду аерозолу, які використовують прийоми вивчення броунівського руху

молекул і вільної седиментації. Основна ідея – вивчення поведінки частинок в електричному полі фіксованої напруженості E_0 , при якій частинка знаходиться в завислому стані. Умови рівноваги визначаються співвідношенням:

$$m \cdot g = Q \cdot E_0, \quad (8.5)$$

де m – маса частинки;

Q – її заряд;

E_0 – напруженість електростатичного поля;

g – прискорення вільного падіння.

З рівняння (8.5) легко визначити Q .

8.1.4. Агрегативна стійкість. Агрегативну стійкість колоїдної системи за відсутності зарядів на поверхні частинок можуть забезпечити адсорбційні шари. Експериментальні дослідження показали, що імовірність стабілізуючого впливу рідинних шарів, адсорбованих з навколишнього середовища (наприклад, атмосферної вологи на частинках диму), дуже велика.

Узагальнення величезного експериментального матеріалу показує, що аерозолі при досить великій седиментаційній стійкості, як правило, володіють високою агрегативною нестійкістю і в них проходить процес коагуляції. Максимально агрегативно нестійкі золі з дуже великими і дуже дрібними частинками дисперсної фази. Перші мають схильність до інтенсивного осідання, другі – до злипання частинок з утворенням агрегатів внаслідок інтенсивного броунівського руху.

З точки зору кінетики коагуляції, аерозолі виявляють схильність до *швидкої коагуляції*. Процес проходить зі швидкостями, які істотно перевищують швидкості коагуляції ліозолів. Крім того, для аерозолів характерна значна залежність швидкості коагуляції від часткової концентрації частинок: зі збільшенням концентрації швидкість коагуляції аерозолів різко зростає.

Експерименти показують, що, незалежно від початкової концентрації аерозолу, через кілька хвилин після його одержання в 1 см^3 вміст частинок не перевищує $10^6 \div 10^8$. Це в $10^8 \div 10^9$ разів менше, ніж концентрація частинок ліозолів (порядку $10^{16} \div 10^{18}$).

Для процесу коагуляції аерозолів характерна залежність швидкості коагуляції від полідисперсності системи, анізодіаметричності, різноіменності заряджених частинок, конвекційних потоків, механічного перемішування та інших факторів.

8.1.5. Порошки. До аерозолів за деякими властивостями досить близько примикають *порошки*. З точки зору загальних підходів колоїдної хімії, порошки можна розглядати як аерозолі з твердим дисперсійним середовищем, які скоагулювали й утворили осад. Це так звані *аерогелі*. До порошоків можна віднести і грубодисперсні системи, для яких характерна відсутність кінетична стійкість (унаслідок великого розміру частинок).

Розміри порошоків коливаються в широких межах. Так, для сажі розміри частинок складають $0,03 \div 0,09$ мкм, для крохмалів – $6 \div 10$ мкм (рисовий), $15 \div 25$ мкм (кукурудзяний) і $100 \div 150$ мкм (картопляний). Для борошна вищого сорту розміри частинок складають $50 \div 200$ мкм, для борошна третього сорту – до 800 мкм. Враховуючи прийнятий розподіл систем за дисперсністю, можна дійти до висновку, що тільки в сажі розміри частинок відповідають колоїдним системам. Інші наведені приклади належать до мікрогетерогенних систем.

Найбільш характерні властивості порошоків: здатність до течії, розпилення, флуїдизації і гранулювання. Особливу роль у промисловості відіграють процеси флуїдизації (перехід частини порошку в аерозольну фазу при високих швидкостях течії) і гранулювання (явище, зворотне флуїдизації і розпиленню). Гранулювання, зокрема, є одним з найбільш ефективних способів боротьби з сажею. Технічні прийоми здійснення процесу різні; вони детально розглядаються в спеціальній літературі.

8.2. Системи з рідкою дисперсною фазою

До цього класу дисперсних систем належать *суспензії*, *емульсії* і *піна*. Слід зазначити, що для цих дисперсних систем дисперсійне середовище (рідина) – надто наближена умова.

8.2.1. Суспензії. Суспензії – це завись порошоків у рідинах. При достатньому вмісті вологи до суспензій можна віднести

грунти, глиняне тісто, цементні і вапняні розчини, кольорові лаки і фарби та ін.

Суспензії одночасно поглинають і розсіюють світло. При цьому, на відміну від опалесцентних золів, вони виявляють каламутність не тільки в бічному, але й у прохідному світлі. Для них характерне подвійне променезаломлення у потоці.

У суспензіях не спостерігаються такі явища, як осмотичний тиск, броунівський рух, дифузія, характерні для звичайних ліозолів. Крім того, суспензії належать до седиментаційно нестійких систем.

За агрегативною стійкістю суспензії мають багато спільного із звичайними ліозолями. Як правило, частинки суспензій мають подвійний електричний шар. Електрохімічний потенціал можна визначити традиційними методами (мікроелектрофорез або електроосмос). Суспензіям властиве явище коагуляції під дією електролітів.

Слід зауважити, що для суспензій спостерігаються процеси, не властиві для звичайних колоїдних систем. Деякі з них відбуваються по-іншому. До цих явищ належать седиментація і флотація, розглядалися вище, а також процеси *фільтрації* і *кольматації*. Фільтрація суспензій визначається дисперсністю і ступенем агрегації частинок, а також утворенням і здатністю до самоущільнення коагуляційної структури в осаді, що фільтрується. Тому фільтрація суспензій є складним фізико-хімічним процесом, на який впливають всі фактори, які керують агрегацією частинок і розвитком коагуляційних структур.

Таким же складним є й процес *кольматації* – проникнення (занесення) дрібних глинистих або мулистих частинок у пори ґрунту для зменшення водопроникності різних гідротехнічних споруджень – дамб, гребель та ін.

8.2.2. Емульсії. Емульсії – це колоїдні структури, в яких дисперсна фаза також є рідиною. Їх одержують за умов, подібних тим, які необхідні для одержання систем з рідким дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою. Обидві рідини мають бути нерозчинними чи слабко розчинними одна в одній. При цьому в системі повинні бути стабілізатори, які у даному випадку

називаються *емульгаторами*. Стійкість емульсій визначається співвідношенням густини фаз: чим ближче густина дисперсної фази до густини дисперсійного середовища, тим стійкіша емульсія з точки зору седиментації.

Характерним для емульсій є сферична форма частинок дисперсної фази. Дисперсність ліофобних емульсій, як правило, нижча, ніж дисперсність золів з твердою дисперсійною фазою.

Слід виділити з усього класу емульсій так звані *критичні ліофільні емульсії*. Вони, як правило, утворюються з двох рідин, які обмежено змішуються (наприклад, вода – анілін, вода – ізоміловий спирт) при температурах, близьких до *критичної температури змішування*. Це така температура, при якій поверхневий натяг на межі розподілу фаз мінімальний. За цих умов спостерігається ефект *самодиспергування*, в результаті якого утворюється найтонша емульсія. В такій емульсії процеси коалесценції компенсуються прагненням обох фаз до рівномірного розподілу по об'єму.

Зрозуміло, що будь-яка критична емульсія – це термодинамічна стійка система, яка потребує емульгаторів. Характерною її властивістю є існування в дуже вузькому температурному інтервалі і, крім того, непостійність складу частинок дисперсної фази. Це означає, що крапельки критичної емульсії постійно утворюються в системі і постійно зникають. Певною мірою цей процес нагадує утворення асоціатів у рідині в результаті флуктуації її густини.

Розглянемо деякі конкретні питання, пов'язані з утворенням і поведінкою емульсій.

Класифікація емульсій. Емульсії класифікують або за характером дисперсної фази і дисперсійного середовища, або за концентрацією дисперсної фази в системі.

Згідно з *першою класифікацією* емульсії поділяють на:

– емульсії *першого* виду, або *прямі* (емульсія олії у воді) – це неполярна або слабко полярна дисперсна фаза в сильно полярному дисперсійному середовищі;

– емульсії *другого* виду, або *зворотні* (емульсія води в олії) – сильно полярна дисперсна фаза і неполярне або слабко полярне дисперсійне середовище.

Згідно з *другою класифікацією* емульсії поділяють на *розведені, концентровані і висококонцентровані, або желатиноподібні*:

– *розведені емульсії* містять до 0,1% дисперсної фази. Вони, як правило, високодисперсні (частинки порядку 0,1 мкм); утворюються без введення в розчин емульгаторів. Певною мірою для цих емульсій властивий електрофорез, хоча про природу виникнення заряду не існує єдиної точки зору. Ці емульсії мають багато спільного з ліофобними золями. У першу чергу це стосується електрокінетичних властивостей систем (встановив Повіс). Агрегативна стійкість пояснюється незначною концентрацією частинок: імовірність зіткнення частинок дисперсної фази дуже мала.

– *концентровані емульсії* містять до 70 ÷ 74 % дисперсної фази. Розмір їх коливається від 0,1 мкм до 10,0 мкм і вище. За розмірами частинок ці емульсії можна віднести скоріше до мікрогетерогенних систем. Вони легко седиментують, причому тим легше, чим більша різниця густини фаз. Якщо дисперсійне середовище має нижчу густину, то спостерігається ефект зворотної седиментації – частинки спливають.

– *висококонцентровані емульсії* (желатиноподібні) мають концентрацію частинок вищу 75 %. Характерна риса – деформування крапельок дисперсної фази і їх схожість з багатогранниками. Особливі механічні властивості виявляються зі збільшенням концентрації: при досить великих концентраціях висококонцентровані емульсії набувають властивостей гелю. Наприклад, їх можна різати ножем.

Агрегативна стійкість. Як правило, емульсії агрегативно нестійкі через надлишок вільної поверхневої енергії на міжфазній поверхні. Процес довільного утворення агрегатів з окремих крапельок одержав назву *коалесценції*. Граничний випадок коалесценції – розшарування емульсії на два шари.

Агрегативна стійкість емульсій характеризується одним із двох або обома параметрами:

- швидкістю розшарування емульсії;
- тривалістю існування (часом життя) окремих крапель.

На агрегативну стійкість емульсій суттєво впливає наявність у системі *емульгатора*. Природа його визначає не тільки агрегативну стійкість, але й тип емульсії. Так, гідрофільні емульгатори сприяють утворенню емульсій типу «олія – вода» (о/в), а гідрофобні – емульсій типу «вода – олія» (в/о). Емульгаторами можуть бути різні за природою речовини: поверхнево-активні речовини (ПАР), іоногенні полімерні групи (мила в широкому розумінні цього терміну), неіоногенні ПАР, високомолекулярні сполуки і навіть порошки.

Стабілізуючу дію мила і милоподібних речовин на емульсії типу «олія – вода» пояснюють різними факторами:

- 1) електричним зарядом, що виникає на поверхні крапельок емульсії, стабілізованої милом;
- 2) утворенням на поверхні крапельок емульсії структурованих гелеподібних осадів емульгатора (роботи Ребіндера і Таубмана);
- 3) адсорбцією на поверхні крапельок води досить довгих і гнучких ланцюгів мила (емульсії другого виду);
- 4) захисною дією крупинок, які утворилися з лужноземельних мил або продуктів гідролізу (зворотні емульсії).

У цілому слід відзначити, що емульгуюча дія ПАР тим ефективніша, чим краще збалансовані полярні і неполярні частини емульгатора з обома фазами емульсії.

Стабілізація емульсій твердими емульгаторами можлива тільки тоді, коли розміри частинок порошку менші крапельок емульсії.

Методи одержання і руйнування емульсій. Основні практичні методи одержання емульсій – механічне диспергування дисперсної фази в дисперсійному середовищі в присутності емульгатора. Застосовують також струшування, вібрацію з використанням спеціальних емульгаторів, мішалки, колоїдні млини, ультразвук.

Крім того, емульсії можуть виготовлятися методом *довільного диспергування*. Це, в першу чергу, олії, які застосовуються в

техніці як охолоджувальні рідини при обробці металів методом різанням. Довільне диспергування відіграє значну роль у живій природі в процесі травлення.

Іноді ставиться протилежне завдання – зруйнувати емульсію. Цей процес набагато складніший за процес емульгування. Реалізується він, як правило, за допомогою центрифугування, фільтрування, електрофорезу, нагрівання.

Для деяких емульсій спостерігається так зване *обернення фаз*: дисперсна фаза перетворюється в дисперсійне середовище, і навпаки. Таке явище спостерігається при введенні в емульсію речовин, здатних змінювати природу емульгатора.

Можливе утворення множинних емульсій (крапельки олії містяться усередині крапельок води).

Практичне значення емульсій і емульгування. Емульсії у природі і техніці мають велике значення.

Приклади природних емульсій:

– латекс – молочний сік різних каучуконосів, з яких шляхом коагуляції виділяють натуральний каучук; стабілізація латексу здійснюється рослинними білками;

– молоко – стабілізована тваринними білками емульсія жирів у воді; воно є основною сировиною для виробництва різних молочних продуктів;

– яєчний жовток.

Приклади синтетичних емульсій:

– гербіциди і інсектофунгіциди для оприскування;

– емульсії бітуму у воді (при проведенні ремонту доріг);

– синтетичні латекси.

У харчовій промисловості до емульсій відносяться маргарин, майонез, різні соуси, кетчупи та ін.

Особливу роль відіграють емульсії у фармацевтичній промисловості. Багато лікарських форм для внутрішнього вживання – це емульсії першого виду, для зовнішнього використання – емульсії другого виду.

Слід звернути увагу на боротьбу з утворенням емульсій. Це явище є небажаним у утворенні емульсій при видобутку нафти, переробці нафтопродуктів, у хімічній промисловості при проми-

ванні водою нерозчинних, але емульгуючих рідин та вді інших випадках.

Процес руйнування емульсій є складовою частиною технологічних процесів переробки молока, латексу, у паперовій і шкіряній галузях промисловості (крапельки дисперсної фази тієї чи іншої рідини необхідно відкласти на поверхні рослинного чи шкіряного волокна).

8.2.3. Піни. Типова піна – дуже груба, висококонцентрована дисперсія газу (найчастіше – повітря) у рідині. Бульбашки газу в таких системах мають розміри порядку міліметрів, а в окремих випадках – сантиметрів. Окремі пухирці піни, завдяки надлишку газової фази і взаємному здавлюванню, втрачають сферичну форму і перетворюються у поліедричні чарунки, стінки яких складаються з дуже тонких плівок дисперсійного середовища. Вони (плівки) дуже тонкі; часто відбувається явище інтерференції світла, що свідчить про порівнянність товщини плівки з довжиною світлової хвилі.

Поліедричні чарунки утворюють чарункову структуру, в якій на одному ребрі сходяться три поверхні, розташовані під кутом 120°. В одній точці структури не можуть сходитися більше чотирьох ребер. Це вимога дотримання мінімуму вільної енергії. У пінах відсутній броунівський рух молекул. Чарункова структура забезпечує певну жорсткість або механічну міцність. За багатьма параметрами піни схожі з висококонцентрованими емульсіями.

Газована вода і шипучі вина (шампанське) – приклади піноподібних структур з низькою концентрацією газу в рідкому дисперсійному середовищі. Ці системи вкрай нестійкі й існують недовго.

Піни утворюються при диспергуванні газу в рідкому середовищі в присутності стабілізаторів (*піноутворювачів*).

Міцність і тривалість існування піни (*час життя*) залежить від стійкості плівкового каркасу, властивості якого визначаються природою і кількістю піноутворювача. Типові піноутворювачі: спирти, жирні кислоти і мила, милоподібні речовини, білки, глюкозида і т.д.

Агрегативна стійкість піни. Агрегативна стійкість піни визначається тривалістю існування піни, тобто часом від моменту утворення стовпа піни до моменту повного її руйнування. Інший спосіб оцінки – по висоті стовпа піни, який утворюється при пропусканні через пінисту рідину струменя повітря.

Стійкість також оцінюється тривалістю існування окремої бульбашки газу.

Стійкі піни одержують з використанням мила і милоподібних речовин. Спирти і жирні кислоти дають менш стійкі піни.

Високомолекулярні піноутворювачі дають найбільш стійкі піни (тривалість життя досягає декількох тисяч секунд), причому тривалість життя зростає зі збільшенням концентрації піноутворювача.

Крім природи і концентрації піноутворювача, на стійкість піни впливають температура, в'язкість розчину, присутність у ньому електролітів і рН середовища.

Причини стійкості піни. Механізм стійкості піни пояснюється дією різних факторів: дією *ефекту Гіббса*, в'язкістю плівки або особливими механічними властивостями (*структурно-механічний фактор* стійкості), наявністю з внутрішнього боку поверхні плівки гідратних або подвійних електричних шарів (*термодинамічний фактор* стійкості). Ці фактори детально проаналізовані в роботах Гіббса, Плато, Ребіндера, Дерягіна, Тітєвської та описані в спеціальній літературі.

Спільна точка зору учених – відсутність єдиної теорії стійкості піни; умови одержання впливають як на саму стійкість піни, так і механізми її забезпечення.

Методи одержання пін та їх практичне значення. Основні методи одержання – це пропускання бульбашок відповідного газу через розчин піноутворювача або інтенсивне перемішування розчину піноутворювача з газом.

У деяких випадках необхідно позбутися піни. Для цього використовують спеціальні *протипінні* або *речовини-піногасильники*: спирти, складні ефіри та інші подібні їм речовини.

Другим способом гасіння піни є вплив високих температур – так зване *перепалювання* піни.

Піни відіграють важливу роль у флотаційних процесах, при пранні, очищенні рідин від ПАР, а також процесах пожежогасіння. Суть методу – запобігання доступу кисню до джерела горіння.

8.3. Системи з твердим дисперсійним середовищем

Колоїдні системи з твердим дисперсійним середовищем частіше називають твердими золями. Дисперсною фазою можуть бути гази, рідини або тверді тіла.

Система Г/Г називається *твердою піною*. Прикладом природної системи такого типу є пемза – порода вулканічного походження. Штучні тверді піни – піноскло, пінобетон, мікропориста гума, пінопласти.

Системи Р/Г зустрічаються вкрай рідко. Приклад – чорний фосфор, що є диспергованою ртуттю у розплавленому фосфорі.

Системи Т/Т – найбільш представницький клас грубодисперсних, дрібнодисперсних і колоїдних систем. Це забарвлені коштовні і напівкоштовні камені, кольорове скло, емалі, мінерали, деякі сплави.

• З найбільш важливих систем Т/Т слід виділити більшість гетерогенних сплавів. Залежно від умов одержання, вони можуть відповідати молекулярному розчину, колоїдній системі або грубій дисперсії. Приклад – звичайна сталь, в якій *аустеніт* відповідає молекулярному (істинному) розчину, *мартенсит* – колоїдному розчину, *перліт* – мікрогетерогенній системі. У чавунах вуглець, що є дисперсною фазою, формує структуру, близьку за дисперсністю до колоїдної.

Утворення колоїдних і мікрогетерогенних систем з твердим дисперсійним середовищем відбувається в основному через розплав. Це основа технології одержання пінопластів. При одержанні цих систем методом диспергування в розплав диспергує газ, рідина або тверде тіло. Такий розплав називається *пірозолем*. При охолодженні пірозолу відбувається його затвердіння й утворення колоїдної або мікрогетерогенної структури з твердим дисперсійним середовищем. Стійкість пірозолу, а отже дисперсність системи можна підвищити введенням відповідного стабілізатора (приклад – рубінове скло).

Контрольні запитання до теми 8

- 1. У чому полягає подібність і розходження суспензій та ліозолів?**
- 2. Як класифікують емульсії? Які речовини використовують в якості стабілізаторів прямих і зворотних емульсій?**
- 3. У чому полягають особливості стабілізації пін? Якими параметрами характеризують стійкість пін?**
- 4. Як класифікують аерозолі? У чому полягають причини принципової агрегативної нестійкості цих систем?**
- 5. Наведіть приклади практичного використання суспензій, ліозолів, емульсій, пін та аерозолів.**

ТЕМА 9. НАПІВКОЛОЇДИ І РОЗЧИНИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

У розділі 8 проаналізовано системи з рідким дисперсійним середовищем, які в звичайних умовах існування виявляють властивості колоїдних систем або мікрогетерогенних структур. Характерною рисою подібних систем є те, що в діапазоні концентрацій, тисків і температур, які використовуються на практиці, вони зберігають двофазність і термодинамічну нерівноважність.

Існує особливий клас систем, які залежно від зовнішніх і внутрішніх умов виявляють властивості істинних розчинів або грубодисперсних систем, причому перехід між цими станами відбувається досить плавно. Схема подібних переходів має такий вигляд:

Істинний розчин ↔ золь ↔ гель

Зміна умов дозволяє одержувати або гомогенну систему, що складається з молекул (істинний розчин: рівновага зміщується вліво за схемою), або гетерогенну, частинки є з'єднанням молекул. Це не асоціати, а *міцели*, які існують досить довго, поки в результаті зміни зовнішніх умов рівновага не зміститься в будь-який бік від того стану, в якому перебувала система.

Слід також відзначити: безперервність переходу за наведеною вище схемою означає, що на певних тимчасових проміжках структурні перетворення відбуваються не повністю. У системі, в якій утворюються міцели, деякий час продовжує існувати певна кількість істинно розчиненої речовини дисперсної фази.

Такі системи називаються *напівколоїдами* (семиколоїди). Типові представники таких систем – водяні розчини мил, танідів (дубильні речовини), деякі барвники.

Розглянемо найбільш характерні особливості поведінки напівколоїдів на прикладі водяних розчинів мил. Ці системи знайшли широке застосування в різних галузях промисловості та у повсякденному житті.

9.1. Мила та їх властивості

Під *милами* ми будемо розуміти солі одноосновних відносно високомолекулярних кислот, яким властива поверхнева активність. Унаслідок цього вони проявляють миючу дію. Однак надалі до мил ми будемо відносити всі сполуки, близькі за будовою і фізико-хімічними властивостями до звичайних мил. Такі сполуки називають миючими речовинами – *детергентами*.

Звичайні мила – це солі насичених і деяких ненасичених кислот. Характерні властивості (змочувальна, стабілізуюча і, як наслідок, миюча дія) виявляються тільки в солях тих кислот, в яких кількість вуглецевих атомів коливається в межах $10 \div 22$. Солі низькомолекулярних кислот занадто добре розчинні у воді, щоб виявляти такі властивості. Якщо кількість атомів вуглецю перевищує 22, то такі солі у воді практично нерозчинні.

9.1.1. Миюча дія мил. Для технічних цілей особливе значення мають мила, що містять натрій. Слід виділити натрієві мила пальмітинової (C_{15}), стеаринової (C_{17}) і ненасиченої олеїнової (C_{17}) кислот. Значно менше застосовуються калієві та амонієві солі, які в звичайних умовах перебувають у рідкому стані. Мила з дво- і тривалентними катіонами використовуються в консистентних змащуваннях. У вуглеводнях вони утворюють колоїдні системи, у воді не розчиняються. Використовуються як стабілізатори емульсій другого виду.

Чисті мила можуть бути виділені в кристалічному вигляді. Як показали рентгенографічні дослідження, чисті мила мають шарувату будову (рис. 64).

До миючих засобів належать солі високомолекулярних сульфокислот типу $C_nH_{2n+1}SO_3Me$, де Me – одновалентний катіон.

Як миючі засоби слід відзначити також *алкілсульфати* – ефіри сірчаної кислоти з вищими спиртами, а також їх солі. Загальна формула алкілсульфатів має вигляд: $C_nH_{2n+1}-O-SO_3-Me$.

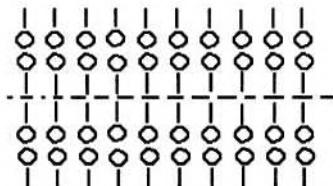


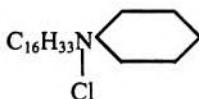
Рис. 64. Шарувата будова чистих мил

Оскільки сульфокислоти відносяться до класу сильних кислот, то їх солі з полівалентними катіонами, а також самі сульфокислоти у вільному стані досить добре розчиняються у воді. Ці розчини мають мильні властивості. Відзначимо ще одну важливу властивість сульфомил – їх можна використовувати у твердій і кислій воді.

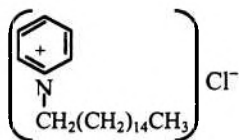
Катіонактивні мила знайшли широке застосування. У миль цього типу носієм основних властивостей є великий катіон, який адсорбується на поверхні і надає їй значного позитивного заряду. Ця властивість використовується у процесах одержання водовідштовхувальних тканин: їх просочують дисперсіями, які містять гідрофобні сполуки.

Приклади:

- хлористий октадециламоній $C_{18}H_{37}NH_2HCl$;



- цетилпіридинійхлорид



Зрозуміло, що одночасна присутність у розчині катіон- і аніонактивних миль неможлива, тому що вони утворюють слабко іонізовану сіль досить великої молекулярної маси, погано розчинну у воді.

Неіонні мила мають дифільні молекули, кожна з яких містить довгий вуглеводневий ланцюг з декількома неіоногенними групами на кінці (гідроксильні або ефірні групи), що обумовлюють розчинність цих миль.

9.1.2. Стан миль у розчинах. Як показали дослідження, іонні мила можуть існувати в розчинах у вигляді неіонізованих молекул, іонів, продуктів гідролізу, агрегатів, що включають іонізовані і неіонізовані молекули, а також молекули жирної кислоти.

З підвищенням концентрації мила вище критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) у розчині з'являються *міцели Гар-*

тлі (до 50 молекул мила). Середня міцелярна маса асоціатів досягає $12\ 000 \div 22\ 000$.

Утворення міцел характеризується різким підвищенням світлорозсіювання при досягненні ККМ внаслідок того, що розчин стає гетерогенним. Значення ККМ можуть визначатися за характером зміни осмотичного тиску, зменшення електропровідності розчину або зміни поверхневого натягу (рис. 65).

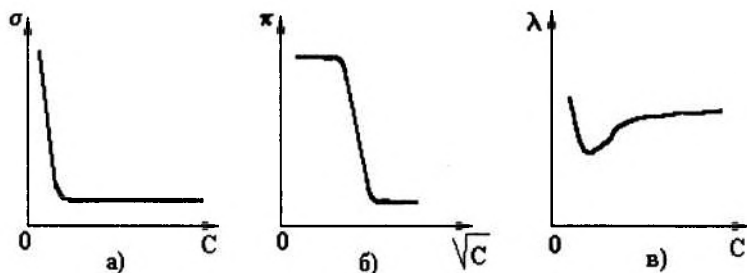


Рис. 65. Оцінка зміни ККМ для мил:

а – за зміною поверхневого натягу;

б – за зміною осмотичного тиску;

в – за зміною електропровідності

9.1.3. Практичне значення мил. За допомогою мил можна забезпечити поліпшення змочування поверхні водою, одержувати стійкі емульсії і піни, здійснювати процеси флотації і т.ін.

Найважливіша властивість мил пов'язана з наявністю в їх розчинах міцел, завдяки яким аліфатичні й ароматичні вуглеводні, малорозчинні барвники здатні колоїдно розчинятися (*солюбілізація*). При цьому утворюються розчини, які характеризуються термодинамічною рівновагою. Явище солюбілізації надзвичайно важливе для здійснення процесу полімеризації ненасичених вуглеводнів у емульсіях для одержання синтетичного каучуку, тому що процеси полімеризації проходять не в краплях, а на поверхні міцел мила.

Зворотна солюбілізація застосовується в технології приготування маргарину.

Миюча дія мила пов'язана з такими важливими і характерними ефектами:

1. Поверхнево-активна речовина знижує поверхневий натяг розчинника, тим самим поліпшується змочування тканини. Завдяки цьому вода проникає в такі капіляри, в які звичайна чиста вода потрапити практично не може.

2. Молекули мила, адсорбуючись на поверхні волокна і частинках твердих і рідких забруднень, створюють добре гідратований адсорбційний шар, який обумовлює виникнення значного розклинюючого тиску. Це в свою чергу сприяє відриву частинок забруднення від волокон і переходу їх у миючу рідину.

3. Адсорбційні плівки на поверхні частинок забруднення надають їм високої агрегативної стійкості і попереджують можливі повторні забруднення тканини в іншому місці.

4. У присутності мила в миючій рідині утворюється піна, яка сприяє видаленню забруднення.

5. Миюча дія миль пов'язана з ефектом солюбілізації, особливо якщо забруднення мають масляний характер. Це підтверджується тим, що часто миюча дія миль спостерігається при концентраціях, що перевищують ККМ.

9.2. Високомолекулярні сполуки (ВМС)

До високомолекулярних сполук (ВМС) належать речовини, які складаються з великих молекул (макромолекул) з молекулярною масою не менше 10 000 ÷ 15 000. Іноді їх молекулярна маса може досягати декількох мільйонів. Отже, розміри молекули ВМС набагато перевищують розміри окремих молекул.

Макромолекули дуже чутливі до впливу зовнішніх факторів. Так, наприклад, молекули ВМС легко розпадаються під дією незначної кількості кисню або інших речовин, що викликають деструкцію. Більшість ВМС при підвищенні температури розкладається поступово і не має певної температури плавлення. У ВМС температура розкладання нижча за температуру кипіння; отже, вони можуть знаходитися тільки в конденсованому стані.

Властивості ВМС залежать не тільки від розміру молекул, але й від їхньої форми. ВМС з ізодіаметричною будовою молекул

(гемоглобін, глікоген та ін.), як правило, порошкоподібні речовини, які при розчиненні майже не набухають. Розчини цих сполук задовольняють закону в'язкості Пуазейля, закону дифузії Ейнштейна і закону осмотичного тиску Вант-Гоффа.

ВМС із сильно асиметричними молекулами (желатин, целюлоза, природний і штучний каучуки) при розчиненні сильно набухають, утворюють високов'язкі розчини і не задовольняють згаданим вище законам.

Типові структури молекул цих сполук наведені на рис. 66. Лінійні (а) і розгалужені (в) молекули ВМС характеризуються типовими для усіх ВМС властивостями: еластичністю, здатністю утворювати міцні нитки і плівки, здатністю набухати, утворювати в'язкі розчини.

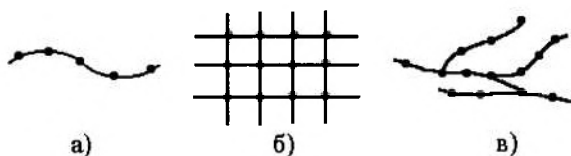


Рис. 66. Типові структури молекул ВМС:

а) – лінійна; б) – шита; в) – розгалужена

Експерименти показують, що для ВМС з лінійною структурою молекул характерною є *гнучкість*. Кожна молекула складається з вуглецевих ланцюжків (рис. 67). Кут між трьома послідовними атомами вуглецю постійний і дорівнює $109^{\circ}28'$. Для його зміни потрібні значні енергетичні витрати.

За таких умов (дані Марка, Гута і Куна) гнучкість зумовлена обертанням макромолекули навколо одинарного валентного зв'язку С (на рис. 67 обертання показане стрілкою), при якому молекула ВМС вигинається і набуває різноманітних просторових форм конформації.

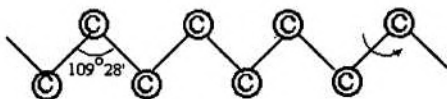


Рис. 67. Будова лінійної молекули ВМС

При зниженні температури вільне обертання гальмується, і молекула втрачає гнучкість. При досить низьких температурах вона набуває розтягнутої форми (рис. 66, а). При підвищенні температури молекула ВМС унаслідок хаотичного руху скручується в *глобулу* (сфероїд).

Наявність у молекулах ВМС полярних замісників (замість CH_2 -груп у кінцевих ділянках – групи $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, атоми хлору, фтору та ін.) супроводжується різким зниженням гнучкості ланцюга за рахунок внутрішньомолекулярних взаємодій. Взаємодія функціональних груп окремих молекул також приводить до зниження гнучкості.

До природних високомолекулярних речовин належать білки (протеїни), вищі полісахариди (крохмаль і целюлоза), каучук.

До штучних (синтетичних) ВМС відносять у першу чергу синтетичні каучуки (полібутадиєн, поліхлоропрен, поліізобутилен і т.ін.), полісілоксани, синтетичні полімери (поліетилен, полівінілхлорид, полівінілацетат та ін.); промислово важливою сполукою є політетрафторетилен (фторопласти).

З неорганічних ВМС слід виділити слюду, алюмосилікати, графіт, алмаз.

9.3. Молекулярна маса ВМС та методи її визначення

Усі ВМС, особливо штучні, які одержують шляхом полімеризації або поліконденсації, внаслідок флуктуацій мають макромолекули різного розміру. Йдеться про формування *полімергомолігичного* ряду ВМС (полідисперсію ВМС). Багато типових властивостей полімерів (наприклад, набухання і розчинення), а також загальні фізико-хімічні параметри суттєво залежать від полідисперсності кінцевого продукту. Тому визначення і регулювання

ступеня полідисперсності в технології одержання полімерів відіграють істотну роль.

При визначенні молекулярної маси ВМС оперують середніми значеннями. Її оцінюють *середньочисловим* (M_n) або *середньомасовим значенням* (M_w):

$$M_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i}; \quad (9.1)$$

$$M_w = \frac{\sum w_i \cdot M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i}, \quad (9.2)$$

де n_i – число молекул з молекулярною масою M_i ;
 w_i – частка фракції з молекулярною масою M_i .

Величину M_w визначають за допомогою методів, які дозволяють встановлювати середній розмір молекули в розчині: за швидкістю дифузії, за швидкістю седиментації в ультрацентрифузі, за світлорозсіюванням.

Цю величину визначають також за допомогою методів, які дають можливість одержувати кількісні дані про число молекул в розчині: осмотичний метод, ебуліо- і криоскопічний методи.

Загалом, всі існуючі методики визначення молекулярної маси ВМС можна розбити на 4 групи:

1. Хімічні методи.
2. Термодинамічні методи.
3. Молекулярно-кінетичні методи.
4. Оптичні методи.

За аналогією з розглянутим раніше (див. розд. 7), полідисперсність зручно характеризувати кривими розподілу (рис. 68). Суттєва різниця у формі обох кривих для того самого полімеру пояснюється тим, що невеликі макромолекули, присутні в продукті реакції у великій кількості, в кінцевому продукті утворюють порівняно невелику масову фракцію.

Для одержання більш однорідних за молекулярною масою ВМС застосовують їх фракціонування методом *розчинення* або методом *осадження*. Кількісним показником полідисперсності є параметр $\psi = M_w/M_n$.

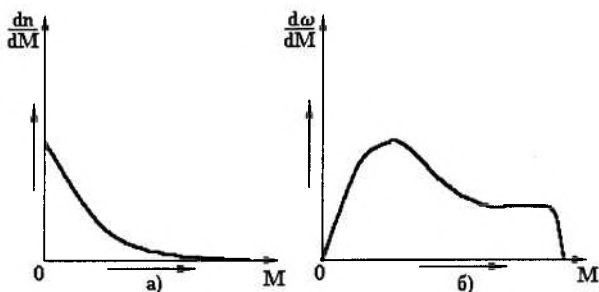


Рис. 68. Криві розподілу фракцій ВМС:

а) – за кількістю частинок;

б) – за масою

9.4. Фазовий і фізичний стани ВМС

Слід зазначити, що загальною закономірністю є аморфний стан речовини, в якому знаходяться як рідкі, так і тверді ВМС. Згідно із сучасними поглядами, в аморфних речовинах є зони ближнього порядку, в яких молекули ВМС орієнтовані паралельно одна одній і утворюють досить довгі пучки, або, як їх часто називають, *пачки (теорія пачкової будови полімерів)*. Але, оскільки багато полімерів (за даними рентгеноструктурного аналізу) виявляють ознаки кристалічної структури, то, відповідно, однозначний висновок про існування тільки аморфного стану не зовсім вірний.

Експериментально доведено, що кристалічні полімери різко відрізняються від звичайних кристалічних структур тим, що являють собою дрібні кристалики, розподілені в аморфній фазі тієї самої речовини. Подібні утворення називають *кристалітами*, які відрізняються від звичайних кристалів тим, що не мають чітко вираженої поверхні, сьворої орієнтації, з точки зору кристалографічних площин, схильні до міграції з однієї зони аморфної фази в іншу. Іншими словами, під кристалітом слід розуміти зону, в якій відстань між ланцюгами мінімальна і де макромолекули мають високий ступінь кристалічної орієнтації та максимальну енергію зв'язку.

Аморфні ВМС з лінійними молекулами можуть, залежно від зовнішніх умов, перебувати в трьох фізичних станах – *скловидному, високоеластичному і в'язкотекучому*. Ці стани визначаються здатністю макромолекули в цілому або окремих її частин змінювати свою конформацію. Найбільш наочну уяву про існування трьох станів і переходів між ними дають термомеханічні криві залежності деформації від температури $\varepsilon = f(T)$ (рис. 69).

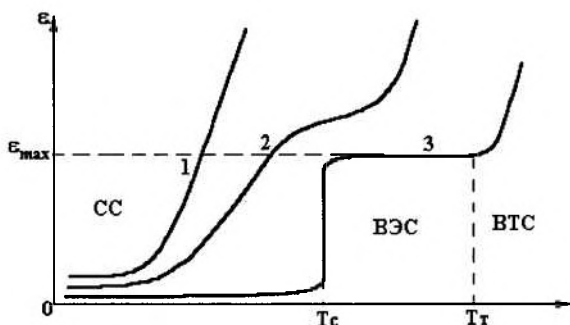


Рис. 69. Термомеханічні криві ВМС:

1 – низькомолекулярні сполуки;
2 і 3 – високомолекулярні сполуки ($M_{n2} \ll M_{n3}$)

Характерні точки на термомеханічних кривих відповідають температурам *склування* T_C і *текучості* T_T . Характер кривих визначається молекулярною масою ВМС (M_n або M_w).

Для низькомолекулярних сполук (крива 1) характерною є відсутність високоеластичного стану (ВЕС) і перехід зі скловидного (СС) у в'язко-текучий стан (ВТС) при досить низьких температурах.

Зі збільшенням молекулярної маси зона скловидного стану розширюється (криві 2 і 3). Для ВМС з досить високими значеннями M_n (M_w) характерним є існування високоеластичного стану в діапазоні температур $T_C < T < T_T$. При цьому деформація зростає до свого максимального значення ε_{max} , однак залишається оборотною: зниження температури повертає систему у скловидний стан. Таким чином, високоеластичний стан є характерною

ознакою ВМС. У цьому стані внаслідок впливу температурного фактора відбувається випрямлення молекул цих сполук.

При температурах вище T_T (межа текучості) речовина переходить у в'язкотекучий стан (ВТС), у якому зовнішні механічні впливи призводять до необоротних деформацій: молекули зміщуються відносно одна одної.

Здатність тіл з ВМС змінювати свою форму під дією зовнішніх навантажень називається *пластичністю*. Ця особливість спостерігається при $T > T_T$. У деяких випадках для підвищення пластичності у ВМС вводять спеціальні речовини – *пластифікатори*. В результаті дифузії молекули пластифікатора розсовують молекули ВМС, екранують функціональні групи цих сполук і тим самим знижують T_C конкретної високомолекулярної сполуки. Такий прийом використовується у комбікормовій промисловості.

9.5. Набухання ВМС та елементи теорії їх розчинення ВМС

Розчинення ВМС з лінійними молекулами (іноді з розгалуженими), на відміну від низькомолекулярних сполук, відбувається в декілька етапів. Перша стадія – *набухання*. Цей процес характерний тільки для ВМС і виражається поглинанням низькомолекулярного розчинника, збільшенням маси, зміною механічних властивостей, однак без зміни однорідності.

Причиною набухання є дифузія молекул розчинника в структуру ВМС. Макромолекули цих сполук упаковані відносно нещільно, в них є порожнечі і щілини, в які й проникають молекули розчинника.

Кількісною характеристикою процесу набухання є *ступінь набухання*, обумовлений співвідношенням:

$$\alpha = \frac{w - w_0}{w_0}, \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (9.3)$$

де w_0 і V_0 – наважка та об'єм ВМС до набухання відповідно;

w і V – ті самі параметри після набухання.

Як бачимо, ступінь набухання – це фізична величина, яка чисельно дорівнює масі розчинника, поглиненої одиницею маси

ВМС. Визначаючи α у різні проміжки часу, можна одержати криві $\alpha = f(\tau)$, які ілюструють кінетику процесу набухання.

Типові приклади кінетичних кривих набухання наведені на рис. 70.

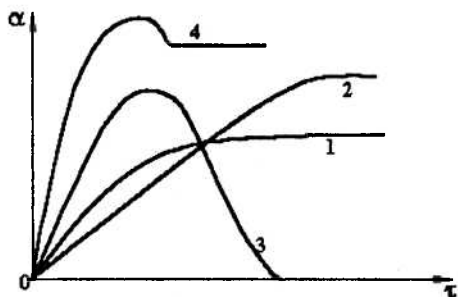


Рис. 70. Характерні кінетичні криві процесу набухання

Криві 1 і 2 можна описати диференціальним рівнянням:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K \cdot (\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}). \quad (9.4)$$

Розв'язок рівняння (9.4) має вигляд:

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}}, \quad (9.5)$$

де α_{\max} — ступінь граничного набухання (горизонтальна ділянка на кривих 1 і 2 рис. 70);

α_{τ} — ступінь набухання до моменту часу τ ,

K — константа швидкості набухання (залежить від природи ВМС, природи розчинника і температури).

Очевидно, що швидкість набухання визначається параметром $d\alpha/d\tau$, а здатність ВМС до набухання — параметром α_{\max} .

Зупинимося на характерних ознаках ВМС, які ілюструються кінетичними кривими набухання (рис. 70). Крива 1 відповідає швидкому набухання, але з малим значенням α_{\max} . Крива 2 характеризує повільне набухання ВМС, але з високим значенням α_{\max} . Крива 3 відповідає необмеженому набухання, коли ВМС

цілком розчиняється в розчиннику. У цьому випадку параметр α_{\max} не має фізичного змісту, хоча на кривій і відзначений максимум. Крива 4 ілюструє випадок обмеженого набухання, коли на початкових етапах із ВМС екстрагується значна кількість низькомолекулярних фракцій, що призводить до зниження ступеня граничного набухання.

Набухання ВМС супроводжується створенням високих тисків, які можна оцінити за *рівнянням Позняка*:

$$p = p_0 \cdot C^k, \quad (9.6)$$

де p_0 – константа, яка залежить від природи ВМС, розчинника і температури;

C – вміст сухого ВМС у набухаючих драглях;

k – константа, значення якої для більшості ВМС близьке до 3.

Очевидно, що при $C=1$ $p = p_0$.

Набухання ВМС супроводжується також ефектами *контракції* (зменшення об'єму системи «ВМС – розчинник» на початкових стадіях) і *тепловим ефектом набухання*.

Набухання необхідно враховувати в процесах переробки і зберігання зерна. Воно використовується у кондитерському виробництві (приготування різних желе), у хлібопекарській промисловості та інших технологічних процесах харчових виробництв.

9.6. Властивості розчинів ВМС

9.6.1. Осмотичний тиск. З курсу «Фізична хімія» відомо, що осмотичний тиск для сильно розведених розчинів низькомолекулярних сполук описується законом Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{C}{M} RT, \quad (9.7)$$

який за зовнішнім виглядом подібний рівнянню стану ідеального газу.

До розчинів ВМС цей закон застосовувати не можна. По-перше, величина осмотичного тиску для ВМС значно вища, ніж це визначається рівнянням Вант-Гоффа. По-друге, експеримент показує, що залежність $\pi = f(C)$ для високомолекулярних сполук

нелінійна. По-третє, осмотичний тиск зростає швидше, ніж збільшується концентрація.

Порівняльний хід залежностей осмотичного тиску від концентрації для різних речовин наведений на рис. 71. Видно, що закону Вант-Гоффа підпорядковується тільки розчин низькомолекулярної речовини (крива 1). Розчин слабого електроліту, осмотичний тиск якого обумовлений не тільки молекулами, але й іонами, характеризується більш повільним зростанням осмотичного тиску зі збільшенням концентрації (крива 2). Осмотичний тиск ВМС зростає значно швидше (крива 3), ніж це визначено законом Вант-Гоффа.

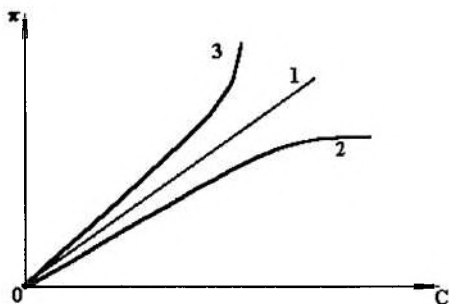


Рис. 71. Залежності осмотичного тиску від концентрації:

- 1 – розчин низькомолекулярної речовини (цукор);
- 2 – розчин слабого електроліту;
- 3 – розчин ВМС

Узагальнення дослідних концентраційних залежностей розчинів різних ВМС дали можливість Геллеру одержати емпіричне рівняння:

$$\pi = \frac{C \cdot RT}{M} + b \cdot C^2, \quad (9.8)$$

де b – константа, яка характеризує відхилення від закону Вант-Гоффа, але при цьому не залежить від молекулярної маси розчиненої речовини.

При малих концентраціях другим членом у рівнянні (9.8) можна знехтувати, і воно переходить у рівняння Вант-Гоффа. Зробивши нескладні математичні перетворення, рівняння (9.8) можна переписати у вигляді:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + b \cdot C, \quad (9.9)$$

графік якого в системі координат $\pi/C - C$ має вигляд прямої (рис. 72).

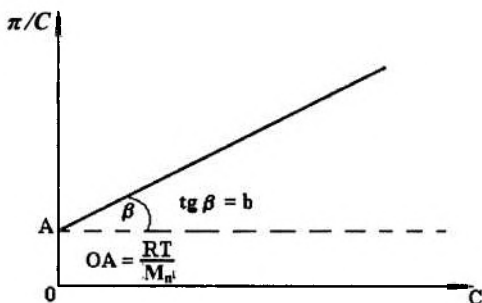


Рис. 72. Залежність $\pi/C = f(C)$ для розчинів ВМС

Визначаючи осмотичний тиск для різних концентрацій, будують залежність $\pi/C = f(C)$. Тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис визначає величину b : $\text{tg } \beta = b$. Відвізок OA , який відтинає пряма на осі ординат, дорівнює першому члену рівняння (9.9): $RT/M_n = OA$. Звідси знаходимо молекулярну масу M_n .

Цей метод (*осмометрія*) є одним із основних і найбільш розповсюджених методів визначення молекулярної маси ВМС.

9.6.2. Молекулярно-кінетичні властивості. Процеси дифузії та в'язкості у розчинах ВМС проходять як і в звичайних колоїдних системах (розділи 5, 6, 7). З використанням установлених раніше закономірностей можна одержати відповідні розрахункові формули для визначення молекулярної маси ВМС.

Запишемо рівняння Ейнштейна для коефіцієнта дифузії у вигляді:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{B}, \quad (9.10)$$

де B – коефіцієнт тертя для частинок довільної форми.

Перепишемо рівняння (9.10) для частинок сферичної форми у вигляді

$$D_0 = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{B_0}, \quad (9.11)$$

де $B_0 = 6\pi\eta r$ – коефіцієнт тертя для частинок сферичної форми.

З виразів (9.10) і (9.11) легко одержати співвідношення:

$$D_0 = D \cdot \frac{B}{B_0}. \quad (9.12)$$

Величина B/B_0 називається *коефіцієнтом дисиметрії*.

Очевидно, що для частинок сферичної форми коефіцієнт дисиметрії дорівнює одиниці, а для асиметричних – $B/B_0 > 1$.

Коефіцієнт дисиметрії можна обчислити, використовуючи співвідношення Перрена-Герцога:

$$\frac{B}{B_0} = \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{d}{l}\right)^2}}{\left(\frac{d}{l}\right)^{3/2} \cdot \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \left(\frac{d}{l}\right)^2}}{\frac{d}{l}}}, \quad (9.13)$$

де l і d – велика і мала півосі еліпсоїда обертання (характерна форма частинок у колоїдних розчинах).

Величину l/d можна знайти на основі основних положень сучасної теорії в'язкості (рівняння Куна (7.36)):

$$\frac{\eta_{\text{пит}}}{V_0 \cdot C} = 2,5 + \frac{1}{16} \left(\frac{l}{d}\right)^2 \quad (9.14)$$

де V_0 – парціальний питомий об'єм речовини;

C – концентрація розчиненої речовини;

$\eta_{\text{пит}}$ – питома в'язкість системи.

Таким чином, визначивши експериментально B/B_0 і D та користуючись рівнянням (9.12), можна знайти D_0 . Молекулярна маса розраховується за формулою:

$$M_n = \frac{(RT)^3}{162\pi^2 \cdot \eta^3 \cdot N^2 \cdot \left(\frac{B}{B_0}\right)^3 \cdot D^3 \cdot V_0} \quad (9.15)$$

Слід зазначити, що значення M_n , знайдені дифузійним методом, залежатимуть від концентрації, тому що в розведених розчинах молекули взаємодіють між собою.

9.6.3. В'язкість ВМС. Характерною рисою в'язкості ВМС є те, що вона суттєво вища за в'язкість розчинів низькомолекулярних сполук та колоїдних систем тієї самої концентрації. Ці відхилення пояснюють гідродинамікою систем, що містять довгі і гнучкі молекули, а також наявністю в розчинах асоціатів та структур, які легко руйнуються.

Для кількісної оцінки в'язкості Штаудингер запропонував формулу:

$$\eta_{\text{пит}} = K_M \cdot M \cdot C \quad (9.16)$$

де $\eta_{\text{пит}}$ – питома в'язкість;

K_M – константа для кожного полімергомологічного ряду;

M – молекулярна маса розчиненого ВМС;

C – концентрація, виражена в *основних* молях на літр (основний моль – молекулярна маса мономера, з якого отримана макромолекула полімеру).

Це рівняння можна записати у вигляді:

$$\frac{\eta_{\text{пит}}}{C} = K_M \cdot M \quad (9.17)$$

де $\eta_{\text{пит}}/C$ – *приведена в'язкість*, тобто в'язкість, віднесена до одиниці концентрації.

Очевидною є лінійна залежність зведеної в'язкості від молекулярної маси ВМС (рис. 73). При цьому зауважимо, що при по-

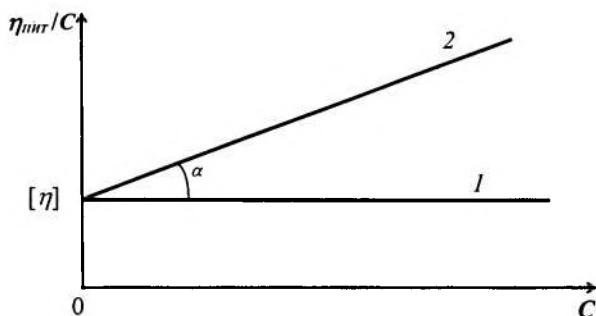


Рис. 73. Залежність приведеної в'язкості від концентрації розчину:

1 – розчин, який задовольняє рівняння (9.17);
2 – розчин ВМС

стійній молекулярній масі приведена в'язкість не повинна залежати від концентрації (лінія 1).

Однак подальші дослідження Штаудингера показали, що в інтервалі невеликих концентрацій спостерігається лінійне зростання зведеної в'язкості зі збільшенням концентрації (крива 2). Відрізок, що відтинається на осі ординат, називається *характеристичною в'язкістю* $[\eta]$.

Можна записати, що

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{пнт}}}{C}, \quad (9.18)$$

$$\frac{\eta_{\text{пнт}}}{C} = [\eta] + a \cdot C \quad (9.19)$$

де a – тангенс кута нахилу α прямої 2 до осі абсцис.

Зростання зведеної в'язкості зі збільшенням концентрації слід віднести на рахунок взаємодії молекул.

Відзначимо також, що константу K_M Штаудингер визначав, вимірюючи молекулярні маси нижчих членів гомологічного ряду та визначаючи в'язкості їх розчинів. Розрахунок K_M проводився за формулою (9.20), отриманою з рівняння (9.17):

$$K_M = \frac{\eta_{\text{плт}}}{M \cdot C} \quad (9.20)$$

Нині для визначення молекулярної маси методом в'язкості застосовується *рівняння Марка-Куна-Хаувінка*:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (9.21)$$

де K – коефіцієнт, постійний для розчину даного полімергомологічного ряду ВМС у даному розчиннику;

α – параметр, що характеризує форму макромолекул у розчині; він обумовлений гнучкістю ланцюга.

Модифікації рівняння (9.21) пов'язані з формою частинок, температурою, інтенсивністю їх взаємодії між собою. Ці рівняння виведені Хаггінсом, Флорі, Фогсом і детально обговорюються в спеціальній літературі.

З інших властивостей ВМС варто виділити їх високу агрегативну стійкість, явище *коацервації* (поділ розчину на дві фази), специфічні оптичні властивості (ефект ослаблення світла) та інші.

Контрольні запитання до теми 9

1. Як класифікують поверхнево-активні речовини?
2. Чим відрізняються колоїдні ПАР від істинно розчинних? Що називають критичною концентрацією міцелоутворення?
3. Які існують методи визначення ККМ? Чому при концентраціях, що перевищують ККМ, поверхневий натяг розчинів ПАР практично не змінюється?
4. Які фактори впливають на ККМ?
5. Яким чином орієнтуються молекули ПАВ у міцелах, що утворюються в полярному й неполярному середовищах? Від чого залежить форма міцел у розчинах колоїдних ПАР?
6. Яке явище називають солюбілізацією? Чим обумовлене це явище? Яке його практичне значення?
7. Які особливості розчинення полімерів? Який процес називається набуханням? У яких випадках відбувається обмежене й необмежене набухання полімеру?
8. Вкажіть характеристики набухання полімерів у низькомолекулярних рідинах. Що таке ступінь набухання і як він визначається?
9. Яке практичне застосування полімерних розчинів? Розгляньте фактори, що забезпечують агрегативну стійкість дисперсних систем при стабілізації їх полімерами.

Контрольні запитання до модуля 2

1. Які електрокінетичні явища вам відомі? Чим обумовлене їх виникнення? Практичне використання електрокінетичних явищ.
2. Які механізм задіяні в утворенні подвійного електричного шару? Що таке міцела? З яких частин вона складається?
3. Що називають електрокінетичним потенціалом? Як він виникає? Які методи визначення електрокінетичного потенціалу вам відомі?
4. Назвіть основні молекулярно-кінетичні характеристики. Напишіть формули, за якими їх можна визначити.
5. Що таке седиментація? Чим вона обумовлена? Яким законом підпорядковується?
6. У чому полягає зміст дисперсійного аналізу? Які дисперсійного аналізу вам відомі? Як будуються інтегральні і диференціальні криві розподілення частинок? Як змінюється вигляд кривих розподілу в міру наближення полідисперсної системи до монодисперсної? Що можна визначити за інтегральними та диференціальними кривими розподілення частинок?
7. Назвіть основні оптичні властивості дисперсних систем. Які оптичні методи дослідження вам відомі? Які характеристики системи можна визначити за допомогою цих методів?
8. Які фактори викликають коагуляцію систем? Назвіть основні положення теорії ДЛФО.
9. Розкажіть про практичне застосування ПАР. На чому засноване використання ПАР як стабілізаторів дисперсних систем? У чому полягає механізм миючої дії розчинів ПАР?

Приклади розв'язання задач

(Модуль 2)

Задача 1. Визначити коефіцієнт дифузії D і середньоквадратичне зрушення $\bar{\Delta}$ частинки гідрозолу за час $\tau = 10$ с, якщо радіус частинки $r = 50$ нм, температура досліду 293 К, в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

Розв'язок. Середньоквадратичне зрушення частинки $\bar{\Delta}$ за час τ визначають за законом Ейнштейна-Смолуховського:

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau.$$

Коефіцієнт дифузії D розраховують, користуючись рівнянням Ейнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r}.$$

Підставляючи числові значення в останню формулу, одержуємо:

$$D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9}} = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Середньоквадратичне зрушення частинки:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м}.$$

Задача 2. Визначити середньоквадратичне зрушення колоїдних частинок гідроксиду заліза (III) при 293 К за 6 секунд, якщо радіус частинок дорівнює $1,2 \cdot 10^{-8}$ м, а в'язкість дисперсійного середовища $\eta = 1,12 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Розв'язок. Величину середньоквадратичного зрушення колоїдної частинки золю знаходимо за допомогою рівняння Ейнштейна-Смолуховського:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RT \cdot \tau}{3N_A \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}} = \sqrt{\frac{8,31 \cdot 293 \cdot 6}{3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 3,14 \cdot 1,12 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-8}}} \cong 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$$

Задача 3. Частинки бентоніту дисперсністю $D = 0,8$ мкм⁻¹ осідають у водному середовищі під дією сили тяжіння. Визначити час осідання на відстань $h = 0,1$ м, якщо густина бентоніту $\rho = 2,1$ г/см³, густина середовища $\rho_0 = 1,1$ г/см³, в'язкість середовища $\eta = 2 \cdot 10^{-3}$ Па·с. У скільки разів швидше осядуть частинки на ту саму відстань у відцентровому полі, якщо початкова відстань від осі обертання $x_0 = 0,15$ м, а швидкість обертання центрифуги $n = 600$ об/с?

Розв'язок. Швидкість осідання частинок з радіусом r у суцільній фазі при дотриманні закону Стокса виражається рівнянням:

$$u = \frac{h}{\tau_1} = \frac{2(\rho - \rho_0)gr^2}{9\eta}.$$

Враховуючи, що дисперсність $D = \frac{1}{2r}$, одержуємо:

$$\tau_1 = \frac{9\eta h \cdot 4D^2}{2(\rho - \rho_0)g}.$$

Підставляємо числові значення:

$$\tau_1 = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 4 \cdot (8 \cdot 10^5)^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 9,81} = 2,35 \cdot 10^5 \text{ с.}$$

Для частинок, які осідають у відцентровому полі, користуємось співвідношенням:

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2\tau}{9\eta},$$

де $x = x_0 + h$; $\omega = 2\pi n$ – кутова швидкість обертання центрифуги.

Час осідання частинок у відцентровому полі:

$$\tau_2 = \frac{9\eta \ln\left(\frac{x_0 + h}{x_0}\right) 4D^2}{2(\rho - \rho_0) 4\pi^2 n^2}.$$

Після підстановки числових значень одержуємо:

$$\tau_2 = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln\left(\frac{0,15 + 0,1}{1,15}\right) \cdot 4 \cdot (8 \cdot 10^5)^2}{2(2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot (3,14)^2 \cdot 600^2} = 0,83 \text{ с.}$$

Знаходимо співвідношення τ_1/τ_2 :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{2,35 \cdot 10^5}{0,83} = 2,83 \cdot 10^5.$$

Задача 4. Визначити радіус частинок гідрозолу золота, якщо після встановлення дифузійно-седиментаційної рівноваги при 293 К, на висоті $h = 8,56$ см концентрація частинок змінилася в e разів. Густина золота $\rho = 19,3$ г/см³, густина води $\rho_0 = 1,0$ г/см³.

Розв'язок. Розподіл частинок по висоті за умов рівноваги описується гіпсометричним рівнянням

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = -\frac{Vg(\rho - \rho_0)h}{kT}.$$

Для сферичних частинок це рівняння має вигляд:

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = -\frac{4\pi r^3 g(\rho - \rho_0)h}{3kT}.$$

Згідно з умовою задачі $v_h = v_0/e$, $\ln(v_h/v_0) = \ln e = 1$.

Тоді

$$r = \sqrt[3]{\frac{3kT}{4\pi gh(\rho - \rho_0)}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{4 \cdot 3,14 \cdot 9,81 \cdot 8,56 \cdot 10^{-2} \cdot (19,3 - 1,0) \cdot 10^3}} =$$

$$= 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3,98 \text{ нм.}$$

Задача 5. Розрахувати осмотичний тиск 30 %-го (за масою) гідрозолу SiO_2 , при 293 К, якщо питома поверхня $S_{\text{ПІТ}} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$, густина частинок гідрозолу $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$, густина дисперсійного середовища $\rho_0 = 1,15 \text{ г/см}^3$.

Розв'язок. Осмотичний тиск у дисперсних системах розраховують за рівнянням Вант-Гоффа:

$$\pi = \nu kT = \frac{C}{m} kT,$$

де C – масова концентрація частинок, кг/м^3 , m – маса однієї частинки, кг .

Розраховуємо масову концентрацію дисперсної фази:

$$C = \frac{0,3}{\frac{0,3}{\rho} + \frac{0,7}{\rho_0}} = \frac{0,3}{\frac{0,3}{2,2 \cdot 10^3} + \frac{0,7}{1,15 \cdot 10^3}} = 402,7 \text{ кг/м}^3.$$

Для сферичних частинок

$$m = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \rho = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho.$$

Оскільки

$$S_{\text{ПІТ}} = \frac{S_{12}}{m} = \frac{\pi d^2}{\frac{1}{6} \pi d^3 \rho} = \frac{6}{d \cdot \rho}, \quad \text{то} \quad d = \frac{6}{S_{\text{ПІТ}} \cdot \rho}.$$

Тоді

$$m = \frac{36\pi}{(S_{\text{ПІТ}})^3 \rho^2} = \frac{36 \cdot 3,14}{(2,7 \cdot 10^5)^3 (2,2 \cdot 10^3)^2} = 1,19 \cdot 10^{-21} \text{ кг}.$$

Розраховуємо осмотичний тиск:

$$\pi = \frac{403}{1,19 \cdot 10^{-21}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 = 1,37 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2.$$

Задача 6. Визначити електрокінетичний потенціал на межі «керамічний фільтр – водний розчин KCl», якщо при протіканні розчину під тиском $p = 3,1 \cdot 10^4$ Па потенціал течії $U_{TEЧ} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ В. Властивості дисперсійного середовища при 296 К: $\chi = 0,727$ См/м; $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с; відносна діелектрична проникність $\varepsilon = 78,5$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Розв'язок. Електрокінетичний потенціал визначають за рівнянням Гельмгольца-Смолуховського:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \chi \cdot U_{TEЧ}}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot p}$$

Після підстановки числових значень одержуємо:

$$\zeta = \frac{8,94 \cdot 10^{-4} \cdot 0,727 \cdot 1,2 \cdot 10^{-2}}{78,5 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,1 \cdot 10^4} = 0,07 \text{ В.}$$

Задача 7. При напруженості електричного поля $E = 100$ В/м бульбашки повітря при електрофорезі переміщуються до катода зі швидкістю $4,1 \cdot 10^{-6}$ м/с. Знайдіть електрокінетичний потенціал на межі «повітря – вода», якщо в'язкість води складає $1,2 \cdot 10^{-3}$ Па·с, діелектрична її проникність – 81, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Розв'язок. Для розрахунку ζ -потенціалу використовуємо рівняння Гельмгольца-Смолуховського у вигляді:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot u}{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot E} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 4,1 \cdot 10^{-6}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 100} = 0,068 \text{ В}$$

Задача 8. Визначити електрокінетичний потенціал поверхні кварцу у водному розчині хлориду калію, якщо об'ємна швидкість розчину, який переміщується через мембрану внаслідок електроосмосу при струмі $I = 8 \cdot 10^{-2}$ А, дорівнює $v = 0,15 \cdot 10^{-6}$ м³/с, а електропровідність розчину $\chi = 1,6 \cdot 10^{-2}$ (Ом·м)⁻¹. В'язкість розчину $\eta = 0,001$ Па·с, відносна діелектрична проникність $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Розв'язок. Використовуємо рівняння Гельмгольца-Смолуховського у вигляді:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot u_{E.O.}}{\varepsilon \varepsilon_0},$$

де $u_{E.O.}$ – електроосмотична рухливість, $\text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{В})$.

Враховуючи, що $u_{E.O.} = u_0/E$ (u_0 – лінійна швидкість руху, $\text{м}/\text{с}$; E – напруженість електричного поля, $\text{В}/\text{м}$), а також те, що об'ємна швидкість руху v ($\text{м}^3/\text{с}$) дорівнює $v = u_0 \cdot S$, де S – площа поперечного зрізу всіх капілярів пористої мембрани, м^2 , одержуємо вираз:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot \frac{u_0}{E} = \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot \frac{V \cdot l}{S \cdot U},$$

де U – різниця потенціалів, В ; l – відстань між електродами, м .

За законом Ома ($I = U/R$) знаходимо: $U = I \cdot R$. Величина R визначає омичний опір розчину, тобто:

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S}.$$

Остаточне рівняння для розрахунку електрокінетичного потенціалу має вигляд:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot v \cdot \chi}{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot I}.$$

Підставляємо числові значення:

$$\zeta = \frac{0,001 \cdot 0,15 \cdot 10^{-6} \cdot 1,6 \cdot 10^{-2}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 81 \cdot 8 \cdot 10^{-2}} = 0,0418 \text{ В} = 41,8 \text{ мВ}.$$

Задача 9. Знайдіть швидкість і напрямок електрофорезу колоїдних частинок кулястої форми гідрозоллю берлінської лазурі, якщо електрокінетичний потенціал дорівнює $-0,058 \text{ В}$ при напруженості зовнішнього поля $E = 500 \text{ В}/\text{м}$; відносна діелектрична проникність 81, в'язкість $\eta = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, електрична стала $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф}/\text{м}$.

Розв'язок. Величину швидкості u можна знайти з рівняння для ζ -потенціалу колоїдних частинок при електрофорезі:

$$\zeta = f \cdot \frac{\eta \cdot u}{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot E},$$

де f – коефіцієнт, що враховує форму частинок і їхню орієнтацію в зовнішньому електричному полі ($f = 1,5$ для кулястих частинок, $f = 1$ для частинок циліндричної форми, орієнтованих уздовж силових ліній електричного поля).

Маємо:

$$u = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot E}{\eta \cdot f} \zeta = - \frac{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 500}{10^{-3} \cdot 1,5} \cdot 0,058 = -31,2 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

Задача 10. Визначте об'ємну швидкість електроосмосу через мембрану водного розчину електроліту, питома електропровідність якого $\chi = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ (Ом/м)}^{-1}$ при силі струму $I = 8 \cdot 10^{-5} \text{ А}$, якщо електрокінетичний потенціал дорівнює $0,057 \text{ В}$.

Розв'язок. Об'ємну швидкість електроосмосу знаходимо з рівняння для електроосмосу:

$$\zeta = \frac{\chi \cdot \eta}{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot I} U,$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища, яку можна прийняти за в'язкість води: $\eta = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $\varepsilon = 81$ (для води).

Одержуємо:

$$U = \frac{\zeta \cdot \varepsilon \varepsilon_0 \cdot I}{\chi \cdot \eta} = \frac{0,057 \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8 \cdot 10^{-5}}{1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}} = 2,18 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с.}$$

Задача 11. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) додецилсульфату натрію при температурах 293, 313 та 333 К відповідно складає (моль/л): $1,51 \cdot 10^{-3}$; $1,62 \cdot 10^{-3}$ і $1,87 \cdot 10^{-3}$. Розрахуйте стандартну теплоту, енергію Гіббса й ентропію міцелоутворення при температурі 293 К.

Розв'язок. Теплоту міцелоутворення q визначають за температурною залежністю

$$\ln KKM = \frac{\Delta H_M^0}{RT} + \text{const} = -\frac{q}{RT} + \text{const}$$

Розраховують значення $\ln KKM$ і $1/T$:

$\ln KKM$	-6,50	-6,42	-6,28
$1/T \cdot 10^3, K^{-1}$	3,41	3,19	3,00

Будують графік залежності $\ln KKM = f(1/T)$.

Теплоту міцелоутворення визначають як тангенс кута нахи-

лу прямої до осі абсцис: $tg \alpha = -\frac{q}{R}$.

Тангенс кута нахилу даної прямої з віссю $(1/T)$ дорівнює:

$$tg \alpha = -537.$$

Оскільки $R = 8,31$ Дж/(моль·К), то

$$q = 8,31 \cdot 537 = 4460 \text{ Дж/моль} = 4,46 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_M^0 = q = 4,46 \text{ кДж/моль}.$$

Енергію Гіббса розраховують з використанням співвідношення

$$\Delta G_M^0 = RT \ln KKM = 8,31 \cdot 293 \cdot \ln(1,51 \cdot 10^{-3}) = -1580 \text{ Дж/моль} = -15,83 \text{ кДж/моль}.$$

Ентропію міцелоутворення знаходять за формулою:

$$\Delta S_M^0 = \frac{\Delta H_M^0 - \Delta G_M^0}{T} = \frac{-4,46 - (-15,83)}{293} = 0,039 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 12. Розрахувати і побудувати потенціальну криву взаємодії сферичних частинок діаметром 200 нм у водному розчині хлориду натрію, якщо потенціал $\varphi_s = 20$ мВ, константа Гамакера $A^* = 0,5 \cdot 10^{-19}$ Дж, параметр $\chi = 1 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$, температура 293 К. Значення сумарної енергії взаємодії частинок визначити на відстанях $h = 2, 5, 10, 20$ і 40 нм.

Розв'язок. Згідно з теорією стійкості ДЛФС для слабко заряджених поверхонь і малих відстаней ($h < 50$ нм) сумарну енергію взаємодії між двома частинками радіусом r розраховують за рівнянням:

$$U = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r \varphi_0^2 \ln(1 + e^{-zh}) - \frac{A^* r}{12h}$$

Знаходимо значення U при $h = 2$ нм:

$$U_E = 2 \cdot 3,14 \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 1 \cdot 10^{-7} \cdot (2 \cdot 10^{-2})^2 \cdot \ln(1 + e^{-0,2}) = 10,77 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$$

$$U_M = -\frac{0,5 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-7}}{12 \cdot 2 \cdot 10^{-9}} = -20,83 \cdot 10^{-20} \text{ Дж};$$

$$U = 10,77 \cdot 10^{-20} - 20,83 \cdot 10^{-20} = -10,06 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

Аналогічно розраховують енергію взаємодії між частинками при інших відстанях h . За даними розрахунку будують графіки залежностей U , U_M і U_E від відстані h .

Задача 13. Експериментально отримана залежність загального числа ν_Σ частинок гідрозолу золота в 1 м^3 від часу коагуляції τ , коагуляція викликана хлоридом натрію:

τ , секунди	0	125	250	375	425
$\nu_\Sigma 10^{-14}$, част./ м^3	20,2	8,08	5,05	3,67	3,31

В'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с, температура 293 К. Показати застосовність рівняння Смолуховського для опису коагуляції даного золу. Розрахувати час половинної коагуляції θ і константу швидкості швидкої коагуляції $K_{Ш}$. Порівняти значення константи швидкості швидкої коагуляції, розрахованої теоретично, з експериментальною величиною.

Розв'язок. Кінетика зміни загального числа частинок ν_Σ у теорії Смолуховського представлена рівнянням

$$\nu_\Sigma = \frac{\nu_0}{1 + \frac{\tau}{\theta}}$$

де час половинної коагуляції $\theta = 1/(\nu_0 \cdot K_0)$, $K_{Ш} = 4k/3\eta$. Рівняння Смолуховського можна також представити у вигляді

$$\frac{\nu_0}{\nu_\Sigma} = 1 + \frac{\tau}{\theta}$$

Розрахуємо значення v_0/v_{Σ} для різної тривалості коагуляції:

τ , секунди	0	125	250	375	425
v_0/v_{Σ}	1	2,5	4,0	5,5	6,1

Будуємо графік залежності $v_0/v_{\Sigma} = f(\tau)$. Лінійний характер залежності вказує на застосовність рівняння Смолуховського для опису кінетики коагуляції даного золю. Тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис визначає величину $1/\theta$.

З графіка знаходимо:

$$\theta = \operatorname{ctg} \alpha = \frac{375}{5,5 - 1} = 83,33 \text{ с.}$$

Тоді:

$$K_{Ш}^{ЕКСП} = \frac{1}{v_0 \theta} = \frac{1}{20,2 \cdot 10^{14} \cdot 83,33} = 5,94 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с.}$$

$$K_{Ш}^{ТЕОР} = \frac{4kT}{3\eta} = \frac{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{3 \cdot 10^{-3}} = 5,39 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с.}$$

Значення $K_{Ш}$ теоретично й експериментально близькі, отже, коагуляція є швидкою.

Задача 14. Потік світла з довжиною хвилі $\lambda = 528$ нм, проходячи через емульсію чотирихлористого вуглецю CCl_4 у воді в шарі товщиною 5 см, ослаблюється в результаті світлорозсіювання в два рази. Розрахувати розмір частинок дисперсної фази, якщо її об'ємний вміст $C_V = 0,8$ %, відносний показник заломлення CCl_4 $n_1 = 1,460$, води $n_0 = 1,333$. Світло розсіюється згідно із законом Релея і поглинається за законом Ламберта-Бесра-Бугера.

Розв'язок. Рівняння Релея для інтенсивності світла J_p , яке розсіюється одиницею об'єму дисперсної системи у всіх напрямках, має вигляд:

$$J_p = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \nu \cdot V^2 \cdot J_0 =$$

$$\frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot C_V \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 J_0 = \tau \cdot J_0$$

Інтенсивність світла при проходженні через емульсію зменшується до величини J_n згідно із законом Ламберта-Бєєра-Бугера:

$$D = \lg \frac{J_0}{J_n} = \frac{\tau \cdot l}{2,3}.$$

За умовою задачі $J_0/J_n = 2$. Тоді $\lg \frac{J_0}{J_n} = \lg 2$; $l = 0,05$ м

$$i \quad \tau = \frac{2,3D}{l} = \frac{2,3 \cdot \lg 2}{0,05} = 13,85 \text{ м}^{-1}.$$

Підставляючи отримане значення τ у рівняння Релея, знаходимо радіус крапель емульсії:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau \cdot \lambda^4}{32\pi^4 \cdot C_V} \left(\frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^2},$$

або після підстановки числових значень

$$r = \sqrt[3]{\frac{13,85(5,28 \cdot 10^{-7})^4}{32 \cdot 3,14^4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1,460^2 + 2 \cdot 1,333^2}{1,460^2 - 1,333^2} \right)^2} = 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ м}$$

Задача 15. В об'ємі розчину $5 \cdot 10^{-11}$ м³ методом потокової ультрамікроскопії визначено 120 частинок золю сірки. Концентрація золю $8,5 \cdot 10^{-5}$ кг/м³, густина 10^{-3} кг/м³. Визначити радіус частинок золю, вважаючи їх сферичними.

Розв'язок. Використовуємо формулу для визначення радіуса частинок сферичної форми:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3CV}{4\pi V \rho}}.$$

Підставляємо числові значення:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 8,5 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 3,14 \cdot 120 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}} = 2,038 \cdot 10^{-5} \text{ м}.$$

Задача 16. Використовуючи рівняння Релея, порівняйте інтенсивності двох емульсій однакової концентрації і з частинками однакових радіусів: бензолу у воді (показник заломлення бензолу $n_1 = 1,50$) і п-пентану C_5H_{12} у воді (показник заломлення $n_2 = 1,36$). Показник заломлення води $n_0 = 1,33$.

Розв'язок. Інтенсивність світлорозсіювання визначаємо з рівняння Релея:

$$J_p = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot V \cdot V^2 \cdot J_0.$$

Запишемо це рівняння для двох емульсій, і поділимо почленно обидві частини цих рівнянь:

$$\begin{aligned} \frac{J_{p_1}}{J_{p_2}} &= \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 : \left(\frac{n_2^2 - n_0^2}{n_2^2 + 2n_0^2} \right)^2 = \frac{(n_1^2 - n_0^2)^2 \cdot (n_2^2 + 2n_0^2)^2}{(n_1^2 + 2n_0^2)^2 \cdot (n_2^2 - n_0^2)^2} = \\ &= \frac{(1,5^2 - 1,33^2)^2 \cdot (1,36^2 + 2 \cdot 1,33^2)^2}{(1,5^2 + 2 \cdot 1,33^2)^2 \cdot (1,36^2 - 1,33^2)^2} = \frac{2,59}{0,816} = 3,176. \end{aligned}$$

Таким чином, відношення інтенсивностей світлорозсіювання бензолу і п-пентану $J_{p1}/J_{p2} = 30,79$, або, іншими словами, інтенсивність світлорозсіювання емульсії бензолу у воді приблизно в 30,8 разів більша за інтенсивність світлорозсіювання п-пентану у воді.

Задача 17. За допомогою нефелометра порівнювали каламутність двох гідрозолів мастики однакових концентрацій. Отримали такі експериментальні дані: каламутність стандартного і досліджуваного золів однакові при висоті освітленої частини стандартного золю $h_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ м і при висоті освітленої частини досліджуваного золю $h_1 = 19 \cdot 10^{-3}$ м. Середній радіус частинок стандартного золю $\langle r_0 \rangle = 120 \cdot 10^{-9}$ м. Визначити радіус частинок досліджуваного золю.

Розв'язок. При роботі з нефелометром у кювети наливають досліджуваний і стандартний розчини; при цьому інтенсивність світла, розсіяного досліджуваним розчином $J'_p = J_p^0$, тобто виконується рівність:

$$J'_p \cdot K \cdot V' \cdot C \cdot h' = J_p^0 \cdot K \cdot V^0 \cdot C \cdot h^0,$$

оскільки інтенсивність світла, розсіяного кожною кюветою, пропорційна висоті її освітленої частини.

В результаті одержуємо:

$$\frac{V^0}{V'} = \frac{h'}{h^0},$$

де V^0 – об'єм частинки стандартного розчину,

V' – об'єм частинки досліджуваного розчину.

Оскільки об'єм кулі $V = \frac{4}{3} \pi r^3$, то

$$\frac{r_0^3}{r_1^3} = \frac{h_1}{h_0}.$$

звідки

$$r_2 = \sqrt[3]{\frac{r_0^3 \cdot h_0}{h_1}} = \sqrt[3]{\frac{(120 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{19 \cdot 10^{-3}}} = 76,89 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

Задача 18. Реологічні властивості 20%-ної суспензії бентонітової глини в досліджуваному інтервалі навантажень описуються реологічною моделлю із послідовно з'єднаних елементів Гука і моделі Кельвіна-Фойгта з такими параметрами: модуль пружності елемента Гука $E = 1,5 \cdot 10^3$ Па, модуль еластичності $E_E = 1,3 \cdot 10^3$ Па, в'язкість елемента Ньютона $\eta = 1,2 \cdot 10^5$ Па·с. Розрахувати деформацію, яка розвивається в системі за 100 с при напруженні зрушення $P = 10$ Па.

Розв'язок. Повна деформація моделі при послідовному з'єднанні елементів складається з деформацій елементів Гука і моделі Кельвіна-Фойгта:

$$\gamma = \frac{P}{E} + \frac{P}{E_E} \cdot \left(1 - e^{-\frac{E_E \tau}{\eta}} \right) = \frac{10}{1,5 \cdot 10^3} + \frac{10}{1,3 \cdot 10^3} \cdot \left(1 - e^{-\frac{1,3 \cdot 10^3}{1,2 \cdot 10^5} \cdot 100} \right) = 11,75 \cdot 10^{-3}.$$

Задача 19. При вивченні структурно-механічних властивостей суспензій пилоподібного кварцу за допомогою приладу Вейлера-Ребіндера визначене зусилля $F_{max} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Н, необхідне для зрушення робочої пластини приладу. Довжина пластини 1 см, ширина 0,5 см. Розрахувати граничне напруження зрушення P_{max} суспензії.

Розв'язок. Граничне напруження зрушення, яке характеризує міцність структури системи, визначається за рівнянням:

$$P_{max} = \frac{F_{max}}{2S},$$

де S – бічна поверхня пластини.

Підставляючи числові значення, одержуємо:

$$P_{max} = \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2}} = 150 \text{ Па.}$$

Задача 20. Розрахувати товщину δ гідратних оболонок золю Al_2O_3 , якщо реологічними вимірами встановлено, що при концентрації 12% (за масою) золь є ньютонівською рідиною з в'язкістю $\eta = 1,18 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Радіус частинок золю $r = 10$ нм. Густина частинок дисперсної фази $\rho = 4$ г/см³, дисперсійного середовища $\rho_0 = 1$ г/см³. В'язкість дисперсійного середовища $\eta_0 = 10^{-3}$ Па·с. Коефіцієнт форми частинок $\alpha = 3,5$.

Розв'язок. В'язкість даного золю може бути виражена рівнянням Ейнштейна:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \varphi_{об}),$$

де $\varphi_{об}$ – об'ємна частка дисперсної фази з урахуванням гідратації.

Об'ємна частка дисперсної фази з урахуванням гідратних оболонок складе:

$$\varphi_{об} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot \alpha} = \frac{1,18 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}}{10^{-3} \cdot 2,5} = 0,072.$$

Об'ємна частка дисперсної фази без гідратних оболонок визначиться співвідношенням:

$$\varphi = \frac{\frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\rho}}{\frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\rho} + \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_0}} = \frac{\frac{12}{4}}{\frac{12}{4} + \frac{88}{1}} = 0,033.$$

З іншого боку

$$\varphi_{об} = \varphi \cdot \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3,$$

звідки

$$\frac{\varphi_{об}}{\varphi} = \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3.$$

Підставляємо знайдені вище значення $\varphi_{об}$ і φ :

$$\frac{0,072}{0,033} = \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3,$$

звідки

$$\delta = r \left(\sqrt[3]{\frac{0,072}{0,033}} - 1 \right) = 10 \cdot 10^{-9} \left(\sqrt[3]{\frac{0,072}{0,033}} - 1 \right) \approx 2,97 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 2,97 \text{ нм.}$$

Задача 21. При вимірі в'язкості розчинів полістиролу в толуолі за допомогою капілярного віскозиметра отримані такі дані:

Концентрація розчину, г/л	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
Час витікання розчину τ , с	97,6	115,6	120,2	124,5	129,8	134,9

Розрахувати значення відносної, питомої, приведенної в'язкості розчинів полімерів і побудувати графік залежності $(\eta_{\text{ПИТ}}/C) = f(C)$. Визначити характеристичну в'язкість $[\eta]$.

Розв'язок. Відносна в'язкість визначається як відношення в'язкості розчину до в'язкості чистого розчинника:

$$\eta_{\text{ВІДН}} = \frac{\eta}{\eta_0}.$$

Питома в'язкість розчину є збільшенням в'язкості за рахунок розчиненої речовини, віднесеним до в'язкості розчинника:

$$\eta_{\text{ПИТ}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{ВІДН}} - 1.$$

Згідно з рівнянням Пуазейля, можна записати:

$$\eta_{\text{ВІДН}} = \frac{\rho \cdot \tau}{\rho_0 \cdot \tau_0} = \frac{\tau}{\tau_0}; \quad \eta_{\text{ПИТ}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1,$$

де ρ і ρ_0 – густина розчину і розчинника відповідно;
 τ і τ_0 – час витікання розчину і розчинника відповідно.

Приведена в'язкість $\eta_{\text{ПР}}$ є відношенням питомої в'язкості до концентрації розчину:

$$\eta_{\text{ПР}} = \frac{\eta_{\text{ПИТ}}}{C}.$$

Результати розрахунків наведені нижче:

C , г/л	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
$\eta_{\text{вдн}}$	1,184	1,231	1,276	1,330	1,382
$\eta_{\text{пит}}$	0,184	0,231	0,276	0,330	0,382
$\eta_{\text{пит}}/C$, л/г	0,108	0,109	0,110	0,111	0,112

За даними таблиці будуємо графік у координатах $(\eta_{\text{пит}}/C) - C$. Екстраполюючи залежність на нульову концентрацію, визначаємо значення характеристичної в'язкості:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{пит}}}{C} \right) = 0,104 \text{ л/г}$$

Задачі для самостійного контролю

(модуль 2)

1. Визначити ζ -потенціал для суспензії кварцу у воді. При електрофорезі частинки переміщуються до анода: зміщення межі складо $5 \cdot 10^{-2}$ м за 180 с, градієнт напруги зовнішнього поля $E = 10 \cdot 10^{-2}$ В/м, діелектрична проникність середовища $\varepsilon = 81$, електрична стала $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, в'язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

2. Обчислити швидкість електрофорезу колоїдних частинок берлінської лазури у воді, якщо ζ -потенціал складає 0,058 В, напруженість зовнішнього електричного поля $E = 5 \cdot 10^{-2}$ В/м, в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Н·с/м², діелектрична проникність середовища $\varepsilon = 81$, електрична стала $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

3. Визначити електрокінетичний потенціал на межі розподілу фаз «керамічний фільтр – водний розчин КСl», якщо при продавленні розчину під тиском $2 \cdot 10^4$ Па потенціал течії склав $6,5 \cdot 10^{-3}$ В. Питома електропровідність середовища $1,3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹, в'язкість 10^{-3} Па·с, відносна діелектрична проникність 80,1.

4. Розрахувати потенціал седиментації частинок карбонату барію у водному розчині хлориду натрію, якщо відомо, що $\varphi = 0,2$, $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_p = 40 \cdot 10^{-3}$ В, $\rho - \rho_0 = 2,1 \cdot 10^3$ кг/м³, в'язкість 10^{-3} Па·с, $\chi_V = 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹.

5. Розрахуйте товщину дифузійного іонного шару λ на поверхні твердої пластинки, розміщеної у водному розчині індиферентного електроліту КСl з концентрацією 10^{-5} , 10^{-3} і 10^{-1} моль/л. Відносна діелектрична проникність розчинів при 298 К дорівнює 78,5. Побудуйте графік залежності φ/φ_0 від відстані, яка змінюється від λ до 5λ .

6. До 10 мл 0,02 н водного розчину AgNO_3 додали 8 мл 0,05 н розчину КJ. Напишіть формулу міцели отриманого золю. Як буде заряджена частинка?

7. Покажіть схему будови міцели золю As_2S_3 , стабілізованого H_2S . Як поводить ся ця міцела в електричному полі?

8. Знайти середнє зрушення частинок диму хлористого амонію з радіусом частинок $r = 10^{-6}$ м при 273 К за час $\tau = 5$ с. В'язкість

повітря $\eta = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$. Як зміниться зрушення частинок, якщо радіус їх складе 10^{-7} м ?

9. Знайти співвідношення величини середнього зрушення частинок з радіусом $r_1 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ і $r_2 = 8 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.

10. Обчислити коефіцієнт дифузії частинок золю сірчистого миш'яку з радіусом частинок $r = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. В'язкість середовища $\eta = 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$, температура $T_a = 288 \text{ К}$.

11. Коефіцієнт дифузії колоїдних частинок золота у воді при $T = 298 \text{ К}$ дорівнює $2,7 \cdot 10^6 \text{ м}^2 / \text{добу}$. Визначити дисперсність частинок гідрозолу золота. В'язкість води при 298 К дорівнює $1,94 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

12. Порівняти осмотичний тиск золю з частинками радіуса 10^{-8} м з осмотичним тиском молекулярного розчину (радіус молекул 10^{-10} м). Густина золю дорівнює густині розчину.

13. Обчислити величину осмотичного тиску диму мартенівських печей; концентрація частинок диму складає $C = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг} / \text{м}^3$. Середній радіус частинок аерозолу – $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, густина $\rho = 2,3 \cdot 10^2 \text{ кг} / \text{м}^3$, температура $T = 293 \text{ К}$.

14. Розрахувати висоту, на якій концентрація частинок гідрозолу Al_2O_3 знижується в 2,7 рази. Форма частинок сферична, питома поверхня дисперсної фази дорівнює 10^9 м^{-1} , густина дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно дорівнюють $4,0 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3$ і $1,0 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3$. Як зміниться стійкість до седиментації при зменшенні питомої поверхні дисперсної фази?

15. Визначити висоту, на якій після встановлення дифузійно-седиментаційної рівноваги концентрація частинок гідрозолу SiO_2 зменшиться в два рази. Частинки золю сферичні, дисперсність складає $0,2 \text{ нм}^{-1}$, $0,1 \text{ нм}^{-1}$ і $0,01 \text{ нм}^{-1}$. Густина SiO_2 – $2,7 \text{ г} / \text{см}^3$, густина води – $1,0 \text{ г} / \text{см}^3$, $T = 298 \text{ К}$.

16. Визначити питому поверхню порошку з частками сферичної форми (у розрахунку на одиницю маси), якщо частинки його осідають у водному середовищі на висоту $0,226 \text{ м}$ за 1350 секунд . Густина порошку і води відповідно складають $4,5 \text{ г} / \text{см}^3$ і $1 \text{ г} / \text{см}^3$, в'язкість води $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

17. Користуючись експериментальними даними седиментаційного аналізу розмолотого піску у воді, проведеного за допомогою торсіонних вагів, визначити постійні Q_m і τ_0 та три основні радіуси r_n , r_{np} і r_m ; $\rho = 2,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\rho_0 = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\eta = 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$, $h = 10^{-1} \text{ м}$.

Час τ , с	120	360	600	960	1200	1500	1800
Кількість осілої суспензії Q , %	12,9	55,2	73,0	85,5	92,3	98,0	100

18. Побудувати диференціальну криву розподілу по радіусах суспензії каоліну в аніліні, використовуючи наступні експериментальні дані седиментаційного аналізу:

Час τ , с	60	300	600	1200	1500	1800
Кількість осілої суспензії Q , %	15	54	76	88	92	100

19. Які відцентрові прискорення повинна розвивати центрифуга, щоб викликати осідання частинок радіусом $5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$; густина частинок дорівнює $3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, густина дисперсійного середовища – 10^3 кг/м^3 , його в'язкість – $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Температура розчину – 300 К .

20. Розрахувати і порівняти час осідання частинок у гравітаційному та у відцентровому полях за таких умов: радіус частинок $r = 10^{-7} \text{ м}$, густина дисперсної фази $3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, густина дисперсійного середовища 10^3 кг/м^3 , в'язкість $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, висота осідання $H = 0,1 \text{ м}$, відцентрове прискорення $\omega^2 h = 200g$.

21. При дослідженні золю сірки методом поточної ультрамікроскопії в об'ємі $V = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$, що пройшов через розрахункове поле мікроскопа, нараховано 100 частинок. Визначити середній радіус частинок, використовуючи такі дані: $C = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, густина 10^3 кг/м^3 .

22. Розрахувати середній радіус частинок гідрозолу латексу полістиролу, користуючись даними, отриманими за допомогою нефелометра: висота освітленої частини стандартного золю $h_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, середній радіус його частинок $r_2 = 88 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, висота освітленої частини невідомого золю $h_2 = 18 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Концентрації стандартного і невідомого золів однакові.

23. Побудувати калібровану криву Геллера в координатах $\alpha = f(d)$ за такими даними для частинок полістирольного латексу і визначити середній радіус частинок $\langle r \rangle$:

d, нм	77,0	88,0	95,0	106,7	111,0	119,0	132,0	725,0	729,0	91,0	99,0
α	3,92	3,64	3,54	3,30	3,23	3,04	2,82	2,72	2,66	2,45	2,36

λ , нм	415	485	527	685
D_1	0,195	0,127	3,099	0,048

24. Порівняйте інтенсивності світлорозсіювання високодисперсного полістиролу, освітленого монохроматичним світлом з довжиною хвилі $\lambda_1 = 680 \cdot 10^{-9}$ м, а потім з довжиною хвилі $\lambda_2 = 420 \cdot 10^{-9}$ м. ($\alpha = 4$).

25. Який із наведених нижче електролітів буде найбільш ефективним коагулянт для колоїдного розчину $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з позитивно зарядженими частинками: LiCl , KCl , Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , Na_3PO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

26. Для коагуляції $10 \cdot 10^{-6}$ м³ золю AgJ потрібно $0,45 \cdot 10^{-6}$ м³ розчину $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Концентрація електроліту дорівнює $0,05$ кмоль/м³. Розрахувати поріг коагуляції електроліту.

27. Як зміниться поріг коагуляції, якщо для коагуляції $10 \cdot 10^{-6}$ м³ золю AgJ замість $1,5 \cdot 10^{-6}$ м³ KNO_3 концентрації $1,0$ кмоль/м³ взяти $0,5 \cdot 10^{-6}$ м³ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ концентрації $0,1$ кмоль/м³?

28. Час половинної коагуляції туману мінерального масла з питомою поверхнею $1,5 \cdot 10^7$ м⁻¹ і концентрацією 25 мг/л складає 270 с. Розрахуйте і побудуйте криву зміни сумарної кількості частинок при коагуляції для проміжків часу: 60 с, 120 с, 240 с, 480 с, 600 с. Густина масла складає $0,970$ г/см³.

29. Розрахуйте час половинної коагуляції, використовуючи експериментальні дані по кінетиці коагуляції ліофобної дисперсної системи:

τ , секунди	0	7,0	15,0	20,2	28,0
$\Sigma v \cdot 10^{-5}$, частинок/м ³	32,2	24,2	19,9	16,7	14,2

30. Розрахувати і побудувати графічну залежність енергії електростатичного відштовхування двох плоско-паралельних пластин від концентрації NaCl у воді, що змінюється від 1 до 10 ммоль/л. Відстань між пластинами 20 мм. Потенціал дифузного шару $\phi_D = 3 \cdot 10^{-2}$ В, температура $T = 298$ К. Діелектрична проникність середовища – 78,2.

31. Експериментально встановлено, що додавання до 10 мол золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ з позитивним знаком заряду колоїдної частинки 0,4 моля 0,25 %-го розчину желатину захищає золь від коагуляції при додаванні 1,5 мол розчину Na_2SO_4 концентрацією 0,005 н. Розрахувати залізне захисне число і пояснити механізм захисної дії.

32. Розрахуйте масову частку золю SiO_2 , якщо відомо, що його в'язкість на 10 % більша за в'язкість дисперсного середовища. Частинки SiO_2 мають сферичну форму, їхня густина дорівнює $2,7 \text{ г/см}^3$, густина дисперсійного середовища – 1 г/см^3 .

33. Вичислити молекулярну масу нітроцелюлози за даними характеристичної в'язкості розчину в ацетоні. $[\eta] = 0,204$; $K = 0,89 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,9$.

34. Визначити графічним методом граничний ступінь набухання, використовуючи дані набухання резини у толуолі:

Час набухання τ , хв.	4	30	100	150	220	270
Ступінь набухання	0,30	1,20	3,2	3,4	3,58	3,58

35. При зміні в'язкості поліізопрену в толуолі отримані за допомогою капілярного віскозиметра наступні дані:

C , г/л	0	1,94	3,24
τ витікання, с	171,5	234,0	282,6

Розрахувати значення відносної, питомої і приведеної в'язкості. Побудувати графік залежності приведеної в'язкості від концентрації. Визначити характеристичну в'язкість і константу Хагінса.

36. Течія бентонітової глини в досліджуваному інтервалі навантажень описується рівнянням Шведова-Бінгама. Побудувати криву течії глини, розрахувати межу текучості і пластичну в'язкість за такими даними:

$P, \text{Н/м}^2$	20	25	30	35	40
Швидкість деформації $E, \text{с}^{-1}$	250	480	710	940	1100

37. За експериментальними даними:

$P, \text{Н/м}^2$	10	15	20	25
швидкість деформації $\gamma \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	1,18	1,76	2,36	2,90

побудувати криву течії досліджуваної рідини і за нею визначити в'язкість рідини.

38. У тілі Максвелла, під дією навантаження розвивається миттєва пружна відносна деформація, яка дорівнює 400 %. Розрахувати початкове напруження в системі і проміжок часу, за який вона зменшилася в 100 разів. Модуль пружності дорівнює 500 Н/м^2 , коефіцієнт ньютонівської в'язкості – $50 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

39. Визначити графічно константи в рівнянні Марка-Куна-Хаувінка, якщо для розчину каучуку

$M, \text{а.о.м.}$	100,000	380,000
$[\eta], \text{м}^3/\text{кг}$	0,71	1,76

СПИСОК РЕКОМЕНДУЄМОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы). – М.: Химия, 1982.
2. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. – Под ред. Ю.Г.Фролова и А.С.Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216с.
4. Практикум по коллоидной химии / Под ред. И. С. Лаврова. – М.: Высшая школа, 1983.
5. Колоїдна хімія з основами фізичної хімії високомолекулярних сполук: Підручник / І.О. Усков, Б.Г. Єременко, С.С. Пелішенко, В.В. Нижник. – К.: Вища шк., 1995. – 142 с.
6. *Мороз А.С., Ковальова А.Г.* Фізична та колоїдна хімія: Навч. посібник. – Львів: Світ, 1994. – 280 с.
7. Методичні вказівки до виконання контрольних робіт з курсу «Колоїдна хімія» для бакалаврів технологічних спеціальностей заочної форми навчання / Укладачі: В.Н. Тіщенко, О.Ю. Калінков, О.М. Берегова, А.І. Костржицький. – Одеса: ОНАХТ, 2005. – 43 с.
8. Конспект лекцій з курсу “Колоїдна хімія” для бакалаврів технологічних спеціальностей заочної форми навчання. Частина 1 / Укладачі: В.М. Тіщенко, О.Ю. Калінков, О.М. Берегова (За ред. А.І. Костржицького). – Одеса: ОНАХТ, 2005. – 47 с.
9. Конспект лекцій з курсу “Колоїдна хімія” для бакалаврів технологічних спеціальностей заочної форми навчання. Частина 2 / Укладачі: В.М. Тіщенко, О.Ю. Калінков, О.М. Берегова (За ред. А.І. Костржицького). – Одеса: ОНАХТ, 2005. – 53.
10. Конспект лекцій з курсу “Колоїдна хімія” для студентів технологічних спеціальностей заочної форми навчання. Частина 3 / Укладачі: В.М. Тіщенко, О.Ю. Калінков, О.М. Берегова (За ред. А.І. Костржицького). – Одеса: ОНАХТ, 2005. – 39 с.

11. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу “Колоїдна хімія” для бакалаврів технологічних спеціальностей денної форми навчання / Укладачі: А.І. Костржицький, В.М. Тіщенко, О.М. Бразовська. – Одеса: ОНАХТ, 2003. – 30 с.
12. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу колоїдної хімії для бакалаврів технологічних спеціальностей денної і заочної форм навчання / Укладачі: В.М. Тіщенко, О.В. Бочарова, Р.А. Подолян – За ред. Костржицького А.І. – Одеса: ОНАХТ, 2004. – 14 с.

**Фізико-хімічні та колоїдно-хімічні
характеристики речовин**

Таблиця 1.

**Добутки розчинності важкорозчинних
у воді речовин**

Формула речовини	Іони, що утворюються	Добуток розчинності (P_D)
Ag_3AsO_3	$3Ag^+ + AsO_3^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-17}$
Ag_2CO_3	$2Ag^+ + CO_3^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$
$Ag_2C_2O_4$	$2Ag^+ + C_2O_4^{2-}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$
$AgCl$	$Ag^+ + Cl^-$	$1,78 \cdot 10^{-10}$
Ag_2CrO_4	$2Ag^+ + CrO_4^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$2Ag^+ + Cr_2O_7^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
AgI	$Ag^+ + I^-$	$8,3 \cdot 10^{-17}$
Ag_2S	$2Ag^+ + S^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-50}$
$AgSCN$	$Ag^+ + SCN^-$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$AgWO_4$	$Ag^+ + WO_4^{2-}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$
$Al(OH)_3$	$Al^{3+} + 3OH^-$	$1,0 \cdot 10^{-32}$
$AuCl_3$	$Au^{3+} + 3Cl^-$	$3,2 \cdot 10^{-25}$
$BaCrO_4$	$Ba^{2+} + CrO_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
$BaSO_4$	$Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$BiOCl$	$BiO^+ + Cl^-$	$7,0 \cdot 10^{-9}$
Bi_2S_3	$2Bi^{3+} + 3S^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-97}$
CdS	$Cd^{2+} + S^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-28}$
$CrPO_4$	$Cr^{3+} + PO_4^{3-}$	$2,4 \cdot 10^{-23}$
$Fe(OH)_3$	$Fe^{3+} + 3OH^-$	$6,3 \cdot 10^{-39}$
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-}$	$3,0 \cdot 10^{-41}$
FeS	$Fe^{2+} + S^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-18}$
HgS	$Hg^{2+} + S^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-52}$
$Sn(OH)_4$	$Sn^{4+} + 4OH^-$	$1,0 \cdot 10^{-57}$
$Mn_2[Fe(CN)_6]$	$2Mn^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$	$7,9 \cdot 10^{-13}$
$Mo(OH)_4$	$Mo^{4+} + 4OH^-$	$1,0 \cdot 10^{-50}$
$Na_3[AlF_6]$	$3Na^+ + [AlF_6]^{3-}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$
$Ni_2[Fe(CN)_6]$	$2Ni^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$
SrC_2O_4	$Sr^{2+} + C_2O_4^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$SrCrO_4$	$Sr^{2+} + CrO_4^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$Ti(OH)_4$	$Ti^{4+} + 4OH^-$	$8,0 \cdot 10^{-54}$

Поверхневий натяг простих речовин

Речовина	Символ	Середовище	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
Алюміній	Al	Повітря	700	840
Бром	Br	Повітря	13	44,1
Бром	Br	Повітря	20	41,5
Вісмут	Bi	Водень	300	388
Галій	Ga	Водень	30–40	735
Залізо	Fe	Водень	1267	936
Золото	Au	Водень	1120	1128
Кадмій	Cd	Водень	400	597
Калій	K	Двооксид вуглецю	62	411,5
Мідь	Cu	Водень	1140	1120
Натрій	Na	Водень	1200	1160
		Двооксид вуглецю	90	294
Ніобій	Nb	Водень	1131	1103
Олово	Sn	Водень	253	526
Платина	Pt	Розрідження	2000	1819
Ртуть	Hg	Пар	20	471,6
		Пар	200	431,2
Свинець	Pb	Водень	366	442
		Пар	300	399,5
Селен	Se	Повітря	217	92,5
Сірка	S	Повітря	141	58,3
Срібло	Ag	Повітря	970	800
		Водень	995	923
Сурма	Sb	Водень	640	350

**Поверхневий натяг ртуті
на межі з рідкими речовинами**

Рідка речовина	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
Вода	20	37,5
Анілін	20	341
Ацетон	20	390,1
Бензол	20	357
	25	364,3
Гексан	20	378
	25	379,9
Гептан	25	378,7
Кислота амінова	20	322
м-Ксилол	20	357
о-Ксилол	20	359
п-Ксилол	20	361
Масло оливкове	20	308,1
Нітробензол	20	350
	25	349,5
Октан	20	375
	25	376
Сірководень	20	339
Бутиловий спирт	25	372,8
Ізобутиловий спирт	20	343
Пропіловий спирт	20	368
	25	376,5
Етиловий спирт	20	364
	25	376,9
Толуол	20	359
	25	363,6
Чотирихлористий вуглець	20	362
Хлороформ	20	357
Етилідодид	20	306
Ефір етиловий	20	379

Таблиця 4.

**Поверхневий натяг води на межі
з повітрям при різних температурах**

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
-8	76,96	12	73,92	22	72,44
-5	76,40	13	73,78	23	72,28
0	75,62	14	73,64	24	72,12
5	74,90	15	73,48	25	71,96
6	74,76	16	73,34	26	71,80
7	74,62	17	73,20	27	71,64
8	74,48	18	73,05	28	71,47
9	74,34	19	72,89	29	71,31
10	74,20	20	72,75	30	71,15
11	74,07	21	72,60	31	70,35

**Поверхневий натяг води на межі
з органічними речовинами**

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
Анілін	30	5,7
Ацетофенон	30	12,1
Бензин	20	48
Бензол	30	33,1
Гексан	30	50,7
Гептан	25	50,8
N,N-диметиланілін	25	25,6
Капронова кислота	20	5,2
Олеїнова кислота	20	15,7
Лауринова кислота	60	10,5
Оливкове масло	20	18,2
Парафінове масло	25	52,5
Бавовняне масло	30	20,8
Евкалиптове масло	30	16,1
Нітробензол	30	23,9
n-Октан	25	50,2
Пропілбензол	25	40,0
Спирт бутиловий	25	1,8
Спирт ізобутиловий	27	1,9
Тетрамін	25	38,6
Толуол	25	35,7
Чотирихлористий вуглець	25	43,4
Ангідрид оцтовий	30	3,6
Фурфурол	30	5,1
Хлорбензол	25	37,9
Хлороформ	30	31,4
Циклогексан	20	51,0
Ефір діетиловий	30	11,1
Ефір оцтовоетиловий	25	6,8
Ефір оцтовоізобутиловий	25	14,5

В'язкість речовин при різних температурах

Речовина	В'язкість $\eta \cdot 10^3$, Па·с при температурі, °С:				
	0	10	20	50	100
1	2	3	4	5	6
Альдегід оцтовий	0,267	0,244	0,222	—	—
Анізол	1,78	1,51	1,32	1,04	—
Анілін	10,2	6,5	4,40	1,80	0,80
Ацетон	0,395	0,356	0,322	0,246	—
Бензол	0,91	0,76	0,65	0,436	0,261
Бромбензол	1,52	1,31	1,13	0,79	0,52
μ -бромтолуол	1,73	1,45	1,35	—	0,53
Гексан	0,397	0,355	0,320	0,241	—
Гептан	0,517	0,458	0,409	0,301	—
Гліцерин	12,00	3,950	1,499	—	—
Диетиланілін	—	2,85	2,18	1,20	—
Ізопрен	0,260	0,236	0,216	—	—
Ізопропілбромід	0,605	0,538	0,482	0,359	—
Ізопропілхлорид	0,402	0,358	0,322	—	—
Йодбензол	—	1,97	1,49	1,12	0,69
Валеріанова кислота	—	—	2,236	1,25	—
Ізомасляна кислота	1,89	—	1,32	—	—
Масляна кислота	2,284	—	1,538	—	0,545
Мурашина кислота	—	2,25	1,78	1,03	0,54
Пропіонова кислота	1,52	1,29	1,10	0,75	0,452
Саліцилова кислота	—	3,20	2,71	—	—
Оцтова кислота	—	—	1,22	0,74	0,46
m-Ксилол	0,80	0,70	0,61	0,443	0,289
Метилхлорид	—	0,202	—	0,140	0,089
Нітробензол	3,09	2,46	2,01	1,24	0,70
Октан	0,70	0,61	0,54	0,386	0,245
Пентан	0,283	0,254	0,229	—	—
Піридин	1,33	1,12	0,95	—	—
Сірковуглець	0,433	0,396	0,366	—	—
Бутиловий спирт	5,19	3,87	2,95	1,41	0,54
Ізобутиловий спирт	8,3	5,65	3,95	1,61	0,52
Метилловий спирт	0,817	0,68	0,584	0,396	—
Пропіловий спирт	3,85	2,89	2,20	—	—
Етиловий спирт	1,78	1,41	1,19	0,701	0,326

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6
Тіофен	0,87	0,75	0,66	0,468	—
Толуол	0,768	0,667	0,586	0,420	0,271
Чотирихлористий вуглець	1,35	1,13	0,97	0,65	0,387
Фенол	1,06	—	11,60	3,43	1,05
Хлорбензол	0,70	0,91	0,80	0,57	0,370
Хлороформ	—	0,63	0,57	0,426	—

Таблиця 7.

В'язкість та коефіцієнт дифузії газів і парів

Газ або пара	Формула	$\eta \cdot 10^7, \text{Па}\cdot\text{с}$	$D \cdot 10^4, \text{м}^2/\text{с}$
Повітря	—	181	—
Аргон	Ar	222	—
Бром	Br ₂	154	—
Двооксид вуглецю	CO ₂	143	0,139
Метан	CH ₄	109	0,196
Етан	C ₂ H ₆	92	—
Етилен	C ₂ H ₄	102	0,194
Бензол	C ₆ H ₆	74	0,751
Діетиловий ефір	(C ₂ H ₅) ₂ O	74	0,0775
Метиловий спирт	CH ₃ OH	—	0,1325
Етиловий спирт	C ₂ H ₅ OH	90	0,1016
Сірковуглець	CS ₂	96	0,0883
Водень	H ₂	88	0,0634
Вода (пара)	H ₂ O	97	0,198
Сірководень	H ₂ S	125	—
Азот	N ₂	175	0,172
Аміак	NH ₃	98	0,198
Кисень	O ₂	203	0,178

Коефіцієнти дифузії та радіуси міцел

Назва золю	r , м	$D \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{с}$
Берлінська лазур	11,4	0,176
Лужна голуба	7,5	0,318
Метил-голуба	4,8	0,420
Конго червоне	1,8	1,100
Конго – рубін	1,7	1,200
Метилова голуба	1,3	1,470
Аіранція	1,2	2,150
Нейтральрот	0,7	2,700
Метилвіолет	0,6	3,200
Сафранін	0,6	3,420
Ячний альбумін	–	0,590
Пепеїн	–	0,700
Інвертин	–	0,330
Декстрин	–	0,760
Рафіноза	–	3,550
Глюкоза	–	5,700

Таблиця 9.

**Залежність поверхневого натягу від будови молекул
карбонових кислот**

Назва кислоти	Структурна формула	$\sigma \cdot 10^{-3}$, Н/м	t , °С
Мурашина	H – COOH	37,48	16,8
Пропіонова	CH ₃ – CH ₂ – COOH	26,57	16,6
Ізовалеріанова	CH ₃ – CHCH ₃ – CH ₂ – COOH	25,64	17,0
Ізокапронова	CH ₃ – CHCH ₃ – CH ₂ – CH ₂ – COOH	25,97	17,0

Таблиця 10.

**Поверхневий натяг ртуті та води на межі
з рідинною та газовою фазами**

Фази	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м
Ртуть – вакуум	476,0
Ртуть – етанол	364,3
Ртуть – бензол	362,8
Ртуть – вода	374,8
Вода – пар	72,8
Вода – бензол	32,6
Вода – ізоаміловий спирт	4,42
Вода – ізобутиловий спирт	1,76

Таблиця 11.

Поверхневий натяг на межі двох рідких фаз

Фази	$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$				
	$t, ^\circ\text{C}$	σ_A	σ_B	σ_{AB}	
				Розрах.	Вимір.
Вода – бензол	19	63,2	28,8	34,4	34,4
Вода – ефір	18	28,1	17,5	10,6	10,6
Вода – анілін	26	46,4	42,2	4,2	4,3
Вода – хлороформ	18	59,8	26,4	33,4	33,3

Таблиця 12.

Змочування твердих тіл водою на межі з повітрям

Тверді речовини	θ , град
Кварц	0
Малахіт	17
Церит	33
Галеніт	47
Графіт цейлонський	55...60
Тальк	69
Сірка	78
Парафін	106

Адгезійний натяг рідини на межі
з твердими тілами, $\sigma \cdot 10^{-3}$, Н/м

Рідина	Ква- рцове скло	Свин- цеве скло	Вап- няно- на- трове скло	Пісок	Тре- пел	Ву- гілля	Сірка
1	2	3	4	5	6	7	8
Вода	25,92	76,16	—	76,7	—	—	—
Анілін	—	—	—	—	73,8	60,22	28,9
Бензол	45,43	41,66	—	44,1	51,2	81,03	58,3
Бромбензол	—	—	—	39,3	—	—	—
α -Бромнафталан	41,07	43,61	44,00	39,6	41,1	88,81	—
Бромформ	37,25	39,86	39,24	37,4	—	—	—
Бутилбензол	—	—	—	38,7	—	—	—
Гексан	29,90	34,22	—	25,9	—	—	—
Декалін	—	—	—	—	—	76,38	—
Йодбензол	38,22	38,70	39,10	37,2	—	—	—
Метилен йодистий	—	43,73	—	—	—	—	—
Нітробензол	57,25	53,50	—	57,7	61,4	79,58	—
Пропіленбензол	—	—	—	40,0	—	—	—
Сірковуглець	40,46	44,25	—	42,3	43,2	90,77	—
Аміловий спирт	73,13	71,0	—	—	77,5	58,77	—
Бензиловий спирт	—	—	—	—	—	85,73	—
Бутиловий спирт	—	—	—	—	—	—	24,7
Ізобутиловий спирт	—	—	—	—	—	80,7	56,6
Тетралін	46,54	—	—	—	—	76,7	—
Толуол	35,67	43,82	—	43,2	53,4	82,10	—
Вуглець чотирхло- ристий	—	—	—	36,3	39,5	86,38	47,0
Хлорбензол	39,77	—	—	40,2	—	—	—
α -хлорнафталін	—	40,05	40,20	39,0	—	—	—
Хлороформ	—	—	—	47,4	58,7	79,83	—
Етилбензол	43,32	—	—	41,2	—	—	—

Продовження табл. 13.

1	2	3	4	5	6	7	8
Етилен чотирибро- мистий	—	—	42,8	—	—	—	—
Оцтовоаміловий ефір	60,60	—	—	—	—	73,7	63,7
Оцтовобутиловий ефір	—	62,75	—	64,5	72,1	65,78	—
Оцтовопропіловий ефір	—	—	—	—	—	74,4	63,1
Оцтовоетиловий ефір	—	—	—	—	—	76,1	59,1

Питоме обертання оптично активних речовин

Речовина	$[\alpha]_D$	Речовина	$[\alpha]_D$
Розчинний картопляний крохмаль	+195,0°... +202°	Целюлоза у мідно-аміачному розчині	-20°
Амілоза	+148,8°...+198,8°	Танін у воді	+58,23°... +70,77°
Амілопектин	+221°	Танін у спирті	+18,43°
Амілодекстрин	+187,0°...+196°	Амілопектин	+183,3°... +220,9°
Еритро-декстрин	+196°	Ячний альбумін	-28,6°...-30,8°
Ахроо-декстрин I	+190°...+192°	Казеїн	-80°
Мальтодекстрин	+180°...+183°	Желатин	-202°...-303°
Триамілоза	+151,4°	Гемоглобін	+10,4°
Диамілоза	+136,3°	Зеїн	-28,0°

Значення рН для ізоелектричних точок деяких білків

Білки	$[H]_{\text{норм}}$	рН
Глобулін	$3,6 \cdot 10^{-6}$	5,4
Едестин	$1,4 \cdot 10^{-7}$	6,8
Гліадин	$6,0 \cdot 10^{-6}$	5,2
Казеїн	$2,4 \cdot 10^{-5}$	4,6
Глютен	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
Гемоглобулін	$1,8 \cdot 10^{-7}$	6,7
Серум-альбумін	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,7
Ячний альбумін	$1,57 \cdot 10^{-5}$	4,79
Желатин	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,7
Гліадин	–	5,76
Шовк	–	5,1
Шерсть	–	4,9
Фібрин	–	6,4

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

КОСТРЖИЦЬКИЙ Анатолій Ігоревич
КАЛІНКОВ Олександр Юрійович
ГІЩЕНКО Валентина Миколаївна
БЕРЕГОВА Ольга Михайлівна

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

Керівник видавничих проектів – *Б.А. Сладкевич*
Друкується в авторській редакції
Дизайн обкладинки – *Б.В. Борисов*

Підписано до друку 19.09.2007. Формат 60x84 1/16.
Друк офсетний. Гарнітура PetersburgС.
Умовн. друк. арк. 31.
Наклад 1000 прим.

Видавництво “Центр учбової літератури”
вул. Електриків, 23
м. Київ, 04176
тел./факс 425-01-34, тел. 451-65-95, 425-04-47, 425-20-63
8-800-501-68-00 (безкоштовно в межах України)
e-mail: office@uabook.com
сайт: WWW.CUL.COM.UA

Свідоцтво ДК №2458 від 30.03.2006

Віддруковано в ОП “Житомирська облдрукарня”
з готових діапозитивів замовника.
Зам. 264.