

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

В.І. Кабачний, Л.Д. Грицан,
Т.О. Томаровська, Л.К. Осіпенко

ЛЕКЦІЇ З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

Навчальний посібник для студентів
вищих фармацевтичних навчальних закладів

*За редакцією
професора В.І. Кабачного*

Харків
НФаУ
«Золоті сторінки»
2012

УДК 541.1(075.8)

ББК 24.5

К 12 *Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих
фармацевтичних навчальних закладів
(лист №1/11-3900 від 11.05.2010 р.)*

Рецензенти:

В.І. Лебідь, доктор хімічних наук, професор Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна;

Т.М. Святська, кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії Харківського національного педагогічного університету ім. Г.С. Сковороди;

Кафедра фізичної та колоїдної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (зав. кафедри — доктор фізико-математичних наук, професор *В.М. Кошкін*; професор кафедри — кандидат хімічних наук *Ю.І. Долженко*).

К 12

Кабачний В.І.

Лекції з фізичної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. фармацевт. навч. закл. / В.І. Кабачний, Л.Д. Грицан, Т.О. Томаровська, Л.К. Осіпенко ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : НФаУ : Золоті сторінки, 2012. — 280 с.

ISBN 978-966-615-419-7

ISBN 978-966-400-274-2

Курс лекцій з фізичної хімії викладений у відповідності з діючими програмами для вітчизняних і іноземних студентів фармацевтичних вищих навчальних закладів та фармацевтичних факультетів медичних вищих навчальних закладів III-IV рівнів акредитації. Посібник містить вступ і 19 лекцій з 4 розділів курсу фізичної хімії.

Для студентів всіх форм навчання та всіх спеціальностей фармацевтичного профілю. Посібник може бути корисним також викладачам, аспірантам й практичним працівникам, які бажають розширити свої знання з фізичної хімії.

УДК 541.1(075.8)

ББК 24.5

ISBN 978-966-615-419-7

ISBN 978-966-400-274-2

© В.І. Кабачний, Л.Д. Грицан, Т.О. Томаровська,
Л.К. Осіпенко, 2012

© Національний фармацевтичний університет, 2012

ЗМІСТ

<i>ПЕРЕДМОВА</i>	5
<i>ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ І СКОРОЧЕННЯ</i>	6
<i>ВСТУП</i>	8
<i>I. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ</i>	13
ЛЕКЦІЯ №1. Перший закон термодинаміки	14
ЛЕКЦІЯ №2. Термохімія	27
ЛЕКЦІЯ №3. II та III закони термодинаміки. Характеристичні функції. Термодинамічні потенціали. Критерії рівноваги і напрямку самочинних процесів	42
ЛЕКЦІЯ №4. Термодинаміка хімічної рівноваги	60
<i>II. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ І РОЗЧИНИ</i>	73
ЛЕКЦІЯ №1. Основний закон фазової рівноваги. Діаграми стану однокомпонентних систем. Рівняння Клаузіуса—Клапейрона	74
ЛЕКЦІЯ №2. Двокомпонентні системи. Діаграми стану двокомпонентних систем	83
ЛЕКЦІЯ №3. Основи термодинаміки розчинів. Загальна характеристика розчинів. Ідеальні та реальні розчини. Закон Рауля	95
ЛЕКЦІЯ №4. Колігативні властивості розбавлених розчинів	104
ЛЕКЦІЯ №5. Рівновага рідина—пара у бінарних системах. Закони Коновалова. Перегонка. Рівновага рідина—рідина у бінарних системах. Взаємна розчинність рідин	115
ЛЕКЦІЯ №6. Трикомпонентні системи. Розподіл речовини між двома рідкими фазами. Екстракція	127

<i>III. ЕЛЕКТРОХІМІЯ</i>	137
ЛЕКЦІЯ №1. Властивості розчинів електролітів. Електрична провідність розчинів електролітів ...	138
ЛЕКЦІЯ №2. Електродний потенціал. Класифікація електродів ...	159
ЛЕКЦІЯ №3. Електрохімічні кола (гальванічні елементи). Потенціометрія	173
ЛЕКЦІЯ №4. Нерівноважні електродні процеси.....	189
<i>IV. ХІМІЧНА КІНЕТИКА</i>	207
ЛЕКЦІЯ №1. Основні поняття та закономірності хімічної кінетики	208
ЛЕКЦІЯ №2. Основи кінетики складних гомогенних реакцій ...	231
ЛЕКЦІЯ №3. Залежність швидкості реакції від температури. Кінетичні теорії.....	239
ЛЕКЦІЯ №4. Ланцюгові реакції. Фотохімічні реакції. Гетерогенні реакції	253
ЛЕКЦІЯ №5. Каталіз	265

ПЕРЕДМОВА

Основу навчального посібника, який є доповненням до підручника з фізичної та колоїдної хімії, складає курс лекцій для студентів Національного фармацевтичного університету. Метою його видання було створення книги, яка дозволила б студентам засвоїти теоретичні основи фізичної хімії з більшою поглибленістю і науковою точністю. Це тим більше є своєчасним, оскільки впровадження у навчальний процес кредитно-модульної рейтингової системи передбачає скорочення кількості годин, що відводиться в навчальних планах на лекційні заняття з фізичної хімії і збільшення обсягу годин для організації самостійної роботи. Проте вказані обставини не знімають з лекторів зобов'язань достатньою мірою підготувати студентів до вивчення спеціальних дисциплін.

Посібник складається зі вступу і 19 лекцій з 4 розділів курсу фізичної хімії відповідно до діючих програм. Перед текстом кожної лекції надані план і список рекомендованої основної та додаткової літератури. У кожному розділі підкреслено значення фізичної хімії для фармації, медицини, технології парфумерно-косметичних засобів, біотехнології та ін. Термінологія і позначення фізико-хімічних величин наведені відповідно до номенклатурних правил ІЮПАК з хімії.

Автори вдячні рецензентам проф. Лебедю В.І., проф. Кошкіну В.М., проф. Долженко Ю.І. та доц. Святській Т.М. за корисні поради і зауваження, які сприяли поліпшенню посібника, а також співробітникам кафедри фізичної і колоїдної хімії НФаУ Мозговій О.О. та Серіковій О.В. за велику роботу з підготовки рукопису до видання.

Автори заздальгідь вдячні всім, хто висловить побажання щодо поліпшення навчального посібника.

ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ І СКОРОЧЕННЯ

A — абсолютна адсорбція	S — ентропія
a_i — активність i -тої частинки	T — температура шкали Кельвіна
C — теплоємність; C_p — теплоємність при $p = \text{const}$; C_V — теплоємність при $V = \text{const}$	t — час
D — коефіцієнт дифузії	t_i — число переносу
E_a — енергія активації	t^0 — температура шкали Цельсія
E — електрорушійна сила; напруженість електричного поля; енергія	U — внутрішня енергія; електрична напруга
F — число Фарадея; енергія Гельмгольца	u_+ — абсолютна рухливість катіонів
G — енергія Гіббса	u_- — абсолютна рухливість аніонів
g — поверхнева активність	V — об'єм
H — ентальпія	W — робота
I — іонна сила розчину; інтенсивність світлорозсіяння; сила струму	W' — корисна робота
K — константа рівноваги	x_i — молярна доля; адсорбція на 1 г
$K_{A/B}$ — коефіцієнт селективності	y_i — молярний коефіцієнт активності
k — константа швидкості реакції; константа Больцмана	z_i — заряд іона
M — молярна маса	Γ — гіббсова адсорбція (поверхневий надлишок), моль·м ⁻²
N_A — число Авогадро	Γ_∞ — гранична адсорбція
m — маса; моляльна концентрація, моль·кг ⁻¹	α — ступінь дисоціації; ступінь набухання
n — кількість речовини, моль; кінетичний порядок реакції	γ — молярний коефіцієнт активності
p — тиск	ε — діелектрична проникність
P — стеричний фактор	ξ — електрокінетичний (дзета-) потенціал
Q — кількість теплоти; кількість електрики	θ — крайовий кут
Q_p — тепловий ефект при $p = \text{const}$; Q_V — тепловий ефект при $V = \text{const}$	η — коефіцієнт корисної дії; в'язкість
R — газова стала	κ — питома електрична провідність

λ — молярна електрична провідність; довжина хвилі
 μ_i — хімічний потенціал
 ν — стехіометричний коефіцієнт; частинкова концентрація
 π — осмотичний тиск
 ρ — густина
 σ — поверхневий натяг
 τ — час
 φ — електродний потенціал
 φ_d — дифузійний потенціал
 ξ — хімічна змінна
БАР — біологічно активна речовина

ВМР — високомолекулярна речовина
ГЛБ — гідрофільно-ліпофільний баланс
ЕРС — електрорушійна сила
ІЕТ — ізоелектрична точка
ККМ — критична концентрація міцелоутворення
ПЕШ — подвійний електричний шар
ПАР — поверхнево-активна речовина

ВСТУП

Предмет фізичної хімії

Усі хімічні дисципліни вивчають хімічну форму руху матерії, яка зв'язана з рухом атомів, з розривом старих і виникненням нових хімічних зв'язків. Хімічні реакції можуть супроводжуватись фізичними явищами: виділенням або поглинанням теплоти, випромінюванням або поглинанням світла, електричними явищами, зміною агрегатного стану речовин. Фізичні явища можуть, у свою чергу, викликати хімічні реакції, наприклад, поглинання світла фотоплівкою призводить до хімічного процесу розкладання броміду срібла. Таким чином, між хімічними та фізичними явищами існує тісний зв'язок.

Фізична хімія вивчає взаємозв'язок хімічних і фізичних явищ, досліджує хімічні явища за допомогою теоретичних і експериментальних методів фізики.

Головне завдання фізичної хімії — це прогноз часового ходу хімічного процесу і кінцевого результату (стану рівноваги) за різних умов, тобто забезпечення найбільш швидкого й повного його проведення.

Основні етапи розвитку фізичної хімії

Засновником фізичної хімії є М.В. Ломоносов, який дав визначення фізичної хімії як науки і вперше в світі в 1752–1754 роках читав лекції з фізичної хімії студентам Академії наук (паралельно проводились практичні заняття та виконувалися дипломні роботи). Аналогічний практикум у Лібиха був запроваджений лише в 1825 році. М.В. Ломоносов виконав численні дослідження з фізичної хімії, відкрив закон збереження і перетворення енергії, закон збереження матерії, розробив кінетичну теорію теплоти, вивчав властивості газів

і розчинів. На жаль, дослідження М.В. Ломоносова були мало відомі і не змогли відіграти належної ролі в розвитку науки, можливо, саме тому впродовж цілого сторіччя фізична хімія не сформувалася в самостійну науку. Тільки наприкінці XVIII — початку XIX ст. у ряді країн були проведені важливі дослідження, що мали велике значення для розвитку фізичної хімії. Було відкрите явище адсорбції (Шеєле, Ловіц, 1785), проведені дослідження теплових ефектів реакцій (Лавуаз'є, Лаплас, 1779–1784), каталітичних процесів (Деві, Берцеліус, 1835), сформульовані закони електролізу (Фарадей, 1830). Російський вчений Гесс відкрив основний закон термохімії (1840). Для розвитку фізичної хімії у середині XIX сторіччя велику роль відіграло обґрунтування основних законів термодинаміки (Карно, Гельмгольц, Клаузіус, Томсон), законів хімічної рівноваги (Бекетов, Гульдберг та Вааге, Гіббс, Вант-Гофф).

Після М.В. Ломоносова викладання фізичної хімії було вперше відновлене М.М. Бекетовим, який з 1860 року почав читати курс фізичної хімії в Харківському університеті, а в 1864 році відкрив в цьому університеті фізико-хімічне відділення.

Для розвитку фізичної хімії виключне значення мали роботи Д.І. Менделєєва і, перш за все, відкриття періодичного закону (1869). На підставі його проводились вивчення будови атома, атомних спектрів, систематизація властивостей хімічних елементів і їх сполук. Д.І. Менделєєв створив гідратну теорію розчинів, увів універсальну газову сталу, встановив існування критичної температури (абсолютної температури кипіння рідини).

Наприкінці XIX сторіччя фізична хімія бурхливо розвивається та остаточно формується в самостійну дисципліну. Цьому сприяли видатні роботи Гіббса (термодинаміка хімічної рівноваги), Вант-Гоффа (фізична теорія розчинів), Арреніуса (теорія електролітичної дисоціації), Нернста (електрохімія). У 1887 році в Лейпцігському університеті була створена перша кафедра фізичної хімії на чолі з Оствальдом, на якій працювали Вант-Гофф, Арреніус, Нернст.

У XX сторіччі фізична хімія швидко розвивається завдяки розробці нових експериментальних методів, отриманню

глибокого вакууму, високого тиску та низьких температур, застосуванню електроніки, радіотехніки і автоматики. На початку ХХ сторіччя були розроблені ядерна модель атома (Резерфорд, 1911) та кількісна теорія атома водню (Бор, 1913), сформульована теплова теорема (Нернст, 1906). До великих досягнень ХХ сторіччя належать також теорія розчинів сильних електролітів (Дебай та Гюккель, 1923) та теорія ланцюгових реакцій (М.М. Семенов, 1934). Останніми роками інтенсивно розвиваються методи дослідження будови та властивостей молекул (електронний парамагнітний резонанс, ядерний магнітний резонанс, маспектрометрія та ін.).

Закони і методи фізичної хімії мають велике значення для багатьох галузей науки і техніки, наприклад, медицини, біології, фармації, геології, металургії, сільського господарства, харчової і текстильної промисловості та ін.

У наш час при проведенні наукових досліджень та на виробництві широко використовуються різні фізико-хімічні методи аналізу: кондуктометричний, потенціометричний, полярографічний, рефрактометричний та ін., які мають суттєві переваги перед звичайними хімічними методами: вони виконуються значно швидше і точніше, дають можливість зробити аналіз, не руйнуючи системи, тобто без додавання сторонніх реактивів. Крім того, їх легко автоматизувати. Ці методи аналізу мають велике значення і для фармації, оскільки з їх допомогою ведеться спостереження за перебігом різних стадій виробничого процесу тих або інших лікарських препаратів і здійснюється контроль якості готової продукції. Впровадженню фізико-хімічних методів дослідження у фармацію сприяли роботи таких вчених, як Я.А. Фіалков, М.О. Валяшко, І.С. Телетов, С.П. Міськіджьян, М.А. Ізмайлов, Ю.В. Шостенко, В.В. Александров, Ю.Я. Фіалков, О.М. Шкодин, Н.П. Дзюба, В.Д. Безуглий та ін.

Для фармацевтичної науки і виробництва важливе значення має вивчення таких процесів, як перегонка з водяною парою, фракційна перегонка, екстракція, адсорбція, оскільки вони застосовуються на різних стадіях отримання та очищення багатьох ліків, для виділення діючих речовин з сировини та для розділення рідких і твердих сумішей на складові частини у ході виробництва.

Величезна роль каталізу у фармації. У клітинах і тканинах живого організму перебігають численні біохімічні реакції, які каталізуються природними речовинами — ферментами, або ензимами. Особливістю ферментів є їх висока специфічність, яка полягає в тому, що кожен фермент каталізує тільки одну або декілька схожих реакцій. Зрозуміти механізм дії будь-якого ферменту можна тільки на основі встановлення його хімічної природи і знання загальних закономірностей каталізу. Нестача того або іншого ферменту в організмі людини повинна компенсуватися введенням відповідного лікарського препарату, оскільки, інакше, порушується нормальний перебіг даної каталітичної реакції, і людина захворює.

Методи фізико-хімічного дослідження

У фізичній хімії передусім застосовують експериментальний метод — дослідження залежності властивостей речовин від зовнішніх умов і експериментальне вивчення законів перебігу хімічних реакцій у часі і законів хімічної рівноваги.

Для розробки теорії фізичної хімії на основі осмислення експериментального матеріалу використовують три незалежних теоретичних методи дослідження: термодинамічний, статистичний і квантово-механічний.

Термодинамічний метод заснований на застосуванні двох загальних законів природи — закону збереження та перетворення енергії і закону розсіювання енергії. Термодинамічний метод дає точні співвідношення між енергією і властивостями системи, не вимагаючи при цьому будь-яких відомостей про будову молекул або механізм процесу.

Статистичний метод ґрунтується на застосуванні до систем, що складаються з великої кількості частинок і що знаходяться в хаотичному тепловому русі, законів математичної теорії ймовірності. Статистичний метод вимагає знання механізму досліджуваних процесів.

Квантово-механічний метод, який широко використовується на сучасному етапі розвитку фізичної хімії, побудований на уявленні про подвійну, корпускулярно-хвильову природу мікрочастинок. Він дає можливість розраховувати властивості

речовини, що складається з безлічі молекул, на підставі відомостей про властивості окремих молекул та ін. мікрочастинок. Цей метод має особливе значення для теорії хімічного зв'язку, розрахунків хімічної рівноваги і хімічної кінетики.

Розділи фізичної хімії

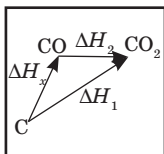
Хімічна термодинаміка. У цьому розділі на підставі законів термодинаміки вивчають взаємоперетворення різних видів енергії в хімічних та фізико-хімічних процесах, а також вплив зовнішніх умов на напрямок і межі перебігу самочинних процесів. Використання закономірностей, які випливають з теорії хімічної рівноваги, дозволяє, зокрема, збільшувати вихід при синтезі біологічно активних та лікарських речовин.

Фазові рівноваги. Це вчення про рівновагу в гетерогенних системах. Побудова фазових діаграм використовується у фармації для ідентифікації і визначення ступеня чистоти лікарських речовин, для підбору основ супозиторіїв, для вирішення питання про сумісність лікарських препаратів тощо.

Розчини. Метою теорії розчинів є пояснення та прогноз властивостей розчинів на підставі властивостей речовин, які їх складають. Для цього вивчають молекулярну структуру розчинів та різні їх властивості залежно від складу. Розчини відносяться до найбільш поширених лікарських форм. Тому вивчення розчинів важливо для технології їх приготування, зберігання, стандартизації і застосування рідких лікарських форм.

Електрохімія. Вивчає властивості розчинів електролітів, електричну провідність електролітів, хімічні джерела струму, електроліз. У фармацевтичному аналізі широко використовуються електрохімічні методи: кондуктометричний, потенціометричний, полярографічний, амперометричний.

Хімічна кінетика і каталіз. Цей розділ присвячений вивченню швидкості хімічних реакцій, її залежності від різних факторів, механізмів хімічних процесів, а також каталізу. Знання законів хімічної кінетики дозволяє управляти хімічним процесом, тобто проводити його щонайшвидше і найповніше у певному напрямі. Це стосується також інтенсифікації фармацевтичного виробництва.



Розділ I

ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

ЛЕКЦІЯ №1

Перший закон термодинаміки

ЛЕКЦІЯ №2

Термохімія

ЛЕКЦІЯ №3

II і III закони термодинаміки. Характеристичні функції. Термодинамічні потенціали. Критерії рівноваги і напрямку самочинних процесів

ЛЕКЦІЯ №4

Термодинаміка хімічної рівноваги

Тема лекції № 1:

ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

П л а н л е к ц і ї :

1. Предмет, метод та основні поняття хімічної термодинаміки.
2. Перший закон термодинаміки, його різні формулювання.
3. Застосування першого закону термодинаміки до різних процесів.

Л і т е р а т у р а :

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осипенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 11–18.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 12–24.

Додаткова:

1. Курс физической химии : в 2 т. Т. 1 / Под ред. Я.И. Герасимова. — 2-е изд., испр. — М. : Химия, 1973. — С. 23–55.
2. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; под ред. А.Г. Стромберга. — 4-е изд. — М. : Высш. шк., 2001. — С. 59–64.
3. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 11–15.
4. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.
5. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам : пер. с англ. / Р. Чанг ; под ред. проф. Ю.Ш. Машковского. — М. : Мир, 1980. — 660 с.

1. Предмет, метод та основні поняття хімічної термодинаміки

Термодинаміка вивчає закономірності взаємного перетворення одних видів енергії в інші.

На початку свого розвитку термодинаміка головним чином вивчала взаємні переходи теплоти в роботу, тому, перш за все, було встановлено збереження енергії під час переходу теплоти у механічну роботу і еквівалентність теплоти і роботи. Постійне еквівалентне співвідношення між теплою і роботою при їх взаємних переходах було встановлено у класичних дослідах Джоуля (1842–1867). У дослідженнях Джоуля–Роуланда (1880), Мікулеску (1892) та ін. використовувалися методи тертя в металах, удару, прямого перетворення роботи електричного струму в теплоту, розтягування твердих тіл та ін.

Еквівалентність теплоти Q і роботи W в циклічному процесі можна записати так:

$$\oint \delta W = J \oint \delta Q. \quad (1)$$

Знак \oint — позначає інтегрування за циклом, J — механічний еквівалент теплоти.

Наведене рівняння є виразом закону збереження енергії для окремого дуже важливого випадку перетворення роботи в теплоту.

У подальшому викладенні завжди передбачається, що робота і теплота виражені в одних одиницях і коефіцієнт $J = 1$. У СІ одиницею енергії (теплоти і роботи) є джоуль (Дж).

Термодинаміка спирається на три закони термодинаміки, які засновані на численних спостереженнях і є узагальненням багатотисячолітнього досвіду людства.

Перший закон термодинаміки є окремим випадком закону збереження енергії стосовно макроскопічних систем.

Другий закон термодинаміки є законом про напрямок процесу, що дає можливість передбачити, чи відбудеться за даних умов процес, у якому напрямку і до якої межі.

Третій закон термодинаміки — закон про абсолютне значення функції, яка називається ентропією. За його допомогою можна розраховувати константи хімічних рівноваг, не проводячи експерименту.

Кожний з цих законів має самостійну теоретичну і практичну цінність, але лише їх сумісне застосування дає достатньо повний опис різних процесів.

Простота і зручність застосування термодинаміки до хімії полягає в тому, що її положення не залежать від правильності та повноти наших знань про будову речовин і про механізм хімічних процесів. *Термодинамічний метод* вимагає знання початкового та кінцевого станів системи, а також тих зовнішніх умов, за яких відбувається процес. Завдяки цьому стало можливим встановити достовірні і непорушні закони перебігу хімічних реакцій набагато раніше, ніж став відомий їх механізм. Проте, такий формальний метод розгляду хімічних явищ обмежує загал проблем, які вона здатна вирішити. З розвитком теоретичної хімії, термодинаміка все більше доповнювалася даними про механізми хімічних процесів. Тільки за допомогою цих додаткових даних, що виходять за рамки класичної термодинаміки, були досягнуті значні успіхи у застосуванні термодинамічного методу до опису хімічних рівноваг. Без них застосування термодинамічних рівнянь не могло бути доведене до конкретних для кожного випадку числових рішень.

Отже, застосування термодинаміки до хімічних процесів і фазових переходів складає предмет *хімічної термодинаміки* — одного з найбільш важливих методів фізико-хімічного дослідження. Відомий фізикохімік Г. Льюїс писав, що повністю використовувати хімічні науки можна лише при неухильному застосуванні термодинамічного методу.

Застосування хімічної термодинаміки до біофізико-хімічних процесів має виняткове значення та дозволяє вирішити такі питання, як, наприклад, складання енергетичного балансу хімічних та біохімічних процесів, визначення умов рівноваги, здійсненність реакцій тощо.

Обмеженість термодинамічного методу полягає у тому, що він не дозволяє робити будь-які висновки про внутрішню будову речовини і механізми перебігу процесів.

Об'єктом дослідження при застосуванні термодинамічного методу є *тіло* або *група тіл*, які фактично або умовно ізолюються від матеріального світу у *термодинамічну систему*. Система має певні межі, що відокремлюють її від зовнішнього світу (*навколишнього середовища*). Систему можна також визначити як сукупність взаємодіючих тіл, між якими можливий обмін речовиною або енергією.

Система, яка не обмінюється з навколишнім середовищем речовиною і енергією (у формі теплоти або роботи), називається *ізолюваною* (замкнутою).

Система, яка обмінюється речовиною і енергією з навколишнім середовищем, називається *відкритою*. Наприклад, до таких систем відносять всі живі організми.

Систему називають *закритою*, якщо вона може обмінюватися з навколишнім середовищем енергією і не може обмінюватися речовиною. Як приклад можна навести запаяну ампулу з лікарською речовиною, яку почергово поміщають у середовище з нижчою та вищою температурою.

Термодинаміка вивчає взаємний зв'язок таких вимірних властивостей матеріальної системи в цілому та її макроскопічних частин (фаз), як температура, тиск, маса, густина та ін. Ці властивості можна розділити на дві групи:

– *екстенсивні* — залежні від розмірів (маси) системи (це загальний об'єм, ентропія, теплоємність);

– *інтенсивні* — не залежні від маси системи і такі, що мають однакові значення у всіх точках системи, якщо вона знаходиться у стані рівноваги. Такі властивості як тиск p , температура T , молярний об'єм V та ін. — особливо важливі для термодинамічного опису систем.

Термодинамічний стан системи однозначно визначається сукупністю властивостей — так званих *термодинамічних параметрів* — об'єм, тиск, температура та ін. Вони визначаються дослідним шляхом і кількісно виражаються

деякими числовими значеннями. У істинних розчинах, наприклад, до основних параметрів відноситься концентрація. Решта термодинамічних властивостей є функціями від основних. Параметри системи зв'язані між собою співвідношенням, яке називається *рівнянням стану системи*:

$$f(p, V, T) = 0. \quad (2)$$

Для ідеального газу, наприклад, рівняння стану може бути записане у вигляді:

$$pV = nRT \quad (3)$$

(рівняння Менделєєва–Клапейрона).

Термодинамічний процес — перехід системи з одного стану в інший.

Якщо система проходить лише через рівноважні стани, говорять про *оборотний* процес.

Перехід системи з одного стану в інший, що відрізняється від оборотного, називають *необоротним*.

Оборотні і необоротні процеси, що перебігають при сталій температурі, називаються *ізотермічними*, при сталому тиску — *ізобаричними*, при сталому об'ємі — *ізохоричними*.

Процес, протягом якого система змінювала свої властивості та в кінці якого повернулася до початкового стану, називається *круговим* (циклічним) процесом, або *циклом*.

Найважливішою характеристикою будь-якої термодинамічної системи є її енергія. Термодинамічну систему слід розглядати як сукупність будь-якої кількості різних частинок (агрегатів молекул, молекул, атомів, електронів тощо). Вони рухаються а, отже, якщо їх маси спокою не дорівнюють нулю, вони володіють певною кількістю кінетичної енергії. Крім того, ці частинки характеризуються деяким запасом потенціальної енергії. Таким чином, всяка термодинамічна система має певний запас *внутрішньої енергії* (U), який обумовлений як рухом молекул, атомів, іонів і електронів, створюючих цю систему, так і їх взаємодією між собою. Кінетична енергія руху самої системи в цілому, а також енергія її взаємодії із зовнішніми силовими полями до поняття «внутрішня енергія» у хімічній термодинаміці не входить.

Величина внутрішньої енергії залежить від маси, природи і стану системи, тобто від значень основних її параметрів. Оскільки внутрішня енергія залежить від кількості речовини, то її відносять до 1 моль речовини.

Абсолютне значення U для даної системи не може бути виміряне, оскільки не можна перевести систему у стан з $U = 0$, можна лише оцінити зміну внутрішньої енергії під час переходу системи з деякого стану 1 у стан 2 (рис. 1).

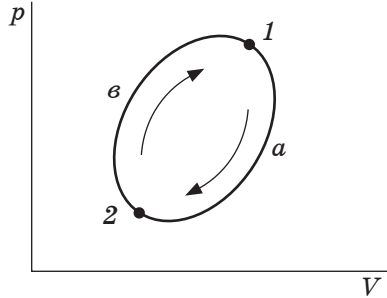


Рис. 1. Схема кругового процесу

Якщо в початковому стані 1 внутрішня енергія була U_1 , а у кінцевому стані 2 вона стала U_2 , то зміна внутрішньої енергії становить $\Delta U = U_2 - U_1$. Припустимо, що перехід ізольованої системи із стану 1 у стан 2 пов'язаний зі зміною внутрішньої енергії $\Delta U'$ (шлях «а»), а при зворотному переході із стану 2 у стан 1 іншим шляхом «б» зміна внутрішньої енергії дорівнюватиме U'' . Тобто, якщо $\Delta U' \neq \Delta U''$, то ми одержуємо виграв в енергії або втрачаємо енергію. Але це суперечить закону збереження і перетворення енергії. Таким чином, зміна внутрішньої енергії ізольованої системи, яка не вступає в обмін енергією з навколишнім середовищем, при будь-якому процесі залежить не від шляху перебігу цього процесу, а лише від його початкового та кінцевого стану:

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 .$$

У круговому процесі:

$$\int_1^2 dU + \int_2^1 dU = 0$$

або

$$\oint dU = 0 .$$

З цього випливає, що кожному стану системи відповідає певний запас внутрішньої енергії, незалежно від того, яким чином цього стану було досягнуто. Тобто, внутрішня енергія є однозначна, скінченна та безперервна функція стану системи $U = f(p, V, T)$.

Це означає, що:

1. У кожному певному стані системи ця функція має певне значення.

2. Нескінченно мала зміна цієї функції має всі математичні властивості повного диференціала.

3. Зміна цієї функції при переході з одного стану в інший не залежить від проміжних станів і дорівнює різниці її значень у кінцевому та початковому станах.

4. Інтеграл від диференціала такої функції, узятий за будь-яким замкнутим контуром, дорівнює нулю.

2. Перший закон термодинаміки, його різні формулювання

Сенс першого закону термодинаміки впливає з узагальнення багаторічного досвіду, накопиченого людством.

Історично склалося декілька формулювань I закону термодинаміки, які розглядають об'єктивно існуючий закон з різних сторін.

1. Перший закон термодинаміки можна розглядати як окремий випадок закону збереження енергії під час перетворень одних форм енергії в інші:

енергія не створюється з нічого і не може перетворитися на ніщо, якщо протягом процесу зникає енергія певного виду, то натомість з'являється інший вид енергії.

Закон збереження енергії у найзагальнішому вигляді був вперше сформульований М.В. Ломоносовим (1748) у листі до Ейлера: «Все перемены, в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько же присовокупится к другому. Так, ежели, где убудет несколько материи, то умножится в другом месте».

Оскільки різні види енергії здатні до взаємних перетворень в еквівалентних кількостях, то звідси випливає одне з формулювань Джоуля: «У будь-якій ізольованій системі загальний запас енергії зберігається сталим».

Із вказаних формулювань випливає неможливість створення такого механізму, який дозволив би одержати роботу, не витрачаючи на це відповідної кількості енергії.

На світанку розвитку техніки виникли перші машини, які мали один загальний «недолік»: всі вони працювали лише після витрати будь-якої енергії. Тому виникла думка: а чи не можна створити таку машину, яка давала б корисну роботу, не вимагаючи витрати енергії? Таку машину прийнято називати *вічним двигуном (Perpetuum mobile) першого роду*. Багато вчених все своє життя намагалися побудувати вічний двигун. Неможливість створення вічного двигуна і є сутністю першого закону термодинаміки, який можна сформулювати так: *вічний двигун першого роду неможливий*. Це випливає з того, що після ізолювання його від навколишнього середовища, ми спостерігали б накопичення енергії в ізольованій частині без притоку енергії ззовні, що суперечило б закону збереження енергії.

Розглянемо математичні вирази першого закону термодинаміки.

Із закону збереження енергії випливає співвідношення:

$$Q = \Delta U + W. \quad (4)$$

Тобто *теплота, що поглинається системою, витрачається на збільшення її внутрішньої енергії та на виконання роботи*.

Для нескінченно малої енергетичної зміни стану системи I закон термодинаміки записують у диференціальній формі:

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (5)$$

У рівнянні I закону термодинаміки в диференціальній формі лише нескінченно мала зміна внутрішньої енергії dU має властивість повного диференціала. Теплота і робота в загальному випадку є функціями процесу, їх нескінченно малі зміни (δQ і δW) залежать від шляху переходу системи з одного стану в інший.

Співвідношення (4) і (5) представляють найбільш зручні для фізичної хімії математичні вирази першого закону термодинаміки. Величина W є сумою робіт, що виконуються системою проти всіх сил (зовнішній тиск, електромагнітне поле тощо), тому можна записати

$$\delta W = pdV + \delta W', \quad (6)$$

де p — зовнішній тиск, dV — зміна об'єму в даному процесі, pdV — робота системи проти сил зовнішнього тиску, $\delta W'$ — робота, що виконана системою проти всіх сил, за винятком сил зовнішнього тиску (корисна робота).

У більшості термодинамічних розрахунків враховують лише роботу проти сил зовнішнього тиску на систему і тому рівняння (5) набуває вигляду:

$$\delta Q = dU + pdV \quad (7)$$

або в інтегральній формі:

$$Q = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} pdV. \quad (8)$$

Отже, рівняння (7) і (8) є математичними виразами I закону термодинаміки, у випадку, коли $\delta W' = 0$.

У термодинаміці розглядають, головним чином, роботу, яка зумовлена подоланням сили зовнішнього тиску. Припустимо, що в циліндрі під поршнем (рис. 2) знаходиться ідеальний газ. Внаслідок нагрівання газ розширюється і переміщує поршень на нескінченно малу відстань dh . При цьому газ здійснює нескінченно малу кількість роботи (елементарна робота):

$$dW = Fdh,$$

де F — сила, необхідна для подолання тиску поршня. Враховуючи, що:

$$F = pS, \quad (9)$$

де S — площа поршня, одержимо:

$$dW = pS \cdot dh = pdV, \quad (10)$$

де dV — нескінченно малий приріст об'єму газу.

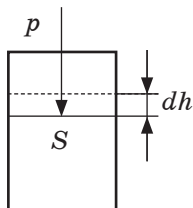


Рис. 2. Схема до розрахунку роботи розширення ідеального газу

Тоді для скінченного процесу

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (11)$$

У термодинаміці прийнято вважати роботу позитивною, якщо вона виконується системою ($dW > 0$).

Зупинимося на тих процесах, які найбільш часто зустрічаються в термодинаміці.

1. Ізобарний процес

Якщо зміна стану системи відбувається при постійному значенні тиску $p = \text{const}$, то такий термодинамічний процес називається *ізобарним*. Параметри, що змінюються при цьому, об'єм і температура, пов'язані між собою рівнянням, яке одержало назву закону Гей-Люссака:

$$\frac{V}{T} = \text{const}. \quad (12)$$

Об'єм даної маси при сталому тиску прямо пропорційний абсолютній температурі.

Графічно в координатах p - V ця залежність є прямою, яка паралельна осі абсцис (рис. 3), і називається *ізобарою*.

Робота при ізобарному процесі

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = p\Delta V \quad (13)$$

Для ідеального газу

$$W = p\Delta V = nR\Delta T, \quad (14)$$

де ΔT — зміна температури при ізобарному розширенні газу, n — число моль ідеального газу, R — універсальна газова стала.

Якщо $n = 1$ і $\Delta T = 1$, то $W = R$.

2. Ізохорний процес

Термодинамічний процес, що відбувається при сталому об'ємі

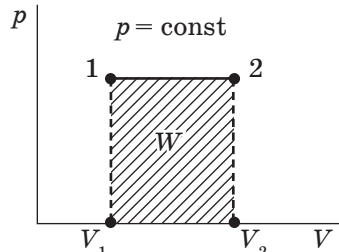


Рис. 3. Графічне зображення ізобари

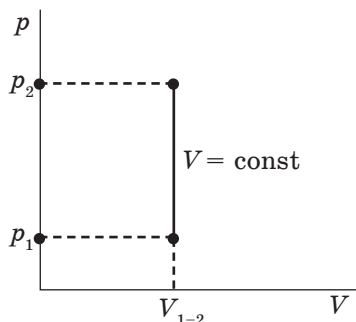


Рис. 4. Графічне зображення ізохори

і називається *ізохорою*.

Робота в ізохорному процесі

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0. \quad (16)$$

3. Ізотермічний процес

Термодинамічний процес, який відбувається при сталій температурі $T = \text{const}$, називається *ізотермічним* процесом. Параметри, що змінюються, тиск і об'єм зв'язані рівнянням, експериментально одержаним Р. Бойлем та Є. Маріоттом:

$$pV = \text{const}. \quad (17)$$

При сталій температурі об'єм даної маси газу обернено пропорційний тиску.

Залежність об'єму і тиску при сталій температурі в координатах $p-V$ є рівносторонньою гіперболою, асимптоти якої співпадають з осями координат і носять назву *ізотерми* (рис. 5).

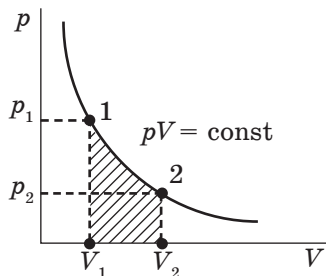


Рис. 5. Графічне зображення ізотерми

З рівняння стану ідеального газу

$$pV = nRT$$

впливає, що

$$p = \frac{nRT}{V},$$

тоді

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (18)$$

Згідно з законом Бойля–Маріотта

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

маємо

$$W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (19)$$

3. Застосування першого закону термодинаміки до різних процесів

1. *Ізобарний процес*, який відбувається при $p = \text{const}$.
Для нього справедливі вирази:

$$\delta Q_p = dU + p dV, \text{ (диф. ф.)} \quad (20)$$

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V. \text{ (інтегр. ф.)} \quad (21)$$

Рівняння (21) можна перетворити:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (22)$$

Позначимо

$$H \equiv U + pV,$$

де H є функцією стану системи, яка була названа *ентальпією*.

Тоді можна записати вираз (22) таким чином:

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1. \quad (23)$$

Тобто *вся теплота, яка була поглинута у процесі, витрачається на збільшення ентальпії системи.*

Рівняння (23) є математичним виразом І закону термодинаміки для ізобарного процесу в інтегральній формі.

2. *Ізохорний процес* ($V = \text{const}$). Враховуючи те, що $dV = 0$ і $W = 0$

$$\delta Q_V = dU,$$

і

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (24)$$

Вся поглинута системою теплота йде на збільшення внутрішньої енергії системи.

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

Для ідеального газу внутрішня енергія системи не змінюватиметься

$$\begin{array}{l} \text{тоді} \end{array} \quad \begin{array}{l} U = \text{const} \\ \delta Q_T = \delta W \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{і} \\ \text{і} \end{array} \quad \begin{array}{l} \Delta U = 0, \\ Q_T = W. \end{array} \quad (25)$$

Тобто вся поглинута системою теплота витрачається на виконання роботи.

4. *Адіабатичний процес* перебігає за умов відсутності теплообміну з навколишнім середовищем ($\delta Q = 0$ і $Q = 0$). Тоді:

$$-dU = \delta W, \quad (26)$$

$$-\Delta U = W. \quad (27)$$

При відсутності теплообміну системи з навколишнім середовищем робота розширення здійснюється системою лише за рахунок зменшення її внутрішньої енергії.

Оскільки для 1 моль речовини:

$$dU = C_V dT,$$

то

$$\delta W = -C_V dT \quad (28)$$

і

$$W = C_V (T_1 - T_2). \quad (29)$$

5. *Цикл*.

Якщо після ряду перетворень система повертається до вихідного стану, то процес називається циклом. Для такого процесу $\Delta U = 0$ і $Q = W$, або в диференціальній формі $\delta Q = \delta W$.

Тобто *теплота цілком витрачається на виконання роботи, або, навпаки, вся виділена теплота виникає за рахунок роботи, яка була здійснена над системою.*

Тема лекції № 2:

ТЕРМОХІМІЯ

План лекції:

1. Основні поняття і визначення.
2. Закон Гесса. Обчислення теплових ефектів різних процесів на підставі закону Гесса і висновків з нього.
3. Залежність теплових ефектів процесів від температури. Рівняння Кірхгофа, їх практичне застосування.

Література:

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 19–30.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 24–34.

Додаткова:

1. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; под ред. А.Г. Стромберга. — 4-е изд. — М. : Высш. шк., 2001. — С. 15–22.
2. Киреев В.А. Курс физической химии / В.А. Киреев. — М. : Химия, 1975. — С. 187–199.
3. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. закл. освіти / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2001. — 208 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин. — 9-е изд. / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. — Л. : Химия, 1998. — 232 с.

5. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — С. 8–20.

6. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 15–22.

7. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.

1. Основні поняття і визначення

Термохімія є розділом хімічної термодинаміки, який вивчає теплові ефекти різних процесів, зокрема хімічних реакцій, фазових переходів тощо.

Тепловим ефектом процесу називають кількість теплоти, що виділилася або була поглинута при його перебігу за умови, що в системі не здійснюються ніякі види роботи, окрім роботи проти сил зовнішнього тиску, а продукти реакції мають однакову температуру з вихідними речовинами.

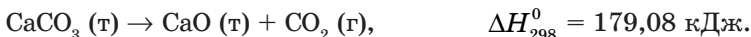
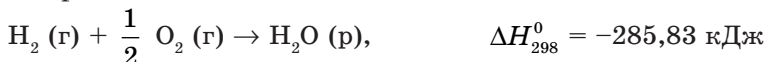
Умова ізотермічності необхідна для того, щоб виключити втрату або придбання теплоти системою при нагріванні або охолодженні.

Теплові ефекти, віднесені до 1 моль речовини за стандартних умов, тобто при заданій температурі і тиску 101,325 кПа, називаються *стандартними*.

У термодинаміці прийнято тепловий ефект ендотермічних процесів вважати позитивним, а екзотермічних — негативним.

Стехіометричне рівняння реакції, в якому наведене чисельне значення теплового ефекту і біля формул вказаний агрегатний стан відповідної речовини, називається *термохімічним*.

Наприклад:



Оскільки тепловий ефект процесу залежить від температури, при якій він перебігає, то цю температуру (за шкалою Кельвіна) позначають підстрочним індексом при символі, що позначає тепловий ефект.

Теплові ефекти хімічних і фізико-хімічних процесів завжди визначають за умов сталості не лише температури, але ще одного з параметрів системи (p або V). Якщо тепловий ефект був визначений за умови $p = \text{const}$, то його називають *ізобарним тепловим ефектом* і позначають Q_p (ΔH), а якщо при $V = \text{const}$ — *ізохорним тепловим ефектом* Q_V (ΔU).

Згідно з першим законом термодинаміки:

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V, \quad (1)$$

$$Q_V = \Delta U \quad (2)$$

і тоді

$$Q_p - Q_V = p\Delta V. \quad (3)$$

Якщо в процесі беруть участь речовини, що знаходяться в газоподібному стані і поведуть себе як ідеальні гази, то, вважаючи, що кількість молів вихідних газоподібних речовин дорівнює n_1 , а газоподібних продуктів реакції — n_2 , можна записати:

$$pV_1 = n_1RT \quad \text{і} \quad pV_2 = n_2RT$$

або

$$p\Delta V = p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT = \Delta nRT. \quad (4)$$

Враховуючи рівняння (3), одержуємо:

$$Q_p - Q_V = \Delta nRT \quad (5)$$

або

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT. \quad (6)$$

Якщо $\Delta n = 0$, то $Q_p = Q_V$.

Якщо $\Delta n > 0$, то $Q_p > Q_V$.

Якщо $\Delta n < 0$, то $Q_p < Q_V$.

Для процесів, в яких беруть участь речовини тільки у конденсованому агрегатному стані, зміною об'єму можна знехтувати і $Q_p = Q_V$.

2. Закон Гесса. Обчислення теплових ефектів різних процесів на підставі закону Гесса і висновків з нього

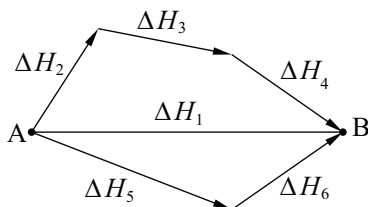
З рівнянь (1) і (2) випливає, що тепловий ефект процесу за вказаних умов не залежить від шляху, за яким він відбувається, оскільки визначається відповідною зміною функцій стану U або H , тобто набуває властивостей функції стану.

Тепловий ефект реакції не залежить від проміжних стадій, а визначається лише початковим і кінцевим станом системи при V або $p = \text{const}$.

Російський вчений Г.І. Гесс, узагальнивши експериментальні дані, сформулював це положення, яке одержало назву закону Гесса (1836–1840).

Закон Гесса — основний закон термохімії — є безпосереднім висновком першого закону термодинаміки і його можна розглядати як ще одне його формулювання (для ізобарних та ізохорних процесів).

Перехід системи при $p = \text{const}$ із стану А в стан В різними шляхами можна представити так схемою:



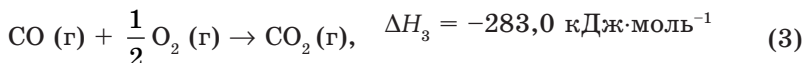
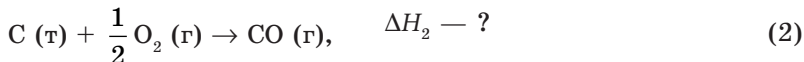
Тоді згідно із законом Гесса можна записати:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6. \quad (7)$$

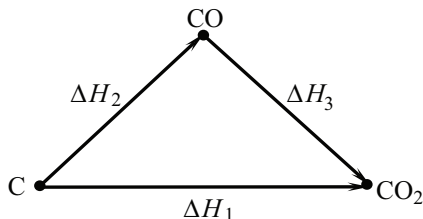
Практичне значення закону Гесса полягає в тому, що на його підставі можна розрахувати теплові ефекти різних процесів, експериментальне визначення яких за будь-яких причин ускладнене.

Розглянемо конкретні приклади.

Приклад 1. Процес окиснення вуглецю можна представити так рівняннями:



Або у вигляді схеми:



Експериментально легко виміряти ΔH_1 і ΔH_3 . Величину ΔH_2 з достатньою точністю визначити неможливо, оскільки реакція окиснення вуглецю до CO супроводжується завжди частковим окисненням і до CO_2 . Закон Гесса дає можливість розрахувати цей тепловий ефект:

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

$$\Delta H_2 = -393,51 - (-283,0) = -110,51 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Наведений приклад є ілюстрацією важливого правила для обчислення теплових ефектів безпосередньо на підставі закону Гесса:

з термохімічними рівняннями можна виконувати такі ж алгебраїчні дії, як із звичайними алгебраїчними рівняннями.

Закон Гесса дозволяє розраховувати теплові ефекти різних реакцій і фізико-хімічних процесів з порівняно невеликої

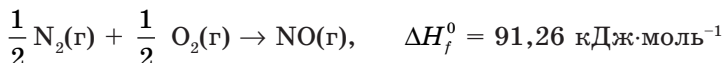
кількості вихідних даних, якими, зокрема, є *теплоти утворення* і *теплоти згоряння*.

Розрахунки теплових ефектів процесів за теплотами утворення сполук. Перший висновок із закону Гесса

Стандартна теплота (зміна ентальпії) утворення ΔH_f^0 — це тепловий ефект процесу утворення 1 моль сполуки з простих речовин за умови, що всі складові частини системи перебувають у стандартному стані.

Під стандартним станом розуміють (якщо інше не вказане) температуру 298 К і тиск 101325 Па всіх учасників реакції, а також той їх агрегатний стан, в якому вони зазвичай знаходяться за вказаних вище умов.

Наприклад:



Теплоти утворення простих речовин, що знаходяться у стандартному стані, прийняті рівними нулю.

Стандартні теплоти утворення були визначені для великої кількості речовин і зазвичай приводяться в довідниках. У табл. 1 наведені ΔH_f^0 для деяких речовин.

Таблиця 1

Стандартні теплоти утворення деяких речовин

Речовина	ΔH_f^0 кДж·моль ⁻¹
1	2
H ₃ CCHNH ₂ COOH (т) L-аланін	-563,54
H ₃ CCHNH ₂ COOH (т) DL-аланін	-566,01
(CH ₃) ₂ CO (р) ацетон	-248,11
C ₆ H ₆ (р) бензол	49,03
СНОН (СН ₂ ОН) ₂ (р) гліцерин	-668,60
C ₆ H ₁₂ O ₆ (т) α-D-глюкоза	-1274,45

Закінчення табл. 1

1	2
$C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$ (т) лимонна кислота	-1543,90
H_2CNH_2COOH (т) гліцин	-530,30
$C_{12}H_{11}O_{22}$ (т) сахароза	-2222,12
NH_3 (г) аміак	-45,94
H_2O (г) вода	-241,81
H_2O (р) вода	-285,83

Розрахунок теплового ефекту процесу на підставі стандартних теплот утворення стає зрозумілим зі схеми:



Як видно зі схеми, продукти реакції можна одержати двома шляхами:

- 1) безпосередньо з простих речовин ($\sum v_i \Delta H_{f(\text{прод})}^0$);
- 2) спочатку з простих речовин одержати вихідні речовини ($\sum v_i \Delta H_{f(\text{вих})}^0$), а з останніх — продукти реакції (ΔH_x^0).

Тоді згідно із законом Гесса:

$$\sum v_i \Delta H_{f(\text{прод})}^0 = \sum v_i \Delta H_{f(\text{вих})}^0 + \Delta H_x^0$$

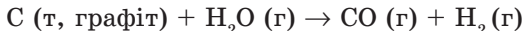
і

$$\Delta H_x^0 = \sum v_i \Delta H_{f(\text{прод})}^0 - \sum v_i \Delta H_{f(\text{вих})}^0, \quad (8)$$

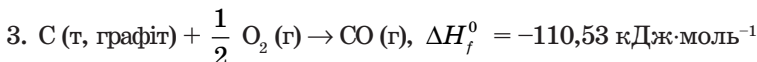
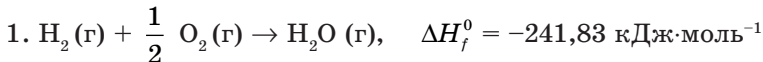
отже,

тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами теплот утворення продуктів реакції і теплот утворення вихідних речовин, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти.

Приклад 2. Розрахуємо тепловий ефект ΔH_x^0 при 298К для реакції графіту з водою:



Для речовин, що беруть участь в реакції, знаходимо значення теплот утворення у таблицях термодинамічних величин:



Таким чином, для даної реакції тепловий ефект складе:

$$\Delta H_x^0 = (\Delta H_{f,3}^0 + \Delta H_{f,4}^0) - (\Delta H_{f,1}^0 + \Delta H_{f,2}^0),$$

$$\Delta H_x^0 = -110,53 - (-241,83) = 131,30 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Велике значення має знаходження таким шляхом теплових ефектів реакцій за участю органічних сполук, які майже ніколи не перебігають однозначно і до кінця.

Розрахунки теплових ефектів процесів за теплотами згоряння сполук. Другий висновок із закону Гесса

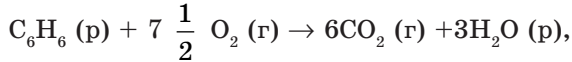
Для розрахунку теплових ефектів реакцій, в яких беруть участь органічні речовини, часто використовують *теплоти згоряння*, що пояснюється двома причинами. *По-перше*, горіння в кисні (окиснення) є загальною реакцією для всіх органічних речовин, яка перебігає при дотриманні певних умов до кінця, тобто повністю і однозначно. *По-друге*, техніка спалювання органічних речовин у калориметричній бомбі при постійному об'ємі досягла високої досконалості і дозволяє визначати теплоти згоряння з точністю до $\pm 0,02 \%$.

Теплотою (змінною ентальпії) згоряння називається тепловий ефект реакції окиснення 1 моль речовини в атмосфері чистого кисню до відповідних продуктів за стандартних умов.

Стандартну зміну ентальпії згоряння позначають ΔH_c^0 . Продуктами згоряння за цих умов є CO_2 (г), H_2O (р), SO_2 (г),

N_2 (г) тощо. Стандартні теплоти згоряння простих оксидів у стійких станах умовно прийняті за нуль.

Наприклад,



$$\Delta H_c^0 = -3267,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

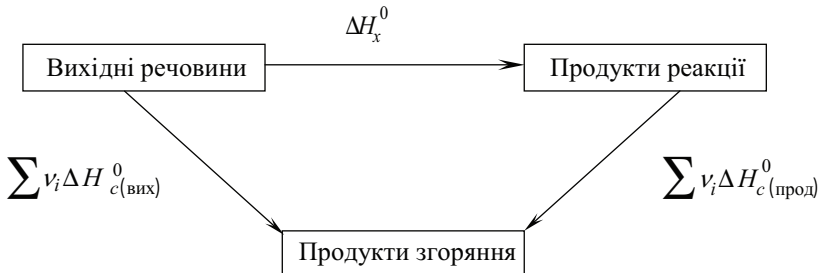
Значення стандартних змін ентальпії згоряння наведені у довідниках і додатках до посібників. У табл. 2 наведені стандартні теплоти згоряння ΔH_c^0 деяких речовин.

Таблиця 2

Стандартні теплоти згоряння деяких речовин

Речовина	Продукти згоряння	$-\Delta H_c^0$, кДж·моль ⁻¹
NH_3 (г) аміак	NO та H_2O	292,71
NH_3 (г) аміак	N_2 та H_2O	382,57
C_2H_5OH (р) етиловий спирт	CO_2 та H_2O	1366,91
HCOOH (р) мурашина кислота	- // -	263,91
CH_3COOH (р) оцтова кислота	- // -	875,04
C_6H_5COOH (т) бензойна кислота	- // -	252,04
$CHCl_3$ (р) хлороформ	- // -, Cl_2	373,46
$C_6H_{12}O_6$ (т) глюкоза	- // -	2821,90
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (т) сахароза	- // -	5645,49
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (т) лактоза	- // -	5651,35

Розглянемо наступну схему:



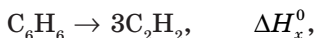
За законом Гесса теплота даної реакції ΔH_c^0 дорівнює:

$$\Delta H_x^0 = \sum_i \nu_i \left(\Delta H_{c(\text{вих})}^0 \right) - \sum_i \nu_i \left(\Delta H_{c(\text{прод})}^0 \right). \quad (9)$$

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот згоряння вихідних речовин і сумою теплот згоряння продуктів реакції, узятих з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Розглянемо декілька прикладів розрахунків теплових ефектів реакцій.

Приклад №1. Визначте тепловий ефект реакції утворення ацетилену з бензолу



якщо відомі значення теплот згоряння:

$$\Delta H_{c(\text{C}_6\text{H}_6)}^0 = -3264,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{c(\text{C}_2\text{H}_2)}^0 = -1299,6 \text{ кДж/моль}$$

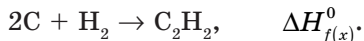
Розв'язання:

На підставі другого висновку із закону Гесса можна записати

$$\Delta H_x^0 = \Delta H_{c(\text{C}_6\text{H}_6)}^0 - 3\Delta H_{c(\text{C}_2\text{H}_2)}^0,$$

$$\Delta H_x^0 = -3264,5 - 3(-1299,6) = 634,3 \text{ кДж/моль}.$$

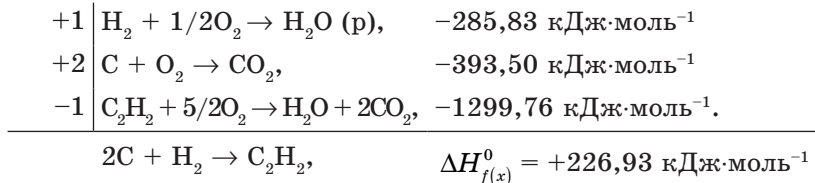
Приклад №2. Розрахуйте теплоту утворення ацетилену за відомими значеннями теплот згоряння вуглецю, водню і ацетилену, тобто зміну ентальпії наступної реакції:



Розв'язання:

Користуючись виразом другого висновку із закону Гесса, теплоту утворення ацетилену за відомими теплотами згоря-

ня вуглецю, водню і ацетилену можна обчислити таким способом:

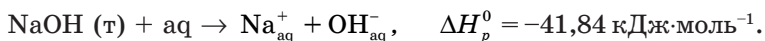
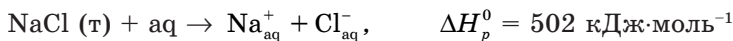


Отже, теплоту утворення сполуки можна розрахувати на підставі теплот згоряння речовин, що беруть участь у реакції.

***Розрахунки теплових ефектів процесів
за теплотами розчинення***

Процес утворення розчинів має велике значення для хімічної та фармацевтичної технології. Як правило, він супроводжується тепловим ефектом, залежним від багатьох факторів: температури, тиску, природи розчинника і речовини, що розчиняється, концентрації розчину, який утворюється, тощо.

Термохімічні рівняння розчинення речовин у воді записують у вигляді:



Тепловий ефект процесу розчинення кристалічних речовин у певному розчиннику є сумарною величиною, яка складається з теплоти, що витрачається на руйнування кристалічної ґратки $\Delta H_{\text{кр}}^0$ і теплоти, що виділяється при сольватації іонів і молекул $\Delta H_{\text{сол}}^0$:

$$\Delta H_p^0 = \Delta H_{\text{кр}}^0 + \Delta H_{\text{сол}}^0. \quad (10)$$

Знак ΔH_p^0 залежить від того, який з доданків буде більшим, що у свою чергу залежить від природи розчинника і речовини, яка розчиняється.

Розрізняють декілька видів теплот розчинення. Найчастіше використовують *інтегральну теплоту розчинення*, що представляє собою *тепловий ефект розчинення* 1 моля речовини

в такій кількості розчинника, яка необхідна для одержання розчину заданої концентрації.

Інтегральну теплоту розчинення багатьох сполук визначають калориметричним методом (див. Лабораторний практикум). Їх значення для багатьох сполук (солей, кислот тощо) у найбільш уживаних розчинниках наведені у довідникових таблицях. Зокрема величини теплоти розчинення безводних солей та їх кристалогідратів використовують для розрахунку теплових ефектів утворення кристалогідратів (див. Лабораторний практикум).

***Розрахунки теплових ефектів процесів
за теплотами нейтралізації***

Теплотою нейтралізації називають тепловий ефект, який супроводжує процес нейтралізації одного моль еквівалента кислоти (основи) відповідною кількістю основи (кислоти). Реакція нейтралізації супроводжується тепловим ефектом, залежним від багатьох чинників: природи розчинника, взаємодіючих кислот і основ які взаємодіють, їх концентрацій, температури системи тощо.

Ще Гесс помітив, що теплові ефекти реакції нейтралізації будь-якої сильної кислоти лугом, віднесені до одного моля еквівалента кислоти, однакові. Але він не зміг пояснити цей експериментальний факт, оскільки ще не існувало теорії електролітичної дисоціації. Теорія Арреніуса пояснила сталість значення теплоти реакції нейтралізації для будь-якої пари сильної кислоти і сильної основи тим, що у всіх випадках — це теплота утворення малодисоційованих молекул води з іонів H^+ і OH^- :



Для реакції нейтралізації слабких кислот або слабких основ тепловий ефект буде інакшим, оскільки ще треба урахувати тепловий ефект дисоціації $\Delta H_{\text{дис}}$. Згідно з законом Гесса фактична теплота нейтралізації ΔH_x дорівнює:

$$\Delta H_x = \Delta H_n + \Delta H_{\text{дис}}. \quad (11)$$

Отже, щоб знайти теплоту дисоціації слабого електроліту, необхідно експериментально визначити теплоту його нейтралізації.

Наприклад, тепловий ефект нейтралізації ΔH_n розбавленого водного розчину HCl водним розчином KOH при 20 °C складає $-57,3$ кДж·моль⁻¹. За тих же умов взаємодія водних розчинів аміаку NH₄OH і HCl супроводжується тепловим ефектом, який дорівнює $-51,9$ кДж·моль⁻¹. Тоді згідно з законом Гесса $\Delta H_{\text{дис}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 5,4$ кДж·моль⁻¹. Для водних розчинів CH₃COOH і KOH $\Delta H_x = -55,3$ кДж·моль⁻¹, тоді $\Delta H_{\text{дис}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2$ кДж·моль⁻¹.

3. Залежність теплових ефектів процесів від температури. Рівняння Кірхгофа, їх практичне застосування

Як показали численні досліді, тепловий ефект процесу хімічної реакції фазового переходу або ін. залежить не лише від природи реагуючих речовин, але й від зовнішніх умов, і, в першу чергу, від температури.

Щоб знайти залежність теплового ефекту процесу від температури, продиференціюємо рівняння:

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1,$$

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

за температурою при сталих V і p відповідно.

Враховуючи, що $dU = C_v dT$ та $dH = C_p dT$, одержуємо:

$$\left(\frac{\partial Q_v}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V = C_{v,2} - C_{v,1} \quad (12)$$

і

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p = C_{p,2} - C_{p,1}, \quad (13)$$

де C_v і C_p — теплоємності системи відповідно при сталому об'ємі і тиску. Відомо, що теплоємність системи дорівнює сумі теплоємностей всіх речовин, що складають систему:

$$C_v = \sum_i \nu_i C_{v_i} \quad \text{або} \quad C_p = \sum_i \nu_i C_{p_i},$$

де ν_i — число молей компонента i , а C_v і C_p — молярні ізохорні та ізобарні теплоємності.

Тоді зміни теплоємності системи при сталому об'ємі дорівнюватимуть:

$$C_{V,2} - C_{V,1} = \sum v_i C_{V(\text{прод})} - \sum v_i C_{V(\text{вих})}, \quad (14)$$

або

$$C_{p,2} - C_{p,1} = \sum v_i C_{p(\text{прод})} - \sum v_i C_{p(\text{вих})}. \quad (15)$$

Тобто залежність теплового ефекту процесу (хімічної реакції, фазового переходу тощо) від температури виражається наступними рівняннями:

$$\left(\frac{\partial Q_V}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V, \quad (16)$$

і

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p, \quad (17)$$

де $\frac{\partial Q}{\partial T}$ — температурний коефіцієнт теплового ефекту процесу.

Температурний коефіцієнт теплового ефекту процесу при $V = \text{const}$ або $p = \text{const}$ дорівнює зміні теплоємності системи, що відбулася в результаті перебігу цього процесу.

Рівняння (16) і (17) називаються рівняннями Кірхгофа у диференціальній формі.

Для обчислення теплового ефекту процесу ΔH_2 при T_2 ($p = \text{const}$), якщо відомий тепловий ефект процесу ΔH_1 при T_1 , рівняння Кірхгофа інтегрують.

Можливі два варіанти інтегрування:

1. Якщо інтервал температур ($T_2 - T_1$) невеликий (декілька десятків градусів), то можна вважати теплоємність незалежною від температури:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (18)$$

або

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT = \Delta U_{T_1} + \Delta C_V (T_2 - T_1). \quad (19)$$

2. Якщо інтервал температур ($T_2 - T_1$) великий і потрібна висока точність розрахунків, тоді при інтегруванні слід ураховувати залежність теплоємності від температури. Зазвичай така залежність виражається *емпіричними степеневими рядами*, наприклад:

$$C_p = a + bT + cT^2, \quad (20)$$

або

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}, \quad (21)$$

де a , b , c , c' — емпіричні коефіцієнти, значення яких надані в довідкових таблицях.

Враховуючи рівняння (20) або (21), одержуємо рівняння Кірхгофа у вигляді:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT \quad (22)$$

$$\text{або} \quad \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}) dT, \quad (23)$$

де $\Delta a = \sum \nu_i a_{(\text{прод})} - \sum \nu_i a_{(\text{вих})}$, $\Delta b = \sum \nu_i b_{(\text{прод})} - \sum \nu_i b_{(\text{вих})}$ тощо.

Приклад розрахунку наведений у збірнику задач.

Можливість розрахунку теплових ефектів реакцій при заданих температурах має велике практичне значення, оскільки безпосереднє вимірювання теплоти реакції при температурах, що значно відрізняються від стандартної, часто пов'язано з труднощами, набагато більшими, ніж вимірювання відповідних теплоємностей.

Рівняння Кірхгофа застосовують, зокрема, при складанні теплових балансів процесів на хімічних, фармацевтичних та парфумерно-косметичних виробництвах.

Тема лекції № 3:

II ТА III ЗАКОНИ ТЕРМОДИНАМІКИ. ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ. КРИТЕРІЇ РІВНОВАГИ І НАПРЯМКУ САМОЧИННИХ ПРОЦЕСІВ

П л а н л е к ц і ї :

1. Оборотні і необоротні процеси.
2. Другий закон термодинаміки, його основні формулювання.
3. Поняття про ентропію. Математичний вираз другого закону термодинаміки. Обчислення зміни ентропії в різних процесах.
4. Статистичний характер II закону термодинаміки.
5. III закон термодинаміки. Поняття про абсолютну ентропію.
6. Критерії рівноваги і напрямку самочинних процесів.
7. Поняття про характеристичні функції і термодинамічні потенціали.
8. Рівняння Гіббса–Гельмгольца, їх практичне значення.
9. Поняття про хімічний потенціал.

Л і т е р а т у р а :

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 30–40.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 35–46.

Додаткова:

1. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; под ред. А.Г. Стромберга. — 4-е изд. — М. : Высш. шк., 2001. — С. 81–98.

2. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 22–37.

3. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.

1. Оборотні і необоротні процеси

Перший закон термодинаміки стверджує, що всі види енергії взаємно перетворюються в еквівалентних співвідношеннях. Однак цей закон не дозволяє передбачити можливість здійснення певного процесу та (або) хімічної реакції за даних умов та визначити його (її) напрямком.

Можна навести численні приклади процесів, які не знаходяться в суперечності з першим законом термодинаміки, та все ж залишаються нереалізованими на практиці. Наприклад, можна нагрівати рідину у термостаті, зануливши в неї нагрівач, який з'єднаний з акумулятором. Проте, не можна провести цей процес так, щоб зарядити акумулятор від нагрітого термостата.

Отже, для повного опису термодинамічних процесів до першого закону термодинаміки необхідно додати іншу загальну закономірність, яка б дозволила вказати можливість, напрямком і межу їх перебігу. Така закономірність і складає предмет другого закону термодинаміки.

Другий закон термодинаміки тісно поєднаний з поняттям термодинамічної оборотності процесу.

Оборотними називають такі процеси, які відбуваються в прямому і зворотному напрямку так, що і система, і навколишнє середовище повертаються до вихідного стану.

Слід зазначити, що для того, щоб процес був *термодинамічно оборотним*, він повинен перебігати за рівноважних умов, тобто таких, коли швидкості прямого і зворотного процесів розрізняються на нескінченно малу величину. *Умовою реалізації* такого процесу є нескінченно повільне його проведення через нескінченну безліч стадій, в яких система перебуває у рівноважному стані.

У природі відсутні оборотні термодинамічні процеси. Завжди є такі джерела необоротності як тертя, перетворення електричної, світлової та ін. енергій в теплоту тощо. Проте ступінь необоротності може бути різним і багато процесів можна провести як практично оборотні. Прикладом повністю оборотного процесу є рух механічної системи, у якій відсутнє тертя та інші джерела енергії. При коливанні *математичного маятника* (без тертя) ні в ньому, ні в навколишньому середовищі не відбувається ніяких змін. Коливання *реального фізичного маятника* не є оборотними. Частина енергії такої системи переходить у навколишній простір у вигляді теплоти (завдяки тертю), коливання поступово затухають і, нарешті, припиняються. Такий процес є *необоротним*.

Можна навести й інші приклади необоротних процесів, що перебігають спонтанно в одному певному напрямку. До них належать:

- перехід теплоти від більш нагрітого тіла до менш нагрітого;
- швидкі хімічні реакції (наприклад, реакції, що перебігають у вибуховій хвилі);
- замерзання переохолодженої рідини або випаровування перегрітої рідини;
- розширення газу в порожнечу;
- дифузія газів або рідин.

2. Другий закон термодинаміки та його основні формулювання

У якому напрямку перебігають самочинні необоротні процеси?

Вони завжди спрямовані у бік наближення до рівноважного стану і припиняються при його досягненні. При теплопередачі рівновага визначається рівністю температур, при розширенні газу — рівністю тисків, при дифузії — рівністю концентрацій. Стан термодинамічної рівноваги характеризується тим, що система, яка здатна обмінюватися енергією з навколишнім середовищем, залишається як завгодно довго

незмінною (у термодинамічному сенсі), поки не зміняться зовнішні умови (детальніше див. лекцію з теми «Термодинаміка хімічної рівноваги»).

Єдиного формулювання II закону термодинаміки не існує. Проте всі формулювання мають загальну суть: вони характеризують напрямок перебігу необоротних процесів. Наведемо деякі з них:

1. Формулювання М.В. Ломоносова (1747): «...холодное тело В, погруженное в теплое тело А, не может воспринять большую степень теплоты, чем какую имеет А».

2. Тепло не може самочинно переходити від холодного тіла до гарячого (Клаузіус).

3. Неможлива періодично діюча машина, єдиним результатом дії якої було б виконання роботи за рахунок відняття теплоти від теплового резервуара (Кельвін, 1851), тобто неможливо створити *perpetuum mobile* II роду (Оствальд).

Це слід розуміти так, що в реальних системах лише частина енергії може бути перетворена у корисну роботу при $T = \text{const}$.

3. Поняття про ентропію. Математичний вираз другого закону термодинаміки.

Обчислення зміни ентропії в різних процесах

Умовно запас внутрішньої енергії системи можна представити у вигляді суми двох доданків:

$$U = F + q, \quad (1)$$

де F — корисна частина внутрішньої енергії, за рахунок якої можна виконати роботу. За пропозицією Гельмгольца вона називається *вільною енергією*, q — *зв'язана енергія*, яка ні за яких умов не може бути перетворена на корисну роботу, а здатна лише переходити в теплоту і розсіюватися.

Мірою такого «знецінення» енергії може служити *ентропія* S — функція стану, яку запропонував Р. Клаузіус.

Для будь-якої системи, в якій перебігає *оборотний процес*, можна записати:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обор}}}{T}, \quad (2)$$

де $\frac{\delta Q_{\text{обор}}}{T}$ — елементарна приведена теплота, яка є повним диференціалом. Цей вираз є математичним формулюванням II закону термодинаміки для оборотних процесів.

Зміна ентропії у будь-якому оборотному процесі при кінцевій зміні стану системи залежить лише від початкового і кінцевого станів системи та не залежить від шляху його перебігу:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обор}}}{T}. \quad (3)$$

У кругових процесах:

$$\oint dS = 0. \quad (4)$$

Для необоротних процесів:

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необор}}}{T}, \quad (5)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{необор}}}{T}. \quad (6)$$

Одиницею вимірювання ентропії є Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (за Міжнародною системою одиниць СИ).

Використовуючи математичний вираз I закону термодинаміки (див. лекцію №1) і виконавши низку перетворень, можна одержати таке співвідношення:

$$\Delta S = \frac{q}{T}, \quad (7)$$

тобто при сталій температурі ентропія характеризує кількість зв'язаної енергії, яка віднесена до одного градуса (*фізичний сенс ентропії*).

Ентропія в оборотних і необоротних адіабатичних процесах

Розглянемо адіабатну (ізолювану) систему, тобто систему, яка не обмінюється з навколишнім середовищем енергією у формі теплоти: $\delta Q = 0$; $U = \text{const}$, $V = \text{const}$. Тому в ізолюваних системах при ізотермічних і повністю оборотних про-

цесах зміна ентропії $(dS)_{U,V} = 0$, а для необоротних процесів $(dS)_{U,V} > 0$, або в загальному вигляді:

$$(dS)_{U,V} \geq 0. \quad (8)$$

Отже, в ізольованих системах *самочинно* можуть перебігати лише процеси, які супроводжуються збільшенням ентропії. Стан *стійкої термодинамічної рівноваги* в ізольованій системі відповідає *максимальному значенню ентропії*. Звідси випливає, що для ізольованої системи за допомогою ентропії можна характеризувати спрямованість і межу перебігу процесів.

Для більшої наочності все сказане вище представимо у вигляді схеми:

Неізольовані системи	
Оборотні процеси	Необоротні процеси
$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ $dS = \frac{\delta Q}{T}$	$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ $dS > \frac{\delta Q}{T}$
Ізольовані системи	
$dS = 0$ $\Delta S = 0$ $S_2 = S_1$ $S = \text{const}$	$dS > 0$ $\Delta S > 0$ $S_2 > S_1$ $S \text{ збільшується до певної межі } S_{\text{max}} = S_2$

Розрахунок зміни ентропії в різних оборотних процесах

Зміну ентропії обчислюють за співвідношенням

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обор}}}{T} \quad (9)$$

на підставі інформації про теплоти оборотних процесів.

Згідно з I законом термодинаміки

$$\delta Q = dU + \delta W,$$

і тоді

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dU + \delta W}{T}. \quad (10)$$

Проведемо інтегрування формули (10) для різних процесів:

1. *Адиабатичний процес*: $\delta Q = 0$, тому $\Delta S = 0$.

2. *Ізотермічний процес*: $T = \text{const}$.

Після інтегрування одержимо:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{\text{обор}} = \frac{Q_{\text{обор}}}{T}. \quad (11)$$

а) Розглянемо спочатку *процеси фазового переходу* за рівноважних умов (при сталих температурі і тиску). Тоді

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \quad (12)$$

де ΔH і T — відповідно молярна теплота і температура фазового переходу. Наприклад, під час плавлення льоду при 273,15 К поглинається теплота 6009,48 Дж·моль⁻¹ (*молярна теплота плавлення*). Отже, зміна ентропії в цьому процесі дорівнює:

$$\Delta S = \frac{6009,48}{273,15} = 22,00 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

б) Неважко також розрахувати зміну ентропії при *оборотному ізотермічному розширенні ідеального газу*.

Для цього випадку:

$$\Delta U = 0, Q = W$$

і

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (13)$$

тобто при розширенні газу ентропія збільшується.

3. *Ізобарний процес*. *Нагрівання речовини при сталому тиску* ($p = \text{const}$).

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + p dV = dH.$$

Тоді:

$$\delta Q = nC_p dT$$

і

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \quad (14)$$

Для розрахунку ΔS потрібно знати залежність теплоємності від температури (див. лекцію №2).

Якщо у певному інтервалі температур теплоємність можна вважати сталою, то:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (15)$$

4. *Ізохорний процес. Нагрівання речовини при сталому об'ємі ($V = \text{const}$).*

У цьому випадку: $\delta Q = dU + \delta W = dU + pdV$.

$$\delta Q = nC_v dT$$

i

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT. \quad (16)$$

Якщо у дослідженому інтервалі температур теплоємність можна вважати сталою, то

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (17)$$

З одержаних співвідношень випливає, що підвищення температури в ізобарних та ізохорних процесах призводить до збільшення ентропії.

Якщо у процесі змінюється декілька параметрів, то загальна зміна ентропії дорівнюватиме сумі змін ентропії на кожному етапі.

Після інтегрування за умов змінювання V і T маємо:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (18)$$

або, якщо змінюються p і T :

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (19)$$

4. Статистичний характер II закону термодинаміки

У 1872 році Л. Больцман надрукував свій основний твір «Дальнейшее исследование теплового равновесия газовых молекул». Він розрахував імовірності різних станів системи і довів, що *найбільш ймовірним станом є такий, при якому ентропія її досягає максимуму. Тобто ентропія системи є функцією ймовірності її стану:*

$$S = k \cdot \ln W, \quad (20)$$

де W — термодинамічна ймовірність стану системи, k — стала Больцмана:

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Зростання ентропії відповідає переходу до стану з більшою вірогідністю (і навпаки). Процеси, які перебігають самочинно, супроводжуються збільшенням ентропії $S > 0$ (наприклад, процеси випаровування, розчинення, дифузії). Так, при нагріванні води в межах від 273 до 298 К ентропія її зростає на $6,61 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Такий результат пояснюється тим, що при нагріванні хаотичність руху молекул посилюється і ентропія системи підвищується.

Такі процеси, як кристалізація, перебігають із зменшенням ентропії $S < 0$.

Отже, виходячи з молекулярно-кінетичних уявлень, *другий закон термодинаміки можна сформулювати так:*

самочинні процеси завжди перебігають у напрямку від менш ймовірного до більш ймовірного стану системи.

Із розглянутих положень випливає молекулярно-статистичний сенс ентропії: S — це міра ймовірності термодинамічного стану тіл і систем.

5. III закон термодинаміки.

Поняття про абсолютну ентропію

На відміну від I і II законів термодинаміки, III закон термодинаміки не призводить до визначення будь-яких фундаментальних властивостей системи, таких як внутрішня енергія і ентропія, а тільки обмежує значення останньої. Спочатку була сформульована теплова теорема Нернстом, а потім М. Планк припустив, що

абсолютне значення ентропії будь-якої індивідуальної речовини у стані ідеального кристалу при абсолютному нулі дорівнює нулю (постулат Планка, або III закон термодинаміки).

$$\text{При} \quad T = 0 \quad S_0 = 0. \quad (21)$$

Наочне підтвердження справедливості постулату Планка можна знайти в статистичному тлумаченні ентропії як характеристики термодинамічної ймовірності стану системи (див. рівняння (20)). При поступовому охолодженні величина термодинамічної ймовірності різко зменшується і при $T = 0$ досягає мінімального значення $W = 1$. Даний макростан — стан ідеального кристалу при абсолютному нулі — може бути здійснений єдиним мікростаном, тобто

$$S_0 = k \cdot \ln 1 = 0. \quad (22)$$

Завдяки III закону термодинаміки виявилось можливим розрахувати абсолютну величину ентропії на підставі зміни теплоємностей при різних температурах (див. лекцію №2).

Коли було уведено поняття ентропії, ми підкреслювали, що визначається не S , а зміна ентропії $\Delta S = S_2 - S_1$. Але якщо прийняти, що $S_1 = S_0$, то

$$\Delta S = S_2 - S_0 = S_2 - 0 = S_2. \quad (23)$$

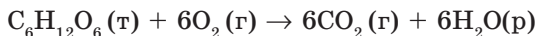
Таким чином визначають величину S . Це — «абсолютна ентропія», відлічувана від рівня ентропії при абсолютному

нулі. Як стандартні умови прийняті тиск $p = 0,1 \text{ МПа} = 101325 \text{ Н/м}^2$ і температура $T = 298 \text{ К}$. Обчислене для цих умов значення ентропії називається *стандартною абсолютною ентропією* і позначається символом S_{298}^0 . Ці значення зведені у довідкових таблицях термодинамічних величин.

На підставі табличних значень стандартних абсолютних ентропій можна розрахувати, зокрема, зміну ентропії ΔS_{298}^0 процесу:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (v_i S_i^0)^{\text{прод}} - \sum (v_i S_i^0)^{\text{вих}}. \quad (24)$$

Наприклад, для реакції окиснення глюкози:



$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= 6 \cdot 213,66 + 6 \cdot 69,95 - 212,13 - \\ &- 6 \cdot 205,04 = 259,29 \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}). \end{aligned}$$

Дані про стандартні абсолютні ентропії використовують для практичних розрахунків констант рівноваг будь-яких реакцій при будь-яких температурах, а також для прогнозування напрямку перебігу процесів (див. лекцію №4 «Термодинаміка хімічної рівноваги»).

6. Критерії рівноваги і напрямку самочинних процесів

Зміна ентропії ΔS є критерієм рівноваги та напрямку самочинних процесів в ізольованій системі (при U і $V = \text{const}$).

Проте, переважна більшість процесів перебігає в неізольованих системах при сталих тиску і температурі або при сталих об'ємі та температурі. Для розрахунку рівноваг у системах за таких умов вченими були запропоновані енергія Гіббса та енергія Гельмгольца.

Розглянемо, як можна виразити максимальну корисну роботу через зміну термодинамічних потенціалів ΔF і ΔG .

Якщо в аналітичний вираз I закону термодинаміки ((5) лекція №1) підставити значення δQ з аналітичного виразу II начала термодинаміки, то одержимо об'єднане рівняння I і II законів термодинаміки:

$$\delta Q = TdS = dU + \delta W'_{\max} = dU + \delta W'_{\max} + pdV$$

або

$$\delta W'_{\max} = TdS - dU - pdV.$$

Якщо $V = \text{const}$ і $T = \text{const}$, то $pdV = 0$ і

$$\delta W'_{\max} = -dU + TdS = -d(U - TS). \quad (25)$$

Позначимо $F = U - TS$, тоді

$$\delta W'_{\max} = -dF \quad (26)$$

і після інтегрування:

$$W'_{\max} = -\Delta F = -(F_2 - F_1). \quad (27)$$

Отже, при оборотному процесі максимальна корисна робота системи дорівнює зменшенню енергії Гельмгольца.

Самочинними можуть бути лише такі процеси, для яких $dF < 0$.

У будь-якій термодинамічній системі рівновага встановлюється тільки тоді, коли максимальна корисна робота можливих в ній процесів дорівнюватиме нулю. Умовою рівноваги системи при $V = \text{const}$ і $T = \text{const}$ буде $dF = 0$.

За найбільш часто здійснюваних на практиці умов $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ об'єднане рівняння I і II законів термодинаміки набуває вигляду:

$$\delta W'_{\max} = -dU + S \cdot dT - V \cdot dp = -d(U - TS + pV), \quad (28)$$

$$W'_{\max} = -\Delta G = -(G_1 - G_2),$$

де

$$G = U + pV - TS.$$

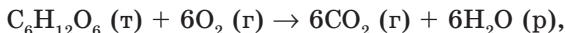
Враховуючи, що

$$H = U + pV,$$

то $G = H - TS$ — однозначна функція стану — енергія Гіббса.

Изобарно-ізотермічні процеси самочинно перебігають, якщо $\Delta G < 0$, а умовою рівноваги системи буде $dG = 0$.

Наприклад, розглянемо реакцію окиснення глюкози і розрахуємо для неї величину ΔG^0 при 298 К:



$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0.$$

Зміну ентальпії реакції розрахуємо, користуючись величинами стандартних ентальпій утворення продуктів реакції і вихідних речовин за першим наслідком із закону Гесса:

$$\Delta H_{298}^0 = 6\Delta H_{f, CO_2}^0 + 6\Delta H_{f, H_2O(p)}^0 - \Delta_{f, C_6H_{12}O_6}^0,$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= 6 \cdot (-393,51) + 6 \cdot (-285,83) - \\ &- (-1274,4) = -2801,64 \text{ (кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{)}. \end{aligned}$$

Використовуючи табличні значення стандартних абсолютних ентропій учасників реакції, обчислимо зміну ентропії:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= 6 \cdot 213,66 + 6 \cdot 69,95 - \\ &- 212,13 - 6 \cdot 205,04 = 259,29 \text{ (Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}\text{)}. \end{aligned}$$

Отже, $\Delta G_{298}^0 = -2801,64 - 298 \cdot 259,29 \cdot 10^{-3} = -2878,91 \text{ (кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{)} < 0$.

Одержаний результат дозволяє зробити висновок, що за стандартних умов реакція повинна перебігати зліва направо.

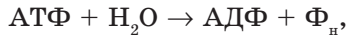
Може виникнути запитання: якщо окиснення глюкози — самочинний процес, то чому ж ця речовина зберігається на повітрі як завгодно довго без ознак зміни? Наведений приклад ілюструє обмеженість термодинамічного методу, який дозволяє одержувати відомості лише про можливість перебігу реакції в певному напрямку, але не про її швидкість. Відповідь на це запитання дається в розділі «Хімічна кінетика».

Зміну енергії Гіббса ΔG^0 реакції можна також розрахувати за стандартними значеннями $\Delta G_{i,f}^0$, які наведені в таблицях термодинамічних величин (аналогічно тому, як це робилося при розрахунках теплових ефектів (див. лекцію №2):

$$\Delta G^0 = \sum (v_i \Delta G_{i,f}^0)^{\text{прод}} - \sum (v_i \Delta G_{i,f}^0)^{\text{вих}}. \quad (29)$$

Розраховані значення величин ΔG^0 можна також використовувати для встановлення можливості перебігу біохімічних реакцій у живих організмах. Зокрема, у процесі

життєдіяльності рослинний або тваринний організм здійснює постійний обмін речовин з навколишнім середовищем. Численні експерименти показали, що всі ці процеси підпорядковуються законам термодинаміки. Наприклад, процес виконання механічної роботи при скороченні м'язів полягає в тому, що необхідна енергія виділяється при розщеплюванні макроергічних зв'язків при гідролізі аденозинтрифосфорної кислоти (АТФ):



де АДФ — аденозиндифосфат, $\Phi_{\text{н}}$ — неорганічний фосфат.

При перебігу цієї реакції зміна енергії Гіббса в живій клітині може досягати $50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, причому ця енергія може безпосередньо (без переходу у теплоту) перетворюватися в механічну роботу.

7. Поняття про характеристичні функції і термодинамічні потенціали

У термодинаміці широко використовуються 5 термодинамічних функцій:

- внутрішня енергія $U = f(S, V)$,
- ентальпія $H = f(S, p)$,
- ентропія $S = f(V, U)$,
- ізохорно-ізотермічний потенціал, або енергія Гельмгольца $F = f(V, T)$,
- ізобарно-ізотермічний потенціал, або енергія Гіббса $G = f(p, T)$.

Ці функції називаються *характеристичними*, оскільки через кожну з них і (або) її похідні можна виразити в явній формі певну термодинамічну властивість системи. Наприклад,

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

Заміна кожної з наведених у функції вказаних незалежних змінних іншими цілком можлива, але позбавляє їх властивостей характеристичної функції. Тому вказані вище

незалежні змінні називають *природними змінними* відповідних функцій.

Зміни внутрішньої енергії, ентальпії, енергії Гельмгольца і енергії Гіббса при незмінності відповідної пари природних змінних дорівнюють максимальній корисній роботі W'_{\max} , яка виконується системою в результаті оборотного переходу з вихідного стану у кінцевий. З цієї причини вказані функції одержали назву *термодинамічних потенціалів*. Особливо велике значення мають енергія Гельмгольца і енергія Гіббса, оскільки більшість хімічних і біохімічних процесів перебігають при сталості V і T або p і T .

8. Рівняння Гіббса—Гельмгольца, їх практичне значення

Розглянуті властивості функцій стану F і G дають можливість встановити зв'язок між максимальною корисною роботою процесу W'_{\max} , що перебігає рівноважно, і теплотою того ж процесу, який перебігає нерівноважно:

$$\Delta F = \Delta U + T \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_V \quad (30)$$

і

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p. \quad (31)$$

Порівнявши рівняння (30) та (31) з наведеними нижче:

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = -\Delta S, \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S,$$

одержимо:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (32)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (33)$$

Враховуючи, що $\Delta U = Q_V$, $\Delta H = Q_p$, а $\Delta F = -W'_{\max}$ і $\Delta G = -W'_{\max}$, рівняння (30) та (31) можна записати:

$$W'_{\max} = -Q_V + T \left(\frac{\partial W'_{\max}}{\partial T} \right)_V \quad (34)$$

$$W'_{\max} = -Q_p + T \left(\frac{\partial W'_{\max}}{\partial T} \right)_p. \quad (35)$$

Рівняння (30)–(35) називаються рівняннями Гіббса–Гельмгольца. Вони цікаві тим, що для ізотермічних процесів дають можливість поєднати між собою ΔG і ΔF з ΔH і ΔU , не використовуючи в явному вигляді ентропію.

Рівняння Гіббса–Гельмгольца зручно застосовувати, оскільки порівняно просто можна визначити W'_{\max} (наприклад, вимірявши ЕРС гальванічного елемента) (див. розділ «Електрохімія»).

Найчастіше рівняння Гіббса–Гельмгольца у вигляді (34) та (35) використовують для визначення змін енергій Гіббса і Гельмгольца. Зокрема, величини ΔF та ΔG необхідні для розрахунку констант рівноваги хімічних реакцій та в багатьох інших випадках.

Інколи за допомогою цих рівнянь знаходять теплові ефекти ΔH або ΔU , а саме, якщо експериментальне визначення ускладнене, або, коли одержаний результат є недостатньо точним, наприклад, при розчиненні важкорозчинних речовин тощо.

9. Поняття про хімічний потенціал

У термодинамічній системі можуть перебігати хімічні (біохімічні) реакції та (або) мати місце фізичні процеси, зокрема фазові переходи (див. розділ «Фазові рівноваги і розчини»). В означених випадках певна властивість має бути виражена як функція не тільки двох природних змінних (p і V , p і T , V і T тощо), а й як функція складу системи. Наприклад, для внутрішньої енергії

$$U = f(V, S, n_1, n_2 \dots),$$

де $n_1, n_2 \dots$ — кількість кожної речовини, що входить у систему.

Тобто вираз диференціала означеної характеристичної функції (термодинамічного потенціалу) набуває такого вигляду:

$$dU = TdS - pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S,V,n_2,n_3,\dots} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2} \right)_{S,V,n_1,n_3,\dots} \cdot dn_2 + \dots \quad (36)$$

Для інших характеристичних функцій (термодинамічних потенціалів):

$$dH = TdS + Vdp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{S,p,n_2,n_3,\dots} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{S,p,n_1,n_3,\dots} \cdot dn_2 + \dots \quad (37)$$

$$dF = -SdT - PdV + \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T,V,n_2,n_3,\dots} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{T,V,n_1,n_3,\dots} \cdot dn_2 + \dots \quad (38)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2,n_3,\dots} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1,n_3,\dots} \cdot dn_2 + \dots \quad (39)$$

Отже, хімічний потенціал певної речовини μ_i дорівнюватиме частинній похідній будь-якого термодинамічного потенціалу системи по кількості цієї речовини. *Фізичний смисл* цієї величини такий: хімічний потенціал є мірою зміни відповідного потенціалу при сталих природних змінних за умови, що до системи постійного складу додається одиниця кількості даної речовини. Наприклад,

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S,V,n_2,n_3,\dots} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{S,p,n_2,n_3,\dots} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T,V,n_2,n_3,\dots} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2,n_3,\dots} \quad (40)$$

Оскільки зміни термодинамічних потенціалів при сталих природних змінних дорівнюють максимальній корисній роботі W'_{\max} , то *хімічний потенціал можна визначити і як максимальну корисну роботу по внесенню моля даного компонента до системи постійного складу.*

Хімічний потенціал є фактором інтенсивності (інтенсивним параметром). Подібно тому, як різниця температур є рушійною силою при теплопередачі, так різниця хімічних потенціалів є рушійною силою при переході маси. Компонент (речовина) самочинно переходить із фази, в якій його хімічний потенціал більший, у фази, де його хімічний потенціал менший. Перехід буде відбуватись до вирівнювання величин хімічних потенціалів цього компонента у двох або декількох фазах, тобто до встановлення хімічної або фазової рівноваги (див. лекцію №4 та розділ «Фазові рівноваги і розчини»).

Тема лекції № 4:

ТЕРМОДИНАМІКА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

П л а н л е к ц і ї:

1. Ознаки стану рівноваги.
2. Закон дії мас.
3. Рівняння ізотерми хімічної реакції.
4. Вплив температури на хімічну рівновагу.
5. Вплив тиску на зміщення хімічної рівноваги.
6. Вплив концентрації на зміщення хімічної рівноваги.

Принцип Ле Шательє.

7. Хімічна рівновага в гетерогенних реакціях.
8. Значення хімічної рівноваги для інтенсифікації хімічного і фармацевтичного виробництва.

Л і т е р а т у р а:

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 43–54.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 50–60.

Додаткова:

1. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 83–98.
2. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.
3. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; под ред. А.Г. Стромберга. — 4-е изд. — М. : Высш. шк., 2001. — С. 108–128.

1. Ознаки стану рівноваги

Усі хімічні і фізико-хімічні процеси прямують у сторону встановлення рівноваги, коли система в часі не змінюється. Через це деякі філософи дійшли висновку, що абсолютним є не рух, а спокій, рівновага. Однак встановлення рівноваги не означає відсутності руху: процеси в системі йдуть безперервно, але в протилежних напрямках з однаковою швидкістю. Отже, головною ознакою хімічної рівноваги є її *динамічність*. Поряд з динамічністю слід відзначити, що хімічна рівновага *рухома* — зі зміною умов рівновага зсувається у ту чи іншу сторону і повертається до вихідного стану, якщо зовнішні умови досягають початкових значень.

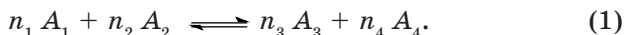
Термодинамічними ознаками стану рівноваги є:

1. Незалежність стану рівноваги від того, з якої сторони вона досягнута (тобто, від того, перебігала реакція зліва направо, чи справа наліво).
2. Мінімальний запас енергії системи в стані рівноваги (тобто спонтанні процеси прямують у бік зменшення енергії Гельмгольца і енергії Гіббса).
3. Незмінність системи в часі за сталих зовнішніх умов.

2. Закон дії мас — основний закон хімічної рівноваги

Зв'язок між рівноважними концентраціями або парціальними тисками речовин, які беруть участь у хімічній реакції, виражається законом дії мас, формулювання і кінетичне виведення якого дали Гульдберг і Вааге у 1867 р.

Розглянемо реакцію, яка перебігає у газовій фазі між ідеальними газами:



Швидкості прямої і зворотної реакцій v_1 і v_2 дорівнюють:

$$v_1 = k_1 p_1^{n_1} p_2^{n_2} \quad v_2 = k_2 p_3^{n_3} p_4^{n_4}, \quad (2)$$

де p_i — парціальний тиск речовини A_i , k_1 і k_2 — константи швидкості відповідних реакцій (тлумачення смислу цих констант див. у розділі «Хімічна кінетика»).

У рівновазі $v_1 = v_2$, звідки

$$k_1 p_1^{n_1} p_2^{n_2} = k_2 p_3^{n_3} p_4^{n_4}$$

і

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{p_3^{n_3} p_4^{n_4}}{p_1^{n_1} p_2^{n_2}} = K_p. \quad (3)$$

Величина K_p називається *константою хімічної рівноваги* (або просто *константою рівноваги*).

Розглянемо також більш загальне термодинамічне виведення закону дії мас.

У стані рівноваги $\Delta G = 0$. Якщо реакція (1) відбувається за постійних T і p , то

$$\Delta G = \sum \mu_i n_i, \quad (4)$$

де μ_i — хімічні потенціали всіх речовин, які беруть участь в реакції, отже

$$\sum \mu_i n_i = 0. \quad (5)$$

Підставляючи у (5) значення хімічних потенціалів всіх речовин

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i,$$

одержимо:

$$\sum n_i \mu_i^0 + RT \sum n_i \ln p_i = 0$$

або

$$-\frac{\sum n_i \mu_i^0}{RT} = \sum n_i \ln p_i. \quad (6)$$

Ліва частина рівняння (6) є величиною, яка залежить тільки від температури, замінимо її логарифмом деякої функції $K_p(T)$:

$$\ln K_p(T) = \sum n_i \ln p_i. \quad (7)$$

Підставляючи замість суми логарифмів логарифм добутку

$$\ln K_p(T) = \ln \frac{p_3^{n_3} p_4^{n_4}}{p_1^{n_1} p_2^{n_2}}$$

і опускаючи логарифм, одержимо вираз:

$$K_p(T) = \frac{p_3^{n_3} p_4^{n_4}}{p_1^{n_1} p_2^{n_2}}, \quad (8)$$

де $K_p(T)$ — величина, яка називається константою рівноваги. Вона залежить тільки від температури і не залежить від загального тиску P і парціальних тисків компонентів p_i .

Константу рівноваги можна також виразити через молярні концентрації c_i :

$$K_c = \frac{c_3^{n_3} c_4^{n_4}}{c_1^{n_1} c_2^{n_2}} \quad (9)$$

або молярні частки
$$K_x = \frac{x_3^{n_3} x_4^{n_4}}{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}. \quad (10)$$

Знайдемо зв'язок між K_p і K_c . У відповідності з рівнянням стану ідеального газу $p_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT$. Підставляючи значення p_i у (8), одержимо:

$$K_p = \frac{c_3^{n_3} c_4^{n_4}}{c_1^{n_1} c_2^{n_2}} \cdot (RT)^{\sum n_i},$$

де

$$\sum n_i = n_3 + n_4 - n_1 - n_2$$

і

$$K_p = K_c (RT)^{\sum n_i}. \quad (11)$$

Для виведення залежності між K_x і K_c виходимо з того, що

$$p_i = x_i P$$

і

$$p_i = c_i RT,$$

тоді

$$c_i = x_i \frac{P}{RT}.$$

Підставимо значення c_i у (9):

$$K_c = \frac{x_3^{n_3} x_4^{n_4}}{x_1^{n_1} x_2^{n_2}} \left(\frac{P}{RT} \right)^{\sum n_i}.$$

Якщо $\sum n_i = 0$, тоді

$$K_p = K_c = K_x$$

$$K_x = K_c \left(\frac{RT}{P_{\text{зар}}} \right)^{\sum n_i} \quad K_p = K_c (RT)^{\sum n_i}. \quad (12)$$

Усі наведені рівняння для констант рівноваги K_c , K_p , K_x справедливі лише для хімічних реакцій між ідеальними газами. Щоб застосувати рівняння (8–10) до реакцій, які перебігають у реальних газах і розчинах, концентрації і парціальні тиски компонентів потрібно замінити активностями (див. розділ «Фазові рівноваги і розчини»).

3. Рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа

Здатність речовин вступати в хімічну взаємодію, тобто *хімічну спорідненість*, характеризували у різні часи за допомогою різних величин: швидкості реакції (Ю. Томсон, 1852), теплового ефекту реакції (М. Бертло, 1867). Однак на швидкість реакції впливає багато чинників: температура, каталізатор, розчинник тощо. Тому неможливо провести різні реакції за однакових умов, в яких швидкість не залежала б від інших факторів, крім хімічної спорідненості.

У 1884 році Вант-Гофф запропонував вважати мірою хімічної спорідненості між реагуючими речовинами хімічну роботу певної реакції або величину енергії Гіббса, що їй дорівнює.

Розглянемо виведення рівняння, що поєднує енергію Гіббса реакції (1), яка перебігає при сталих температурі та тиску, з константою рівноваги.

Припустимо, що в цій системі не досягнуто стану рівноваги і кількості всіх реагуючих речовин настільки великі,

що перетворення n_1 молів речовини A_1 і n_2 молів речовини A_2 у відповідні продукти не змінює складу системи. Зміна енергії Гіббса в результаті такого перетворення дорівнює:

$$\Delta G = \sum n_i \mu_i^0 + RT \sum n_i \ln p_i, \quad (13)$$

де p_i — початкові парціальні тиски.

З рівнянь (6) і (8) випливає, що

$$-\sum n_i \mu_i^0 = RT \ln K_p. \quad (14)$$

Підставляючи (14) в (13), одержимо:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \sum n_i \ln p_i. \quad (15)$$

Рівняння (15) має назву рівняння ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа. Це рівняння для реакції (1) можна записати у формі:

$$-\Delta G = RT \ln \frac{p_3^{n_3} p_4^{n_4}}{p_1^{n_1} p_2^{n_2}} - RT \ln K_p. \quad (16)$$

За рівнянням (16) можна визначити напрямок перебігу самочинних процесів.

Якщо $\Delta G < 0 \left(\ln \frac{p_3^{n_3} p_4^{n_4}}{p_1^{n_1} p_2^{n_2}} \ln K_p \right)$, самочинно перебігає пряма

реакція, якщо $\Delta G > 0 \left(\ln \frac{p_3^{n_3} p_4^{n_4}}{p_1^{n_1} p_2^{n_2}} \ln K_p \right)$, самочинно перебігає

зворотна реакція, якщо $\Delta G = 0 \left(\ln \frac{p_3^{n_3} p_4^{n_4}}{p_1^{n_1} p_2^{n_2}} = \ln K_p \right)$, система

перебуває в стані рівноваги.

Якщо парціальні тиски всіх учасників реакції у вихідній суміші дорівнюють одиниці, то рівняння (16) набуває вигляду:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (17)$$

Величина ΔG^0 називається стандартною енергією Гіббса реакції.

Енергія Гіббса є функцією стану системи і ΔG не залежить від шляху процесу, отже за аналогією з законом Гесса можна записати, що $\Delta G^0 = \sum n_i \Delta G_f^0$, тобто стандартна енергія Гіббса реакції може бути розрахована як алгебраїчна сума відповідних величин для реакцій утворення всіх учасників реакції. Величини ΔG_f^0 наводяться в таблицях стандартних термодинамічних величин. Розрахувавши стандартну енергію Гіббса реакції, можна за рівнянням (17) знайти константу рівноваги цієї реакції.

Величини ΔG та ΔG^0 є кількісною мірою хімічної спорідненості (або стандартної хімічної спорідненості) реагуючих речовин, тобто здатність речовин вступати у хімічну взаємодію. Велика позитивна величина ΔG^0 означає, що продукти мають більший потенціал, ніж вихідні речовини, і рівновага зсунута у бік вихідних речовин, тобто ліворуч; вихід продукту буде малим. Константа рівноваги в цьому випадку набагато менша одиниці. Якщо ΔG^0 є великою від'ємною величиною, то рівновага зсунута праворуч і вихід продукту великий; константа рівноваги має велике значення.

4. Вплив температури на хімічну рівновагу

Вираз для залежності константи рівноваги від температури можна одержати, користуючись рівнянням Гіббса-Гельмгольца (див. лекцію №3, рівняння (31)):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_p$$

і рівнянням ізотерми хімічної реакції (17):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

Диференціюємо рівняння (17) за температурою:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_p = -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}.$$

Підставляючи похідну, а також значення ΔG^0 з рівняння (17) у рівняння (31), одержимо:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (18)$$

Аналогічно для ізохорних процесів можна одержати рівняння:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}. \quad (19)$$

Рівняння (18) називається рівнянням ізобари, а рівняння (19) — рівнянням ізохори хімічної реакції.

При інтегруванні рівняння ізобари (вважаючи у невеликому температурному інтервалі тепловий ефект незалежним від температури) одержуємо:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \text{const}. \quad (20)$$

За графіком залежності $\ln K_p$ від $1/T$ можна визначити тепловий ефект реакції як тангенс кута нахилу прямої, помножений на R (рис. 1).

Інтегруючи в межах від T_1 до T_2 і вважаючи величину ΔH постійною, одержуємо:

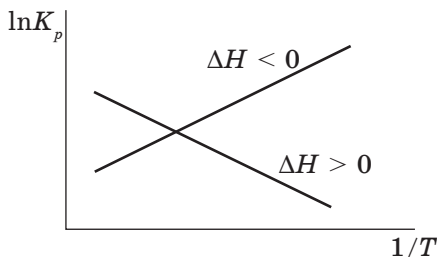


Рис. 1. Залежність констант рівноваги від температури

$$\ln \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (21)$$

Рівняння (21) використовують для розрахунку K_p при будь-якій температурі T_2 , якщо відома K_p при температурі T_1 . Його можна також застосовувати для розрахунків теплових ефектів реакцій, якщо відомі K_1 при T_1 і K_2 при T_2 .

Аналізуючи рівняння (18), можна зробити висновок про вплив зміни температури на зміщення хімічної рівноваги.

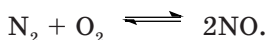
Для екзотермічної реакції $\Delta H^0 < 0$ і, отже, $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$, тобто

з підвищенням температури константа рівноваги зменшується, і, відповідно, зменшується вихід продуктів екзотермічної реакції. Для ендотермічної реакції $\Delta H^0 > 0$, $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, тобто підвищення температури призводить до збільшення виходу продуктів ендотермічної реакції. Відповідно, зниження температури буде і в першому, і в другому випадках зміщувати рівновагу в бік екзотермічної реакції.

Таким чином, підвищення температури в рівноважній системі зміщує рівновагу в бік ендотермічної, а зниження — в бік екзотермічної реакції.

5. Вплив тиску на зміщення хімічної рівноваги

Зміна тиску зміщує рівновагу реакцій, в яких спостерігається зміна числа молів. У реакціях, які перебігають без зміни числа молів, зміна тиску не впливає на хімічну рівновагу. Розглянемо реакцію:



Швидкість прямої реакції

$$v_1 = k_1 p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2},$$

швидкість зворотної реакції

$$v_2 = k_2 p_{\text{NO}}^2.$$

При збільшенні загального тиску в n разів у стільки ж разів збільшується і парціальний тиск, і швидкості v_1 і v_2 відповідно будуть дорівнювати:

$$v_1 = k_1 n^2 p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2}, \quad v_2 = k_2 n^2 p_{\text{NO}}^2.$$

Швидкості прямої і зворотної реакцій збільшились однаково, отже, зміщення рівноваги в результаті збільшення тиску не відбулося.

Розглянемо реакцію, яка йде зі зміною числа молів:



Для цієї реакції можна записати

$$v_1 = k_1 p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2} \quad \text{та} \quad v_2 = k_2 p_{\text{SO}_3}^2 p_{\text{O}_2}.$$

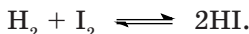
При збільшенні загального тиску в n разів рівняння швидкостей для прямої та зворотної реакцій набудуть вигляду:

$$v_1 = k_1 p_{\text{SO}_2}^3 p_{\text{O}_2}, \quad v_2 = k_2 n^2 p_{\text{SO}_3}^2.$$

Отже, швидкість прямої реакції більша, ніж швидкість зворотної реакції. При збільшенні тиску рівновага змістилась в бік прямої реакції, яка перебігає із зменшенням числа молів. Аналогічно можна показати, що при зниженні тиску рівновага зміститься ліворуч, у бік реакції, в якій зростає кількість молів газоподібних речовин.

6. Вплив концентрації на зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле Шательє

Зміна концентрації будь-якої з речовин, які беруть участь в реакції, завжди викликає зміщення хімічної рівноваги. Розглянемо реакцію:



Для наведеної реакції згідно з рівнянням (3) вираз для константи рівноваги має вигляд:

$$K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{I}_2} p_{\text{H}_2}}.$$

Припустимо, що водень, пари йоду і йодоводню перебувають у рівновазі при певних температурі і тиску. Уведемо у рівноважну систему додатково деяку кількість водню. Збільшення концентрації водню викличе збільшення його парціального тиску, тобто збільшення знаменника у наведеному рівнянні. Але K_p при заданій температурі не залежить від тиску, тому p_{H_2} повинен зменшитись. Це відбувається за рахунок реакції введеного водню з йодом, отже рівновага зміщується в бік поглинання доданої речовини (водню).

Аналогічно можна показати, що при зменшенні концентрації водню рівновага зміститься ліворуч.

Отже, при збільшенні концентрації будь-якої з речовин, яка бере участь у реакції, рівновага зміщується в бік витрати цієї речовини; за умов зменшення концентрації речовини рівновага зміщується у бік утворення цієї речовини.

Якісний висновок про вплив зміни концентрації, температури і тиску на рівновагу був зроблений ще у 1885 році Ле Шательє і відомий під назвою «принцип Ле Шательє»:

під впливом зовнішньої дії на рівноважну систему в ній відбувається зміна, спрямована у бік зменшення цієї дії.

Дійсно, при введенні у систему однієї з речовин, які беруть участь в реакції, рівновага зміщується у бік витрати цієї речовини; при підвищенні тиску вона зміщується в бік зменшення числа молів — тиск знижується; при підвищенні температури рівновага зміщується в бік ендотермічної реакції — температура в системі падає.

7. Хімічна рівновага в гетерогенних реакціях

Реакції, що перебігають у системах, які мають різні фізико-хімічні властивості у різних частинах, називають *гетерогенними*. Розглянемо застосування закону дії мас до реакцій, у яких беруть участь рідкі або тверді тіла. Припустимо, що дві речовини в реакції (1) — тверді, а дві інші — газоподібні. Поставивши при парціальних тисках твердих компонентів індекс «т», одержимо для константи рівноваги K_p вираз:

$$K_p = \frac{P_{3(t)}^{n_3} P_4^{n_4}}{P_{1(t)}^{n_1} P_2^{n_2}}$$

Парціальні тиски твердих речовин є тисками їх насичених парів, отже, при даній температурі є сталими, тому їх можна об'єднати з константою рівноваги:

$$K'_p = \frac{P_4^{n_4}}{P_2^{n_2}}$$

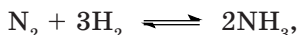
Звідси випливає, що константа рівноваги гетерогенної реакції, в якій беруть участь газоподібні речовини, обумовлюється парціальними тисками цих речовин і не залежить від кількості реагуючих твердих і рідких компонентів, якщо вони не утворюють твердих чи рідких розчинів.

8. Значення теорії хімічної рівноваги для інтенсифікації хімічного і фармацевтичного виробництва

Теорія хімічної рівноваги має велике практичне значення, тому що дає можливість знайти оптимальні умови здійснення того чи іншого хімічного процесу, за яких вихід продуктів даної реакції стає достатньо великим.

Наприклад, розглянемо реакцію синтезу аміаку.

Азот реагує з воднем лише при високих температурах:

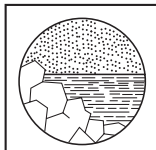


однак при високих температурах вихід аміаку дуже малий. Усі спроби збільшити його довгий час закінчувалися невдачею. Лише на початку ХХ ст., застосувавши закони хімічної рівноваги, вдалося підібрати умови, за яких вихід аміаку став достатнім для проведення процесу у заводському масштабі.

Згідно з принципом Ле Шательє рівновага синтезу аміаку зміщується вправо при підвищенні тиску і зниженні температури, тому що реакція екзотермічна і перебігає із зменшенням числа молів. Однак при низьких температурах швидкість реакції стає настільки малою, що вимагає дуже багато часу для одержання значних кількостей аміаку. Оптимальною для синтезу аміаку є температура $\sim 500^\circ\text{C}$. Але при цій температурі рівновага зсунута ліворуч, тобто для збільшення виходу аміаку потрібна нижча температура. Вихід був знайдений такий: зміщення рівноваги ліворуч компенсували підвищенням тиску.

На цьому прикладі бачимо, яке значення має теорія хімічної рівноваги для інтенсифікації хімічного і фармацевтичного виробництва.

Слід зазначити, що аміак є важливим продуктом основної хімії, знаходить широке застосування в синтезі цілої низки лікарських препаратів, а також входить до складу деяких лікарських засобів. Наприклад, водний розчин з масовою часткою аміаку 10 % під назвою «нашатирний спирт» використовують як засіб швидкої допомоги для збудження дихання і виведення хворих з непритомного стану. Розчин аміаку застосовують внутрішньо як блювотний засіб і зовнішньо як примочки при укусах комах. Аміак входить до складу нашатирно-анісових крапель, грудного еліксиру, аміачного лініменту тощо.



Розділ II

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ І РОЗЧИНИ

ЛЕКЦІЯ №1

Основний закон фазової рівноваги. Діаграми стану однокомпонентних систем. Рівняння Клаузіуса—Клапейрона

ЛЕКЦІЯ №2

Двокомпонентні системи.
Діаграми стану двокомпонентних систем

ЛЕКЦІЯ №3

Основи термодинаміки розчинів. Загальна характеристика розчинів. Ідеальні та реальні розчини. Закон Рауля

ЛЕКЦІЯ №4

Колігативні властивості розбавлених розчинів

ЛЕКЦІЯ №5

Рівновага рідина—пара у бінарних системах.
Закони Коновалова. Перегонка
Рівновага рідина—рідина у бінарних системах.
Взаємна розчинність рідин

ЛЕКЦІЯ №6

Трикомпонентні системи. Розподіл речовини між двома рідкими фазами. Екстракція

Тема лекції № 1:

ОСНОВНИЙ ЗАКОН ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ. ДІАГРАМИ СТАНУ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ. РІВНЯННЯ КЛАУЗІУСА–КЛАПЕЙРОНА

П л а н л е к ц і ї:

1. Основні поняття і визначення.
2. Правило фаз Гіббса.
3. Однокомпонентні системи. Діаграми стану однокомпонентних систем (на прикладі діаграми стану води при невеликому тиску).
4. Рівняння Клаузіуса–Клапейрона і його застосування до фазових перетворень.

Л і т е р а т у р а:

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 55–67.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 61–68.

Додаткова:

1. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; под ред. А.Г. Стромберга. — 4-е изд. — М. : Высш. шк., 2001. — С. 152–174.
2. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 65–73.
3. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.

1. Основні поняття і визначення

Вивчення фізико-хімічних процесів, що відбуваються в простих і складних хімічних системах, нерозривно пов'язане з вченням про фази, або вченням про рівновагу в гетерогенних системах, основи якого були закладені Дж.В. Гіббсом. Але тільки після досліджень М.С. Курнакова і його школи воно вийшло із стадії тільки теоретичного інтересу і увійшло до низки прикладних наук: металургії, галургії, біології, фармації та ін.

Розглянемо, перш за все, найважливіші поняття і визначення.

Системи за однорідністю можуть бути гомогенними і гетерогенними. Система називається *гомогенною*, якщо усередині її немає поверхонь розділу, що відокремлюють різні частини системи, а хімічний склад і термодинамічні властивості однакові у всьому об'ємі. *Гетерогенною* називається система, усередині якої є поверхні розділу, що відокремлюють одну від одної частини системи, які розрізняються за термодинамічними властивостями.

Фазою називається сукупність гомогенних частин гетерогенної системи.

Або більш повне визначення:

Фазою називається сукупність однакових за хімічним складом та фізичними властивостями частин системи, які відокремлені від інших частин поверхнею розділу і відрізняються від них термодинамічними властивостями.

За агрегатним станом фази поділяються на тверді, рідкі і газоподібні. Фази, що знаходяться в твердому або рідкому стані, зазвичай називають *конденсованими фазами*, а фізико-хімічні системи, що складаються з рідких і твердих фаз, називають *конденсованими системами*.

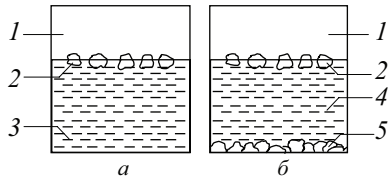


Рис. 1. Приклади гетерогенних фізико-хімічних систем:

- 1 — пара, 2 — лід, 3 — вода,
4 — насичений розчин,
5 — кристали солі

Розглянемо деякі приклади

1. Прикладом трифазної фізико-хімічної системи може бути вода, що знаходиться в трьох агрегатних станах при визначених температурі і тиску (рис. 1, а).

2. Іншим прикладом гетерогенної системи може служити система хлорид натрію — вода, в якій при певних значеннях параметрів в рівновазі можуть знаходитися чотири фази: пара, насичений розчин хлориду натрію у воді, лід і кристали солі, що не розчинилися (рис. 1, б).

Фазовим перетворенням або фазовим переходом називається перехід речовини з однієї фази в іншу.

Складовими частинами називаються хімічно індивідуальні речовини, що входять у дану систему і здатні до самостійного існування, якщо їх ізольовати від інших частин системи.

Кількість кожної із речовин, що входять у систему, в якій відсутні хімічні реакції, не залежить від кількості інших речовин. Склад фаз рівноважної системи в цьому випадку визначається концентраціями всіх речовин.

Якщо в системі перебігають хімічні реакції, то кількості речовин, що входять у рівноважну систему, залежать одна від одної і склад фаз рівноважної системи можна визначити, користуючись концентраціями лише частини речовин.

Речовини, за допомогою яких визначають склад усіх фаз даної рівноважної системи, називаються незалежними складовими частинами, або *компонентами системи*. Як компоненти можуть бути вибрані будь-які речовини, що входять в систему.

Властивості системи визначаються не тим, які речовини вибрані як компоненти, а їх числом, тобто *числом компонентів*.

Число компонентів дорівнює числу речовин мінус число рівнянь, що зв'язують концентрації цих речовин в рівноважній системі:

$$K_n = K - x.$$

Можливе й інше визначення:

числом компонентів є найменше число речовин, яке достатнє для визначення складу будь-якої фази системи.

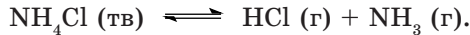
Для пояснення сказаного розглянемо декілька прикладів.

Приклад 1

Простою однофазною багатокомпонентною системою є суміш газів, складена, наприклад, з гелію, водню і аргону. У цій системі неможливі хімічні реакції, а тому рівноважна система може існувати при будь-яких концентраціях кожної з речовин. Отже, число компонентів дорівнює загальному числу речовин: $K_n = K = 3$.

Приклад 2

Розглянемо двофазну систему, що складається з твердого NH_4Cl і газоподібних аміаку NH_3 і хлороводню HCl .



При рівновазі, концентрації речовин, які утворюють газоподібну фазу, підпорядковуються рівнянню $[\text{NH}_3] \cdot [\text{HCl}] = K_p$, а тому число компонентів буде дорівнювати $K_n = 3 - 1 = 2$, тобто для отримання заданої двофазної системи достатньо двох речовин, наприклад NH_3 і HCl або NH_4Cl і HCl .

Якщо ввести другу умову $[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$, то число компонентів зменшиться до одиниці: $K_n = 3 - 2 = 1$.

Дійсно, система, що задовольняє обидва рівняння, може бути одержана з одного твердого хлориду амонію: обидві фази системи можуть бути складені з одного компонента NH_4Cl .

Термодинамічний ступінь свободи (ступінь вільності) C — це параметр системи, який можна довільно змінювати.

Число ступенів свободи (або варіантність системи) дорівнює числу інтенсивних термодинамічних параметрів стану, які можна довільно змінювати в певних межах, не змінюючи числа і виду фаз, що знаходяться в рівновазі.

2. Правило фаз Гіббса

Виходячи з умов термодинамічної рівноваги багатокомпонентних гетерогенних систем, Гіббс (1876) вивів *правило фаз*:

для будь-якої рівноважної термодинамічної системи сума числа ступенів свободи C і числа фаз Φ дорівнює сумі числа незалежних компонентів K і числа зовнішніх факторів p , що впливають на стан системи.

$$C + \Phi = K + n. \quad (1)$$

Правило справедливе при дотриманні таких умов:

- фази мають достатньо великі розміри, так що поверхневими явищами можна знехтувати;
- поверхні розділу фаз є проникними для всіх компонентів системи в будь-яких напрямках.

Значення n залежить від того, за яких умов знаходиться система. Якщо змінними є температура та тиск, то $n = 2$.

Правило фаз дозволяє визначити число незалежних змінних (температура, тиск, концентрація), які можна довільно змінювати в певних межах, не порушуючи кількість та природу співіснуючих фаз. Наприклад, для однокомпонентної системи, якщо число фаз дорівнює трьом, то число ступенів свободи буде дорівнювати нулю. Це означає, що жоден параметр стану системи не можна змінити.

3. Однокомпонентні системи. Діаграми стану однокомпонентних систем (на прикладі діаграми стану води при невеликому тиску)

Графічний вираз залежності між значеннями змінних (T , p , c), що визначають стан системи, називається *діаграмою стану*.

З'ясуємо за допомогою правила фаз Гіббса, яке максимальне число фаз і скільки ступенів свободи може бути в однокомпонентній системі. При наявності однієї фази система матиме два ступені свободи $C = 1 - 1 + 2 = 2$, тобто система біваріантна. В однокомпонентній системі число ступенів свободи не може бути більше двох, оскільки з трьох можливих незалежних змінних p , T і c концентрація відсутня. Тому діаграма стану однокомпонентної системи може бути зображена в площині. Всі точки, криві і області на діаграмах стану є геометричним виразом умови співіснування фаз.

Якщо число ступенів свободи $C = 0$, то $\Phi = 3$. Таким чином, максимально можливе число фаз в однокомпонентній

системі дорівнюватиме трьом. Якщо за приклад однокомпонентної системи взяти воду, то такими фазами є вода, пара і лід. На діаграмі стану води (рис. 2) цьому відповідає точка А (потрійна точка). Варто трохи змінити температуру або тиск, як одна або навіть дві фази будуть втрачені. Системи, в яких число ступенів свободи дорівнює 0 ($C = 1 - 3 + 2 = 0$), називаються *безваріантними (інваріантними)*.

В областях I, II і III може існувати тільки одна фаза (рис. 2). Область I відповідає тим значенням p і T , при яких в системі може бути одна фаза — лід. Області II і III — при яких значеннях тих же змінних система складатиметься тільки з рідкої води або пари відповідно. У середині областей I, II і III можна довільно, але у певних межах, змінювати і тиск, і температуру. При цьому число фаз не змінюється. Це означає, що система має два ступені свободи $C = 1 - 1 + 2 = 2$. Такі системи називаються *двоваріантними*.

Криві AC, AB, AD відповідають рівновазі між відповідними двома фазами.

Наприклад, крива AD показує при яких значеннях p і T можуть співіснувати в рівновазі рідина і пара. Лінія AC характеризує залежність температури замерзання води від тиску і, отже, виражає умови, при яких співіснують кристали льоду і рідка вода. Крива AB характеризує зміну тиску насиченої пари над льодом від температури. Будь-яка точка на лінії AB відповідає рівновазі між льодом і паром. У кожній точці на цих кривих система має один ступінь свободи $C = 1 - 2 + 2 = 1$, тобто довільно можна змінювати або температуру, або тиск, щоб не втратити жодної фази. Двофазна система є *моноваріантною*.

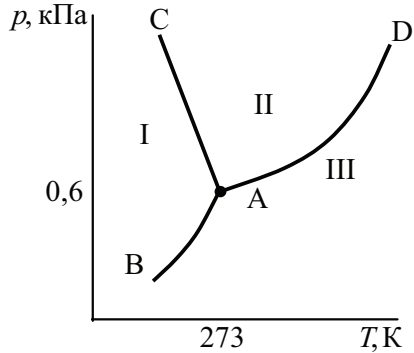


Рис. 2. Діаграма стану води при невеликих тисках:
I — лід, II — рідка вода,
III — пара

4. Рівняння Клаузіуса–Клапейрона і його застосування до фазових перетворень

Хід кривих на діаграмі стану води може бути визначений за допомогою рівняння Клаузіуса–Клапейрона, яке зв'язує тиск насиченої пари з температурою і теплотою фазового перетворення.

Розглянемо виведення цього рівняння. Припустимо, є система, що складається з двох фаз (1 і 2), що знаходяться в стані рівноваги, наприклад, вода та її насичена пара. Skorиставшись рівнянням $dG = Vdp - SdT$ (див. розділ «Основи хімічної термодинаміки»), можемо записати для кожної з фаз:

$$dG_1 = -S_1dT + V_1dp, \quad (2)$$

$$dG_2 = -S_2dT + V_2dp. \quad (3)$$

Оскільки в рівноважних фазах енергії Гіббса G_1 і G_2 рівні, то

$$-S_1dT + V_1dp = -S_2dT + V_2dp.$$

Звідки:
$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}. \quad (4)$$

Оскільки зміна ентропії при фазовому перетворенні

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{\Delta H}{T},$$

то, зробивши відповідну підстановку в рівняння (4), одержимо:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)} \quad \text{або} \quad \Delta H = T \frac{dp}{dT}(V_2 - V_1), \quad (5)$$

де T — температура фазового перетворення (випаровування, сублімації, поліморфного перетворення та ін.), ΔH — теплота фазового перетворення, V_1 і V_2 — об'єми (питомі або молярні) речовини у відповідних фазах.

Для практичного використання рівняння (5) нескінченно малі зміни тиску і температури замінюють малими, але кінцевими змінами цих величин, і тоді рівняння (5) набуває вигляду для рівноваги тверде тіло \longleftrightarrow рідина:

$$\Delta H = T \frac{\Delta p}{\Delta T} (V_2 - V_1). \quad (6)$$

Користуючись рівнянням (6) можна визначити, як змінюється тиск насиченої пари при незначній зміні температури, або як змінюється температура фазового перетворення при зміні тиску. Рівняння (6) також дозволяє знайти приховану теплоту фазового перетворення або зміну об'єму.

Якщо фазова рівновага порушується в результаті значніших змін тиску або температури, то рівняння Клаузіуса–Клапейрона інтегрують.

Для процесів *випаровування* і *сублімації* рівняння (5) перетворюють, припустивши, що $V_2 \gg V_1$ і пара підкоряється законам ідеальних газів. Тоді

$$\Delta H = \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT} \quad \text{або} \quad \Delta H = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}.$$

Розділимо змінні:

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

Проінтегруємо це рівняння в межах від p_1 до p_2 , за умови, що при зміні температури від T_1 до T_2 не змінюється теплота фазового перетворення:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (7)$$

За допомогою рівняння (7) можна розрахувати:

1) теплоту випаровування або сублімації, якщо відомий тиск насиченої пари при двох температурах;

2) знаючи тиск насиченої пари будь-якої рідини при одній температурі і теплоту її випаровування, можна визначити тиск насиченої пари при іншій температурі.

Якщо узяти невизначений інтеграл, то одержимо:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.} \quad (8)$$

З рівняння (8) випливає, що $\ln p$ є лінійною функцією від $1/T$, що дуже зручно для розрахунку теплоти випаровування або сублимації графічним методом (рис. 3).

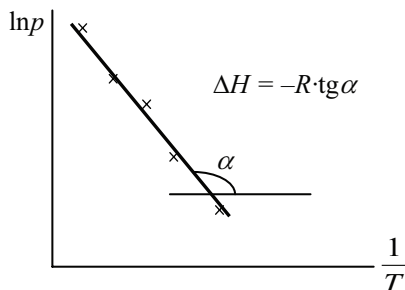


Рис. 3. Залежність $\ln p = f(1/T)$

Тема лекції № 2:

ДВОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ. ДІАГРАМИ СТАНУ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

П л а н л е к ц і ї :

1. Діаграми плавкості двокомпонентних систем з простою евтектикою.
2. Діаграми плавкості бінарних систем, в яких компоненти утворюють хімічну сполуку.
3. Діаграми плавкості бінарних систем, які утворюють тверді розчини.
4. Поняття про фізико-хімічний аналіз. Термічний аналіз, його застосування в фармації, медицині та інших науках.

Л і т е р а т у р а :

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осипенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 67–80.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 85–93.

Додаткова:

1. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; под ред. А.Г. Стромберга. — 4-е изд. — М. : Высш. шк., 2001. — С. 162–174.
2. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 73–83.
3. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — С. 20–25.

4. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. освіти / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2001. — С. 39–67.

5. Киреев В.А. Курс физической химии / В.А. Киреев. — М. : Химия, 1975. — С. 327–328; С. 330–347.

6. Державна Фармакопея України / ДП «Науково-експертний фармакопейний центр». — Х. : РІРЕГ, 2001.— 556 с.

7. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.

1. Діаграми плавкості двокомпонентних систем з простою евтектикою

Двокомпонентними, або бінарними, називаються фізико-хімічні системи, до складу яких входять два компоненти. У таких системах для однозначного визначення їх стану необхідно задати значення таких параметрів: p , T , c_1 , c_2 , де c_1 і c_2 — концентрації компонентів, що входять до складу системи. Рівняння стану двокомпонентної системи має вигляд:

$$f(p, T, c) = 0. \quad (1)$$

Очевидно, якщо задати два параметри, то третій визначиться з рівняння стану. У такому разі діаграма стану будується в координатах p , T , c , тобто це буде просторова діаграма. Але користуватися такою діаграмою досить складно. Тому роблять таке спрощення. Розглядають перетин повної тривимірної діаграми, наприклад, площиною постійного тиску $p = \text{const}$, тобто не враховують вплив одного із зовнішніх факторів (p). При цьому в рівнянні, що виражає правило фаз, і ліва, і права частини зменшуються на одиницю:

$$C + \Phi = K + 1. \quad (2)$$

Розглянемо, як впливають на рівновагу і фазові перетворення в гетерогенних системах термодинамічні параметри, зокрема, температура. Для цього слід побудувати і проаналізувати діаграми стану в координатах: температу-

ра плавлення — склад. Такі діаграми називають *діаграмами плавкості*.

Діаграми плавкості можна побудувати двома способами:

1) за кривими охолодження (або нагрівання), що показують зміну з часом температури кристалізації (розплавлення) чистих речовин та їх сумішей різного складу;

2) визначаючи температури початку та кінця плавлення сумішей різного складу (див. Лабораторний практикум з фізичної і колоїдної хімії).

Слід зазначити, що більш точним є перший спосіб побудови діаграми плавкості, який ми детально розглянемо.

Побудова діаграми плавкості з простою евтектикою

Тип діаграми залежить від того, чи є речовини, що входять до бінарної системи, ізоморфними або неізоморфними, а також від того, можлива або неможлива між ними хімічна взаємодія.

Розглянемо як приклад побудову та аналіз діаграми плавкості двокомпонентної системи, в якій речовини не утворюють між собою хімічних сполук і твердих розчинів. Діаграма стану для таких систем називається *діаграмою плавкості з простою евтектикою* (рис. 1). Діаграми такого типу досить поширені і представляють інтерес для фармації. Як приклади можна назвати такі системи: свинець–сурма, хлорид калію– хлорид літію, α -нафтол–нафталін, фенол–метиламін, камфора–бензойна кислота, аспірин–фенацетин, метилстеарат–парафін та ін.

Для побудови діаграми плавкості речовин А і В, що входять до досліджуваної системи, а також низку сумішей цих речовин різного складу розплавляють. Кожний з одержаних розплавів потім охолоджують та за допомогою точного термометра або термопарі через визначені і невеликі проміжки часу вимірюють в них температуру аж до повного затвердіння кожної суміші (ця операція може бути автоматизована). За одержаними даними будують криві охолодження в координатах температура–час (рис. 1). Криві охолодження А і В відносяться до відповідних чистих компонентів, а криві 1, 2, 3, 4 і 5 — до сумішей складу x_1 ,

тектичною сумішшю, або рідкою евтектикою. Температура її кристалізації T_E називається *евтектичною температурою*. Процес кристалізації рідкої евтектики завершується її переходом у *тверду евтектику*. *Евтектика* не є хімічною сполукою компонентів А і В. Тверда евтектика є сумішшю найдрібніших кристалів обох компонентів. Крива 3 належить до евтектичної суміші (склад евтектичного розплаву x_3). Поява горизонтальної ділянки на цій кривій вказує на значне виділення тепла при постійній температурі, що можна пояснити тільки повним затвердінням розплаву і перетворенням його на тверду евтектику того ж складу. Злами на кривих 1, 2 відповідають температурам кристалізації компонента А з розплавлених сумішей складу x_1 і x_2 , якого в цих розплавах міститься більше, ніж в евтектиці. При цьому не відбувається повної зупинки температури, оскільки у міру кристалізації компонента А розплав збагачується компонентом В, що призводить до подальшого зниження температури твердіння компонента А і необхідності його виділення для ще більшого охолодження розплаву. Температурні зупинки (при $T = T_E$) на кривих 1 і 2 пояснюються тим, що в результаті кристалізації компонента А склад розплаву стає евтектичним і він повністю кристалізується. Аналогічно пояснюється хід кривих 4, 5. Відмінність полягає тільки в тому, що в розплавах складу x_4 і x_5 надлишковим (в порівнянні з його вмістом в евтектиці) є компонент В і тому злами відповідають початку кристалізації з відповідних розплавів саме цього компонента. Горизонтальні відрізки на цих кривих, як і на кривих 1, 2, 3, відображають процес твердіння евтектики.

За одержаними кривими охолодження будують діаграму плавкості з простою евтектикою, як показано на рис. 1.

Область II відповідає умовам (T, c), за яких співіснують твердий компонент А і розплав певного складу, а область III — розплав і твердий компонент В. Якщо узяти в області II (або III) довільну точку O , то це не означає, що твердий компонент А знаходиться в рівновазі з розплавом складу x_1 . Насправді рівноважний розплав матиме склад x_2 (рис. 1).

Маси рівноважних фаз можуть бути визначені за *правилом важеля*. Для проведення розрахунків через точку O (фігуративна точка системи) проводять *ноду (каноду) MN*, яка представляє собою відрізок горизонтальної прямої до перетину з кривими. Точки перетинів (M і N у нашому прикладі) являють собою *фігуративні точки фаз* рівноважної системи. Так, наприклад, у даному випадку маса кристалів A і розплаву складу x_2 розраховується за правилом важеля, для якого уявною точкою опори є точка O :

$$\frac{m_p}{m_m} = \frac{OM}{ON}.$$

Наведене рівняння є математичним виразом правила важеля:

відношення співіснуючих фаз зворотно пропорційне відношенню відрізків ноди, утворених фігуративною точкою системи і фігуративними точками фаз.

Приклад конкретного розрахунку за правилом важеля надано у збірнику задач.

Як вже наголошувалося, для систем з розплавлених і твердих речовин, як правило, паровою фазою і параметром тиску можна знехтувати. У такому разі для області I число ступенів свободи дорівнює двом і, отже, довільно і в невеликих межах можна змінювати обидва параметри, не змінюючи числа і виду фаз, що знаходяться в рівновазі, оскільки зміна складу розплаву не розглядається як зміна виду цієї фази. Для систем, позначених точками на кривих плавкості T_AET_B (*лінії ліквідуса*), число ступенів свободи дорівнює одиниці, тобто довільно і в певних межах можна змінювати тільки одну змінну, щоб не порушити рівноваги. Інша змінна при цьому змінюватиметься у функціональній залежності від першої. У точці перетину кривих плавкості, тобто в евтектичній точці E , в рівновазі знаходяться три фази — дві тверді і розплав евтектичного складу, а тому $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Лінія CD називається *лінією солідуса* (рис. 1).

2. Діаграми плавкості бінарних систем, в яких компоненти утворюють хімічну сполуку

Серед великої різноманітності бінарних систем зустрічаються такі, в яких два компоненти, можуть вступати в хімічну взаємодію, утворюючи хімічну сполуку:



Властивості сполуки $A_m B_n$ відрізнятимуться від властивостей, компонентів A і B . Якщо хімічна сполука $A_m B_n$ є стійкою (не розкладається) при всіх температурах, аж до температури її плавлення, то вона має *конгруентну точку плавлення*, при цьому на діаграмі утворюється максимум.

Принцип побудови діаграм такого типу є таким, як і для діаграм з простою евтектикою. Для випадку, коли утворюється одна стійка хімічна сполука, діаграма плавкості має вигляд (рис. 2).

Діаграма плавкості з хімічною сполукою умовно може бути розділена на дві діаграми стану з простою евтектикою: $A-A_m B_n$ і $A_m B_n-B$. У ній є дві евтектичні точки E_1 і E_2 , відповідні евтектикам, які сполука $A_m B_n$ утворює з компонентами A і B відповідно.

Сукупність кривих aE_1ME_2e називається лінією ліквідуса, а сукупність прямих cd і qr — лінією солідуса.

Максимум на кривій ліквідуса відповідає хімічній сполуці $A_m B_n$, оскільки найвищу температуру плавлення мають чисті речовини, а додавання другого компонента знижує температуру плавлення. Це і пояснює той факт, що праворуч

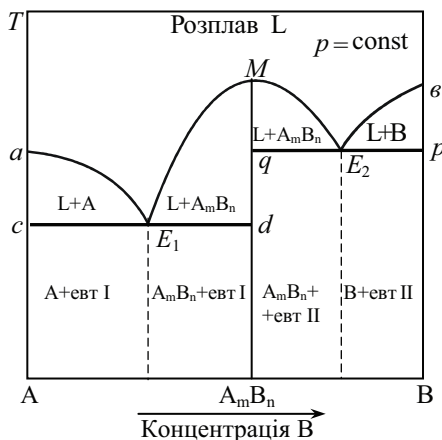


Рис. 2. Діаграма плавкості системи, компоненти якої утворюють стійку хімічну сполуку

і ліворуч від точки максимуму крива плавкості йде вниз. Склад хімічної сполуки відповідає абсцисі точки *M*, яка називається *сингулярною точкою* (вказує на присутність індивідуальної сполуки).

3. Діаграми плавкості бінарних систем, які утворюють тверді розчини

Тверді розчини є однорідними сумішами, що знаходяться в твердому стані. Багато породоутворюючих матеріалів (польові шпати, слюда тощо), а також сплави відносяться до твердих розчинів. Така назва підкреслює, що, як і у випадку рідких розчинів, ми маємо справу з гомогенною системою змінного складу.

При кристалізації можуть утворюватися тверді розчини двох типів (рис. 3). До одного типу відносяться тверді розчини, при кристалізації яких атоми або молекули компонента, що розчиняється, розміщуються у порожнинах кристалічних ґрат розчинника між їх вузлами (рис. 3, *а*). Подібні системи називаються твердими розчинами проникнення. Вони можуть утворюватися лише за умови, що розміри атомів або молекул речовини, що розчиняється шляхом проникнення, невеликі.

При кристалізації твердих розчинів іншого типу атоми і іони речовини, що розчиняється, розташовуються у вузлах кристалічних ґрат замість атомів або іонів розчинника (рис. 3, *б*). Системи, що утворюються у такий спосіб, називаються твердими розчинами заміщення. Для утворення таких розчинів дуже важливо, щоб кристалічні структури компонентів були досить близькі і щоб радіуси атомів або іонів компонентів не дуже сильно розрізнялися. Особливо простими є діаграми плавкості для систем, у яких складові речовини

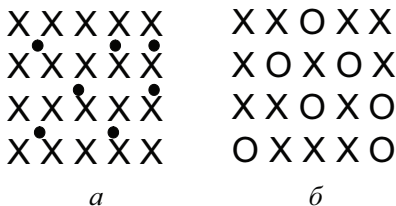


Рис. 3. Схема утворення твердих розчинів:
a — проникнення,
б — заміщення

називаються твердими розчинами заміщення. Для утворення таких розчинів дуже важливо, щоб кристалічні структури компонентів були досить близькі і щоб радіуси атомів або іонів компонентів не дуже сильно розрізнялися. Особливо простими є діаграми плавкості для систем, у яких складові речовини

утворюють безперервні ряди твердих розчинів. Діаграма плавкості для однієї з таких систем зображена на рис. 4. Такий вид діаграми обумовлений тим, що при одній і тій самій температурі склад розплаву, порівняно зі складом твердого розчину, завжди збагачений більш легкоплавким компонентом. Лінія ABC — лінія ліквідуса, вище за яку розташована область розплаву I. Лінія ADC — лінія солідуса, нижче за яку знаходиться область твердого розчину II. У областях I і II системи однофазні і, отже, мають два ступені свободи:

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

Область III, між кривими ABC і ADC , відповідає співіснуванню двох фаз.

Крива ABC характеризує залежність температури кристалізації від складу розплаву, лінія ADC — залежність температури плавлення від складу твердого розчину. Температури плавлення і кристалізації співпадають тільки для індивідуальних речовин, у даному випадку тільки у чистих металів. Температури початку плавлення і початку кристалізації твердого розчину (розплаву) однакового складу різні. Якщо, наприклад, охолоджувати розплав складу, що відповідає точці x_1 , то при температурі t_1 у точці r почнеться кристалізація твердого розчину, склад якого відповідатиме точці q , яка знаходиться на кривій солідуса ADC при тій самій температурі (рис. 4).

При охолодженні розплаву, склад якого відповідає точці x_2 до температури t_2 , він розпадається на дві рівноважні фази: склад твердого розчину відповідає точці M і склад розплаву

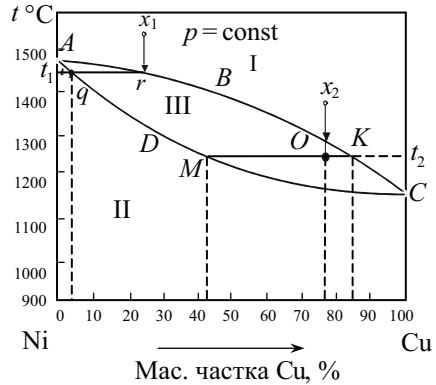


Рис. 4. Діаграма плавкості системи нікель-мідь

відповідає точці K (рис. 4). Співвідношення між масами співіснуючих в рівновазі твердої і рідкої фаз при даній температурі можна визначити за правилом важеля:

$$\frac{m_m}{m_p} = \frac{OK}{OM}.$$

4. Поняття про фізико-хімічний аналіз. Термічний аналіз, його практичне застосування в фармації, медицині та інших науках

Аналіз діаграм стану дає можливість, як це впливає з викладеного вище, з'ясувати наявність хімічних сполук у системі, їх склад та їх здатність до дисоціації при плавленні тощо. Вивчення графіків, що описують залежність будь-якої фізичної властивості системи від її складу, є завданням фізико-хімічного аналізу. Ідея подібного способу дослідження належить Д.І. Менделєєву. Наприкінці XIX — на початку XX ст. фізико-хімічний аналіз досяг блискучого розвитку завдяки роботам М.С. Курнакова та його школи, а також роботам Таммана, Ле Шательє та інших вчених.

Основу методу фізико-хімічного аналізу складає вивчення функціональної залежності між числовими значеннями фізичних властивостей рівноважної системи і факторами, що визначають її рівновагу. Найбільший інтерес представляє залежність властивостей системи від її складу. На даний час розроблені методи, що дозволяють досліджувати більше ніж 40 різних властивостей системи. Залежно від природи системи, що вивчається, досліджують різні фізичні властивості: *теплові* (теплоємність, теплопровідність), *електричні* (електричну провідність), *оптичні* (коефіцієнт заломлення), *механічні* (твердість) тощо. При безперервній зміні тиску, температури або складу фаз властивість системи, що вивчається, наприклад, електрична провідність, питомий об'єм тощо теж змінюється безперервно. Якщо ж одна з фаз зникає або з'являється нова, то властивість системи, що вивчається, змінюється стрибкоподібно. Прикладами таких стрибкоподіб-

них змін властивостей системи при зміні числа фаз можуть служити злами на кривих охолодження при термічному аналізі. На підставі одержаних даних будують діаграми стану, що описують залежність властивості від складу системи. Аналіз цих діаграм дозволяє, не вдаючись до розділення системи на складові частини, судити про характер взаємодії між компонентами та ін.

Фізико-хімічний аналіз широко використовується для вирішення багатьох теоретичних і прикладних питань в хімічній технології, металургії, мінералогії, фармації, косметології та ін.

Сьогодні зростає інтерес біологів до вивчення фазових перетворень білків. Наприклад, криві розчинності білків застосовують при визначенні чистоти білкових препаратів.

Розглянемо деякі приклади використання діаграм плавкості з простою евтектикою у фармацевтичному аналізі, технології ліків та медицині.

Приклад 1. Аналіз подвійних сумішей твердих лікарських речовин, що плавляться без розкладання.

Для виконання аналізу будують діаграму плавкості, а потім визначають температуру плавлення досліджуваної суміші T_1 і проводять паралельно осі абсцис ізотерму. Якщо ця пряма перетинає тільки одну гілку кривої плавкості, то опущений на вісь абсцис перпендикуляр дає шуканий склад суміші (x_1) (рис. 5). Якщо ж пряма (ізотерма T_2) перетинає обидві гілки, то до аналізованої суміші додають незначну кількість одного з компонентів (наприклад, А) та визначають температуру плавлення суміші з добавкою (T_3). З діаграми плавкості (рис. 5) видно, що в одному інтервалі концентрацій добавка повинна призвести до пониження температури

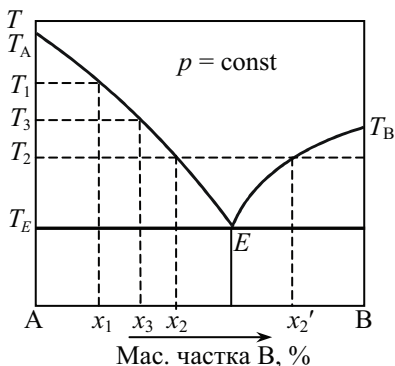


Рис. 5. Визначення складу контрольної суміші

плавлення, а у другому — до підвищення. Залежно від того, як змінилася температура плавлення, встановлюють, яка з двох точок перетину відповідає дійсному складу. Для даного прикладу склад контрольної суміші — x_2 , тому що $T_3 > T_2$.

Приклад 2. Раціональний метод підбору складу супозиторіїв.

У процесі виготовлення супозиторіїв (медичних свічок) необхідно підібрати таку суміш жирових речовин, щоб свічки

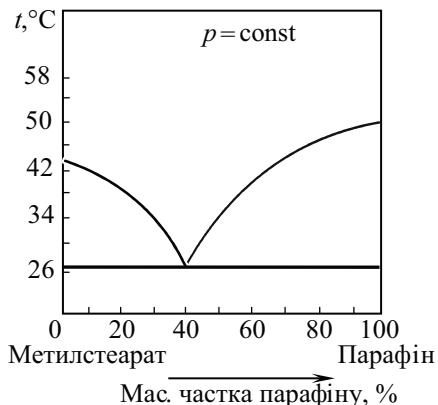


Рис. 6. Діаграма плавкості системи метилстеарат–парафін

плавлялися при $36\text{--}37^\circ\text{C}$ (температура тіла людини) і не розм'якшувалися при температурі нижче 32°C . З цією метою будують діаграми плавкості для подвійних сумішей з різних лікарських речовин, що використовуються у фармацевтичній практиці, та вибирають ту, яка краще задовольняє поставлені вимоги до даної лікарської форми.

М.Х. Глузманом і Б.І. Дашевською було досліджено кілька сумішей з різноманітними компонентами. На рис. 6 зображена одна з побудованих ними діаграм плавкості для системи метилстеарат–парафін. З наведеної діаграми видно, що для приготування свічок придатна суміш, яка складається з 40 % метилстеарату і 60 % парафіну (розм'якшується при 36°C).

М.Х. Глузманом і Б.І. Дашевською було досліджено кілька сумішей з різноманітними компонентами.

Тема лекції № 3:

ОСНОВИ ТЕРМОДИНАМІКИ РОЗЧИНІВ. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗЧИНІВ. ІДЕАЛЬНІ ТА РЕАЛЬНІ РОЗЧИНИ. ЗАКОН РАУЛЯ

П л а н л е к ц і ї:

1. Основні поняття та визначення.
2. Способи вираження концентрації розчинів.
3. Основні напрями у розвитку теорії розчинів.
4. Механізм і умови утворення розчинів.
5. Ідеальні розчини. Закон Рауля.
6. Реальні розчини. Відхилення від закону Рауля.
7. Узагальнене рівняння Рауля. Поняття про активність компонента в розчині.

Л і т е р а т у р а:

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осипенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 89–91.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 68–78.

Додаткова:

1. Курс физической химии : в 2 т. Т. 1 / под ред. Я.И. Герасимова. — М. : Химия, 1970. — 592 с.
2. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 37–43.

3. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — С. 39–50.

4. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.

1. Основні поняття та визначення

Розчином називають дво- або багатокomпонентну гомогенну термодинамічно стійку систему, склад якої може безперервно змінюватися в межах, визначених розчинністю компонентів.

За агрегатним станом розчин може бути рідким, твердим або газоподібним.

Розчини — одна з найпоширеніших систем, що зустрічаються в природі. Повітря, водоймища, гірські породи — це газоподібні, рідкі та тверді розчини.

Усі фізіологічні рідини в організмі людини, тварин, рослин є розчинами. Майже всі лікарські засоби чинять лікувальну дію на організм у розчиненому стані. Синтез і виробництво основної маси препаратів здійснюється в розчинах. Розчини використовують майже в кожному технологічному процесі. Більшість продуктів харчування людини — розчини. Прогрес біології, медицини, фармації, парфумерно-косметичної промисловості значною мірою пов'язаний з розвитком вчення про розчини.

Найбільше практичне значення мають рідкі розчини, особливо водні. Один з компонентів розчину називають розчинником, інші — розчиненими речовинами. Зазвичай, розчинником вважають той компонент, що міститься в надлишку порівняно з іншими компонентами, хоча в термодинамічному відношенні всі компоненти розчину рівноцінні. Якщо один з компонентів — рідина, то саме його називають розчинником (позначають індексом 1).

Основними параметрами стану розчину є температура, тиск і концентрація.

2. Способи вираження концентрації розчинів

1. Молярна концентрація c_i (моль·дм⁻³ або моль·м⁻³) — кількість розчиненої речовини в 1 дм³ або 1 м³ розчину. Часто використовують скорочену форму запису $M = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$, наприклад, 1 М КСl — одномолярний (1 моль·л⁻¹) розчин хлориду калію.

Розраховують c_i за формулою:

$$c_i = \frac{n_i}{V}, \quad (1)$$

де V — об'єм розчину.

2. Моляльна концентрація m_i (моль·кг⁻¹) — кількість розчиненої речовини в 1 кг розчинника. Розраховують її за формулою:

$$m_i = \frac{n_i}{G}, \quad (2)$$

де G — маса розчинника.

3. Молярна частка розчиненої речовини x_i — кількість цієї речовини n_i в 1 моль розчину.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (3)$$

Завжди $\sum x_i = 1$.

4. Масова частка розчиненої речовини w_i — маса розчиненої речовини m_i в одиниці маси розчину m_p :

$$w_i = \frac{m_i}{m_p}. \quad (4)$$

3. Основні напрями у розвитку теорії розчинів

Фізична теорія розчинів (Вант-Гофф, Арреніус, Оствальд) розглядає розчини як системи, утворені в результаті розподілу частинок розчиненої речовини в об'ємі розчину.

Хімічна теорія розчинів (Д.І. Менделєєв, І.А. Каблуков, М.С. Курнаков) розчинення представляє як хімічний процес,

а розчини — як нестійкі хімічні сполуки, що перебувають у стані часткової дисоціації.

Сучасна теорія розчинів поєднує фізичну та хімічну теорії, однак єдиної кількісної теорії, що дозволяє визначати властивості розчину за властивостями компонентів і складом розчину, ще не існує.

4. Механізм і умови утворення розчинів

Розчинення — це самочинний процес утворення розчину з компонентів, що проходить у відкритій системі (тиск і температура постійні). Тобто, термодинамічною умовою утворення розчину є зменшення енергії Гіббса $\Delta G < 0$. Такий процес буде перебігати самочинно доти, доки у системі не встановиться рівновага: розчиняємий компонент (т, р, г) \rightleftharpoons розчиняємий компонент (розчин). При рівновазі $\Delta G = 0$. Механізм розчинення твердих речовин у рідині можна представити у вигляді двох стадій:

- руйнування кристалічної решітки речовини, що розчиняється;
- сольватація іонів і молекул у розчині.

Молекулярно-кінетичні умови утворення розчинів визначаються:

- процесом дифузії частинок речовини, що розчиняється, у розчині;
- зміною структури розчинника;
- міжмолекулярною взаємодією.

Дифузія перебігає доти, доки концентрація розчиненої речовини не зрівняється по всьому об'єму розчину. При утворенні рідкого розчину змінюється структура розчинника, з'являється нова структура з новим розташуванням частинок, у зв'язку з цим змінюються сили міжмолекулярної взаємодії.

5. Ідеальні розчини. Закон Рауля

Ідеальним є розчин, у якому енергія взаємодії між однорідними (А–А, В–В) і різнорідними (А–В) частинками однакова. В ідеальних розчинах властивості окремих компонен-

тів не відрізняються від їхніх властивостей в індивідуальному стані. Утворення такого розчину не супроводжується тепловим ефектом ($\Delta H = 0$) і зміною об'єму ($\Delta V = 0$). Зміну ентропії та енергії Гіббса при утворенні бінарного ідеального розчину виражають рівняннями

$$\Delta S_{\text{зміш}} = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{зміш}} = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (6)$$

де x_1 і x_2 — молярні частки компонентів розчину. Оскільки $x_1 < 1$ і $x_2 < 1$, то $\ln x_1 < 0$, $\ln x_2 < 0$, і тоді $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$, тобто утворення розчину проходить самочинно зі збільшенням ентропії.

Однією з важливих властивостей рідини є тиск її насиченої пари. Для чистої рідини тиск насиченої пари залежить від температури, для розчинів — від температури та концентрації. При розчиненні речовини в даному розчиннику зменшується число молекул розчинника в одиниці об'єму, і відповідно, на одиницю поверхні, отже, зменшується число молекул, що переходять за одиницю часу з рідкої фази в пароподібну. У результаті рівновага між рідиною та парою встановиться при меншій концентрації пари, тобто при меншому її тиску. Таким чином, тиск насиченої пари розчинника над розчином p_1 завжди менший, ніж над чистим розчинником p_1^0 .

Закон Рауля:

для розведених розчинів при сталій температурі тиск насиченої пари розчинника над розчином прямо пропорційний його мольній частці x_1 у розчині:

$$p_1 = p_1^0 x_1. \quad (7)$$

З огляду на те, що $x_1 = 1 - x_2$, де x_2 — мольна частка розчиненої речовини, одержимо:

$$p_1 = p_1^0 (1 - x_2) = p_1^0 - p_1^0 x_2,$$

$$p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2$$

та
$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2, \quad (8)$$

де $p_1^0 - p_1$ — зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$ — відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином.

Тому інше формулювання закону Рауля:

відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини в розчині.

Розчини, які підпорядковуються закону Рауля, називаються *ідеальними*. Ідеальні розчини — це межа, до якої прагнуть всі розчини при розведенні.

Властивості, що наближаються до ідеальних, мають розчини:

- близьких за структурою речовин (наприклад, суміші бензол–толуол);
- ізомерів (вуглеводні);
- речовин різного ізотопного складу ($\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$);
- гранично розведені.

Розглянемо ідеальний розчин, що складається із двох летких компонентів. Відповідно до закону Рауля парціальні тиски пари кожного з компонентів дорівнюють:

$$p_1 = p_1^0 x_1, \quad p_2 = p_2^0 x_2.$$

Загальний тиск пари розчину:

$$P = p_1 + p_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 =$$

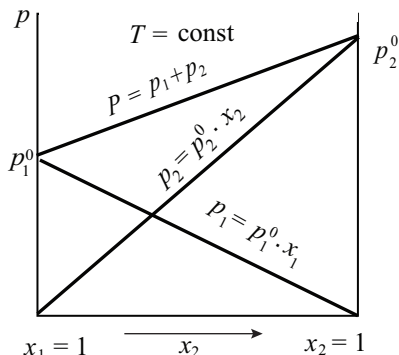


Рис. 1. Залежність загального та парціальних тисків від складу ідеального розчину

$$= p_1^0(1 - x_2) + p_2^0 x_2 = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)x_2. \quad (9)$$

Отже, загальний тиск пари розчину є лінійною функцією від x_2 (рис. 1). При $x_2 = 0$ і $x_1 = 1$ одержуємо: $P = p_1^0$ і $p_2 = 0$, а при $x_2 = 1$ і $x_1 = 0$ маємо $p_1 = 0$ і $P = p_2^0$.

6. Реальні розчини. Відхилення від закону Рауля

Більшість реальних розчинів не підпорядковується закону Рауля. *Відхилення від закону Рауля* бувають двох типів: *додатні* — відхилення тиску пари від лінійної залежності в бік більших значень і *від'ємні* — відхилення в бік менших значень. Основними причинами відхилень є міжчастинкові взаємодії, внаслідок чого може бути:

- розпад асоціатів одного з компонентів;
- хімічна взаємодія між компонентами;
- зміна сил міжмолекулярної взаємодії при зміні концентрації розчину.

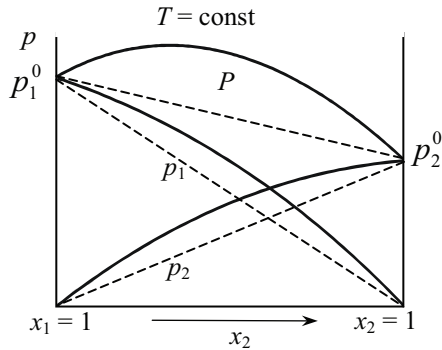


Рис. 2. Залежність загального та парціального тисків від складу розчинів з додатними відхиленнями від закону Рауля

Прикладом систем, у яких відбувається *розпад асоціатів*, є системи спирт–насичений вуглеводень. Утворення розчину супроводжується поглинанням теплоти, теплота випаровування зменшується, розчин має значні додатні відхилення тиску пари від лінійної залежності, пов'язані з тим, що виділення окремих молекул вимагає меншої витрати енергії, ніж молекул, об'єднаних в асоціати (рис. 2).

Якщо в системі утворюються *сполуки між молекулами компонентів* (наприклад ефір–хлороформ), то сили взаємодії між частинками в розчині більші, ніж у чистих розчинниках, тому перехід з рідкої фази в пароподібну утруднений.

Утворення розчину супроводжується значним виділенням теплоти, теплота випаровування більша, ніж для чистих (неасоційованих) компонентів, і тиск пари має від'ємні відхилення від лінійної залежності, тобто він менший, ніж розрахований за законом Рауля (рис. 3).

Третій фактор пов'язаний зі зміною сил міжмолекулярної взаємодії при утворенні розчину. У системах з компонентів,

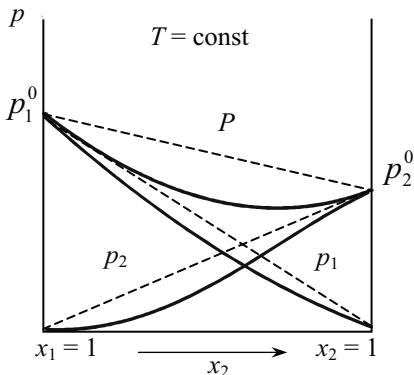


Рис. 3. Залежність загального та парціального тисків від складу розчинів з від'ємними відхиленнями від закону Рауля

близьких за молекулярними властивостями, сили взаємодії між молекулами різних компонентів мало відрізняються від сил взаємодії однакових молекул, тому при утворенні розчину умови існування молекул даного компонента істотно не змінюються й розчини поведуться як ідеальні. Якщо розчин утворюється з несхожих компонентів, то сили взаємодії між молекулами різних компонентів відрізняються від сил взаємодії однакових молекул, і умови існування молекул даного компонента в розчині будуть відрізнятися від умов існування їх у чистому компоненті. Це призведе до відхилення від ідеальності. Третій фактор ніколи не викликає таких сильних відхилень, як перші два, але він діє в більшості систем і при відсутності впливу перших двох факторів.

7. Узагальнене рівняння Рауля.

Поняття про активність компонента в розчині

Неідеальність реальних розчинів у сучасній термодинаміці враховується за допомогою активності, введеної за пропозицією Льюїса.

Для реального розчину моляльна частка в рівнянні закону Рауля замінюються на активність:

$$p_i = p_i^0 a_i. \quad (10)$$

Активність — це величина, підстановка якої замість концентрації в термодинамічні рівняння робить їх справедливими для реальних систем.

Вирішуючи рівняння (10) відносно a_i , знаходимо:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}.$$

Звідси випливає, що, по-перше, a_i є величиною безрозмірною й, по-друге, являє собою відносну активність, оскільки виражена відношенням тиску пари компонента в даному розчині до тиску пари компонента в чистому стані, що є стандартним станом, стосовно якого визначається активність і в якому вона, як величина c_i , дорівнює одиниці. При вивченні властивостей розчинів неелектролітів, пов'язаних з використанням активності, як стандартний зазвичай вибирається саме цей стан.

Величина активності може бути виражена добутком так званого коефіцієнта активності y_i на концентрацію відповідного компонента розчину, наприклад,

$$a_i = y_i c_i.$$

Звідси:

$$y_i = \frac{a_i}{c_i}.$$

Таким чином, коефіцієнт активності характеризує той вплив, що чинить відхилення від ідеальності в даному розчині на концентрацію компонента.

Тема лекції № 4:

КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗВЕДЕНИХ РОЗЧИНІВ

П л а н л е к ц і ї :

1. Підвищення температури кипіння розчинів неелектролітів. Ебуліоскопія.
2. Зниження температури замерзання розчинів неелектролітів. Кріоскопія.
3. Осмос. Осмотичний тиск. Осмометрія.
4. Колігативні властивості розчинів електролітів.
5. Застосування колігативних властивостей розведених розчинів у фармації.

Л і т е р а т у р а :

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осипенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 91–100.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — 487 с.

Додаткова:

1. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 58–65.
2. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармацев. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — С. 39–50.
3. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия : учеб. для с.-х. спец. вузов / Р.А. Хмельницкий. — М. : Высш. шк., 1988. — 400 с.
4. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.

1. Підвищення температури кипіння розчинів неелектролітів. Ебуліоскопія

Колігативними властивостями розведених розчинів називають властивості, які залежать тільки від числа частинок у розчині і природи розчинника. До них відносять:

- відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином;
- підвищення температури кипіння розчинника у розчині;
- зниження температури замерзання розчинника у розчині;
- осмотичний тиск розчину.

Температура кипіння розчину нелеткої речовини завжди вища, ніж температура кипіння розчинника. На p - T -діаграмі (рис. 1, *a*) крива OA являє собою залежність тиску насиченої пари розчинника від температури, криві BC і DE — такі ж залежності для розчинів. Рідина кипить при тій температурі, при якій тиск насиченої пари її дорівнює зовнішньому тиску. Якщо з точок перетину ізобари $p = 101,3$ кПа з кривими OA , BC і DE опустити перпендикуляри на вісь абсцис, то точки T_0 , T_1 і T_2 будуть відповідати температурам кипіння чистого розчинника і розчинів. Отже, з діаграми видно, що температури кипіння розчинів вищі, ніж температура кипіння розчинника. Різниця між температурами кипіння розчину і розчинника називається підвищенням температури кипіння $\Delta T_{\text{кип}} = T - T_0$. Цю величину для ідеальних розчинів можна обчислити, виходячи із закону Рауля.

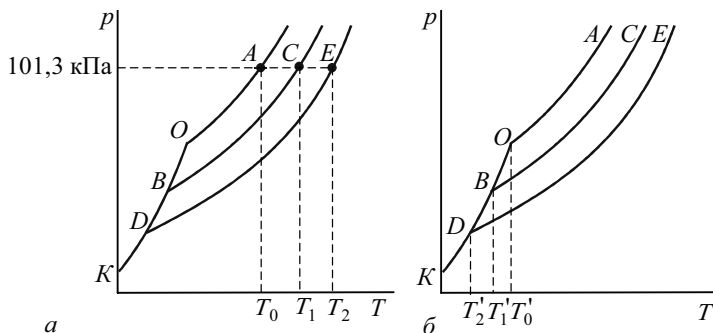


Рис.1. Підвищення температури кипіння (*a*) і зниження температури замерзання (*б*) розведених розчинів

У рівнянні Клапейрона–Клаузіуса (лекція №1) замінимо нескінченно малі зміни температури (dT) і тиску (dp) на скінченні величини ΔT і Δp :

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT_0^2} \cdot \Delta T_{\text{кип}} \quad (1)$$

або

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{вип}}} \cdot \frac{\Delta p}{p_1^0}.$$

Підставляючи в (1) величину $\frac{\Delta p}{p_1^0}$ з рівняння закону Рауля, одержуємо:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{вип}}} \cdot x_2. \quad (2)$$

Для розведених розчинів $x_2 \approx \frac{n_2}{n_1}$. Враховуючи, що

$$m = \frac{n_2 \cdot 1000}{n_1 M_1},$$

маємо:

$$x_2 = \frac{m M_1}{1000}, \quad (3)$$

де m — моляльна концентрація, M_1 — молярна маса розчинника.

Підставляємо (3) в (2) і одержуємо:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_{\text{вип}} \cdot 1000} \cdot m$$

або

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{1000 l_{\text{вип}}} \cdot m, \quad (4)$$

де $l_{\text{вип}} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{M_1}$ — питома теплота випаровування розчинника.

Величина

$$\frac{RT_0^2}{1000l_{\text{вип}}} = E \quad (5)$$

називається *ебуліоскопічною сталою розчинника*. Враховуючи (5), рівняння (4) набуває вигляду:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m. \quad (6)$$

Ебуліоскопічна стала чисельно дорівнює $\Delta T_{\text{кип}}$ при $m = 1$, якщо розчин при цій концентрації має властивості ідеального (*фізичний смисл E*).

Метод дослідження властивостей розчинів, що базується на визначенні температури їхнього кипіння, називається *ебуліоскопією*. Прилад для визначення температури кипіння зображений на рис. 2. Пара розчинника з колби 1 через трубку 2 потрапляє в градуйовану мензурку 3 з отвором для випускання пари 4 і проходить через розчинник, який в ній міститься. Виділення теплоти в результаті конденсації пари примушує розчинник у мензурці кипіти. Температуру кипіння вимірюють за допомогою термометра Бекмана 5. Колба з розчинником має запобіжну трубку 6. Після вимірювання температури кипіння чистого розчинника в мензурку поміщують розчин нелеткої речовини і повторюють дослід.

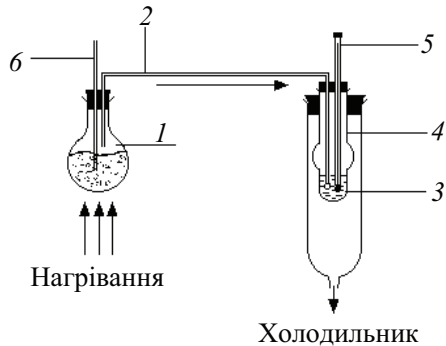


Рис. 2. Прилад для визначення температури кипіння розчинів:

- 1 — колба, 2 — трубка,
- 3 — градуйована мензурка,
- 4 — отвір для випуску пари,
- 5 — термометр Бекмана,
- 6 — запобіжна трубка

2. Зниження температури замерзання розчинів неелектролітів. Кріоскопія

Зменшення тиску насиченої пари над розчином призводить до зниження температури його замерзання. На діаграмі (рис. 1, б) крива OK відображає залежність тиску насиченої пари над твердою фазою від температури (тверда фаза містить тільки розчинник). Точки перетину кривої OK з кривими OA , BC , DE визначають температури, при яких рідка і тверда фази перебувають в рівновазі, тобто температури замерзання чистого розчинника і розчинів. Оскільки криві BC і DE проходять нижче кривої OA , то температури замерзання розчинів нижчі, ніж температури замерзання чистого розчинника T'_0 . Різницю температур замерзання чистого розчинника і розчину $T'_0 - T'$ називають зниженням температури замерзання розчину ΔT_s .

Користуючись рівнянням Клапейрона–Клаузіуса і законом Рауля, можна показати (як і у випадку $\Delta T_{\text{кип}}$), що

$$\Delta T_s = R \frac{T_0'^2}{1000l_{\text{пл}}} \cdot m, \quad (7)$$

де $l_{\text{пл}}$ — питома теплота плавлення твердого розчинника, m — моляльна концентрація розчину. Коефіцієнт пропорційності $R \frac{T_0'^2}{1000l_{\text{пл}}} = K$ називають *кріоскопічною сталою розчинника*. Отже,

$$\Delta T_s = K m. \quad (8)$$

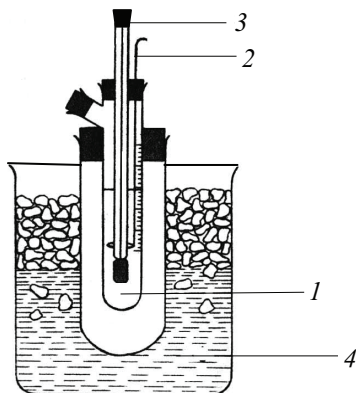


Рис. 3. Прилад для визначення температури замерзання розчинів: 1 — скляна пробірка, 2 — мішалка, 3 — термометр Бекмана, 4 — стакан з охолоджуючою сумішшю

Кріоскопічна стала чисельно дорівнює зниженню температури замерзання в одномолярному розчині з властивостями ідеального (*фізичний смисл K*).

Метод вивчення властивостей розчинів, що базується на вимірюванні температури їх замерзання, був розроблений Бекманом і одержав назву *кріоскопії*. Прилад для вимірювання температури замерзання зображений на рис. 3. У скляну пробірку 1 вміщують певну масу розчинника (або розчину). Його повільно охолоджують, перемішуючи мішалкою 2, і вимірюють температуру за допомогою термометра Бекмана 3. Пробірка 1 захищена кожухом, який міститься в стакані з охолоджуючою сумішшю 4.

3. Осмос. Осмотичний тиск. Осмометрія

Уявимо собі, що розчин будь-якої речовини певної концентрації міститься в посудині, зануреній в іншу посудину з розчином тієї ж речовини меншої концентрації. Дно внутрішньої посудини виготовлене з напівпроникної мембрани, яка пропускає молекули розчинника і не пропускає молекул розчиненої речовини. В цьому випадку процес вирівнювання концентрацій відбувається за рахунок переходу молекул розчинника із зовнішньої посудини до внутрішньої. Такий процес однієї дифузії через напівпроникну мембрану називають *осмосом*.

Слід зазначити, що молекули розчинника можуть переходити через мембрану в обох напрямках, але швидкість процесу дифузії розчинника у більш концентрований розчин перевищує швидкість протилежного процесу.

Прилад для кількісного вивчення осмосу, що називається осмометром, наведений на рис. 4. Дном внутрішньої

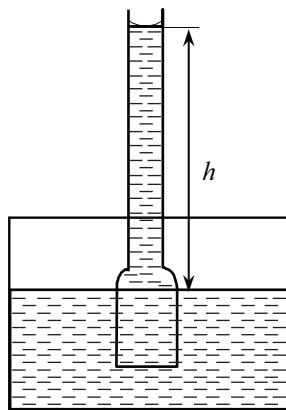


Рис. 4. Схема приладу для вимірювання осмотичного тиску

посудини із трубкою (осмотичної комірки) є напівпроникна мембрана. У зовнішню посудину наливають розчинник, у внутрішню — розчин. У результаті переходу розчинника із зовнішньої посудини у внутрішню рівень рідини в трубці поступово збільшується.

Це триває доти, поки під впливом гідростатичного тиску стовпа рідини висотою h на розчин в осмотичній комірці швидкість дифузії розчинника в протилежних напрямках не зрівняється. Після цього рівень розчину в трубці більше не підвищується, отже, встановлюється рівновага.

Тиск, який необхідно прикласти в процесі осмосу до розчину в осмотичній комірці, щоб досягти рівноваги, називається *осмотичним тиском*.

Вант-Гофф виявив, що осмотичний тиск розведених розчинів підпорядковується законам ідеального газу. Закон Вант-Гоффа–Пфєффера формулюється так:

осмотичний тиск розчину дорівнює тому тиску, який мала б розчинена речовина, якби вона при даній температурі була б у газоподібному стані і займала б такий самий об'єм, що займає розчин.

Для розрахунку осмотичного тиску застосовують рівняння стану ідеального газу $\pi V = nRT$. Оскільки $c = \frac{n}{V}$, то:

$$\pi = cRT, \quad (9)$$

де c — молярна концентрація розчину.

Явище осмосу відіграє велику роль у життєдіяльності організмів. Внутрішньоклітинний тиск зумовлює *тургор* клітин. Кров, лімфа та інші тканинні рідини організму людини мають у нормі осмотичний тиск приблизно $(7,7 \div 8,0) \cdot 10^5$ Па при 37°C . Такий самий осмотичний тиск має водний розчин з масовою часткою натрію хлориду $0,9\%$, який називається *фізіологічним*. Розчини, що мають однакові осмотичні тиски, називають *ізотонічними* або *ізоосмотичними*. Ізотонічність — це одна із вимог, що висуваються до очних крапель, інфузійних розчинів. Ізотонічні крові багатокomпонентні

фізіологічні розчини застосовують при великих втратах крові та при сильному зневодненні організму.

В більш розведених розчинах (*гіпотонічних*) клітини набрякають і лопаються (явище *лізису*). Наприклад, еритроцити, поміщені в гіпотонічний розчин, руйнуються та забарвлюють його в червоний колір (явище *гемолізу*). У концентрованих розчинах (*гіпертонічних*) клітини зморщуються (явище *плазмолізу*).

При патологічних станах локальні зміни осмотичного тиску тканинних рідин можуть бути досить великими. Наприклад, при запаленні відбувається розпад білків, що призводить до збільшення кількості частинок у осередку запалення і значно підвищує в ньому осмотичний тиск.

Інколи в медичній практиці застосовують гіпертонічні розчини. Наприклад, при лікуванні глаукоми у вену вводять гіпертонічний розчин сечовини, що дозволяє «відтягнути» надлишок вологи з передньої камери ока.

У хірургії застосовують гіпертонічні пов'язки — марлю, змочену в гіпертонічному розчині NaCl. Їх вводять у рани, при цьому ранева рідина рухається назовні по марлі і рана очищується від мікроорганізмів, гною тощо.

Осмотичний тиск вимірюють двома основними методами.

Статичний метод базується на тому, що осмотичний тиск розчину урівноважується тиском стовпа рідини, який виникає при проникненні розчинника в розчин.

Статичний осмометр, представлений на рис. 5, містить камеру 1, дном якої є напівпроникна мембрана. Розчин наливають у комірку через верхній отвір 2, куди для вимірювання тиску вставляють градуйований капіляр. Камера з розчином вставляється в посудину 3, заповнену чистим розчинником. Посудина закривається пришліфованою кришкою для того, щоб розчинник не випаровувався.

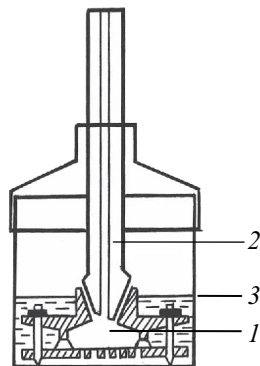


Рис. 5. Статичний осмометр:
1 — камера,
2 — верхній отвір,
3 — посудина

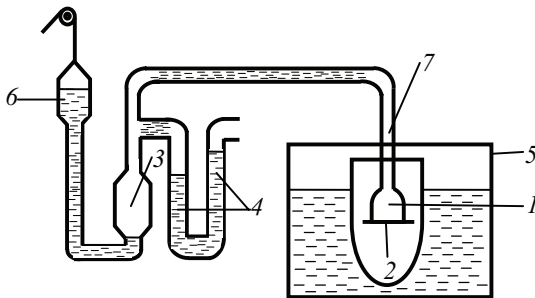


Рис. 6. Схема компенсаційного осмометра: 1 — осмотична комірка, 2 — мембрана, 3 — аспіратор, 4 — манометр, 5 — термостат, 6 — верхня частина аспірації, 7 — капіляр

саційний осмометр О.В. Думанського. Осмотична комірка 1 з'єднується з мембраною 2, аспіратором 3 і манометром 4. Комірку і зовнішню посудину поміщують у термостат 5. Підніманням верхньої частини аспірації 6 регулюється зовнішній тиск. При надлишковому зовнішньому тиску меніск у капілярі 7 опускається зі швидкістю v_1 , пропорційною надлишковому тиску $p_1 - \pi$. При пониженому зовнішньому тиску меніск підіймається зі швидкістю v_2 , яка пропорційна різниці $\pi - p_2$. Відношення швидкостей руху розчинника по капіляру v_1/v_2 дорівнює відношенню різниць тисків:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_1 - \pi}{\pi - p_2},$$

звідки

$$\pi = \frac{v_1 p_2 + v_2 p_1}{v_1 + v_2}. \quad (10)$$

Якщо на розчин у осмотичній комірці діє тиск, що перевищує осмотичний, розчинник переходить через мембрану у більш розбавлений розчин. Такий процес називають *зворотним осмосом*. Його застосовують для одержання надчистої води, опріснювання морської води тощо.

4. Колігативні властивості розчинів електролітів

Експериментальні дослідження показали, що колігативні властивості навіть дуже розведених розчинів електролітів значно відхиляються від властивостей ідеальних розчинів. Для оцінки величини цих відхилень Вант-Гофф запропонував коефіцієнт i — *ізотонічний коефіцієнт*.

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кип.експ}}}{\Delta T_{\text{кип.теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{з.експ}}}{\Delta T_{\text{з.теор}}} = \frac{\pi_{\text{експ}}}{\pi_{\text{теор}}}, \quad (11)$$

де $\Delta T_{\text{кип.теор}}$, $\Delta T_{\text{з.теор}}$, $\pi_{\text{теор}}$ — значення, розраховані за величинами концентрацій.

Виведемо рівняння, яке зв'яже ізотонічний коефіцієнт зі ступенем дисоціації електроліту у розчині.

Якщо в 1 л розчинити c моль електроліту, що розпадається на ν іонів, то продисоціює αc моль, утвориться $\nu \alpha c$ моль іонів і залишиться не дисоційованим $(c - \alpha c)$ моль. Загальне число частинок буде:

$$c - \alpha c + \nu \alpha c = ic.$$

Звідси:

$$i = 1 + \alpha (\nu - 1). \quad (12)$$

Ступінь дисоціації, як показали експериментальні дослідження, залежить від природи розчиненої речовини і розчинника, концентрації та температури. При розведенні розчину ступінь дисоціації збільшується. Наприклад, для бінарного електроліту значення ізотонічного коефіцієнта знаходиться в межах від 1 до 2.

У розчинах електролітів число частинок в i разів більше, ніж у розчинах неелектролітів тієї ж концентрації. Отже, значення колігативних властивостей розчинів електролітів теж будуть більше, ніж у розчинах неелектролітів в i разів.

5. Застосування ебуліоскопії, кріоскопії та осмометрії у фармації

Вимірювання величин колігативних властивостей найчастіше використовують для визначення молекулярних мас

розчинених речовин. Серед цих методів найбільш уживаною є *кріоскопія* завдяки точності і нескладному апаратурному оформленню. За цим методом, враховуючи, що молярна концентрація дорівнює:

$$m = \frac{w_2 \cdot 1000}{w_1 M_2},$$

де w_1 і w_2 — наважки відповідно розчинника й розчиненої речовини, M_2 — молекулярна маса розчиненої речовини, з рівняння (8) одержимо:

$$M_2 = K \frac{w_2 \cdot 1000}{w_1 \cdot \Delta T_3}.$$

Кріоскопічний метод застосовують у фармації для визначення молярної маси нових лікарських і фізіологічно активних речовин, а також для оцінки ізотонічної концентрації, при розробці нових лікарських форм. Сутність оцінки ізотонічної концентрації полягає у визначенні ΔT_3 розчину лікарської речовини. Знайдена величина ΔT_3 повинна бути такою ж, як для рідин організму. У фармацевтичній практиці для визначення молекулярної маси фізіологічно активних речовин часто використовують *метод Раста*, який заснований на застосуванні камфори як розчинника. Завдяки тому, що кріоскопічна стала камфори дорівнює 40, величина ΔT_3 у ній набагато більша, ніж у воді або інших розчинниках, і тому похибка визначення молекулярної маси суттєво зменшується. У деяких випадках, коли не потрібно дуже великої точності, вимірювання за методом Раста можна проводити користуючись лабораторним термометром із ціною поділки $0,1^\circ$. Але цей метод має обмеження, тому що температура плавлення камфори висока ($t_{\text{пл}} = 178^\circ\text{C}$) і розчинена речовина може розкладатися.

Визначення $\Delta T_{\text{кип}}$ водно-спиртових сумішей використовують для кількісного визначення спирту в цих сумішах:

$$w_2 = \frac{M_2 w_1 \Delta T_{\text{кип}}}{E \cdot 1000}.$$

Осмометричний метод застосовують, головним чином, для визначення молярних мас високомолекулярних сполук (розділ «Фізико-хімія високомолекулярних сполук та їх розчинів»).

Тема лекції № 5:

**РІВНОВАГА РІДИНА-ПАРА
У БІНАРНИХ СИСТЕМАХ.
ЗАКОНИ КОНОВАЛОВА.
ПЕРЕГОНКА.
РІВНОВАГА РІДИНА-РІДИНА
У БІНАРНИХ СИСТЕМАХ.
ВЗАЄМНА РОЗЧИННІСТЬ РІДИН**

П л а н л е к ц і ї :

1. Криві Коновалова. Закони Коновалова.
2. Фракційна перегонка. Схема ректифікаційної колони.
3. Методи розділення азеотропних сумішей.
4. Взаємна розчинність рідин. Бінарні системи з обмеженою розчинністю в рідкій фазі.
5. Перегонка з водяною парою.
6. Перегонка під вакуумом. Молекулярна перегонка.

Л і т е р а т у р а :

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 100–110.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 93–109.

Додаткова:

1. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 45–57.

2. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — С. 39–50.

3. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.

1. Криві Коновалова. Закони Коновалова

Характерною особливістю рівноваги між розчином, що складається з летких компонентів, і його насиченою парою є різний склад рівноважних фаз. Д.П. Коновалов, досліджуючи склад насиченої пари бінарних систем, будував діаграми, які в подальшому одержали назву кривих Коновалова.

Діаграми для неідеальних і ідеальних розчинів представлені на рис. 1–3. На діаграмі 1, *a* верхня крива відображає залежність тиску насиченої пари від складу розчину, а нижня крива — залежність тиску насиченої пари від складу пари. Ці криві розділяють діаграму на три поля. Верхнє дає значення x і p , при яких існує розчин, нижнє — пара, поле між двома кривими відповідає двофазній системі. Як видно з рис. 1 і 2, в рівновазі з розчином складу x_1 перебуває пара складу x_2 , збагачена порівняно з розчином більш летким компонентом В (він має більший тиск насиченої пари і відповідно меншу температуру кипіння). При додаванні до розчину компонента В тиск насиченої пари над розчином підвищується. Цей висновок був зроблений Д.П. Коноваловим і складає зміст *першого закону Коновалова*:

насичена пара порівняно з рівноважним розчином збагачена тим компонентом, додавання якого до розчину збільшує тиск насиченої пари над розчином або зменшує температуру його кипіння.

На рис. 1, *b* зображені криві залежності температури кипіння від складу розчину (нижня крива) і пари (верхня крива).

Із збільшенням тиску насиченої пари розчину температура кипіння його зменшується. Тому криві $T_{\text{кип}} - \text{склад}$ мають вигляд, протилежний кривим $p - \text{склад}$. Нижня крива називається кривою кипіння розчину, а верхня — кривою конденсації пари. Розчину складу x_1 відповідає пара складу x_2 , збагачена компонентом В, додавання якого до розчину зменшує температуру його кипіння.

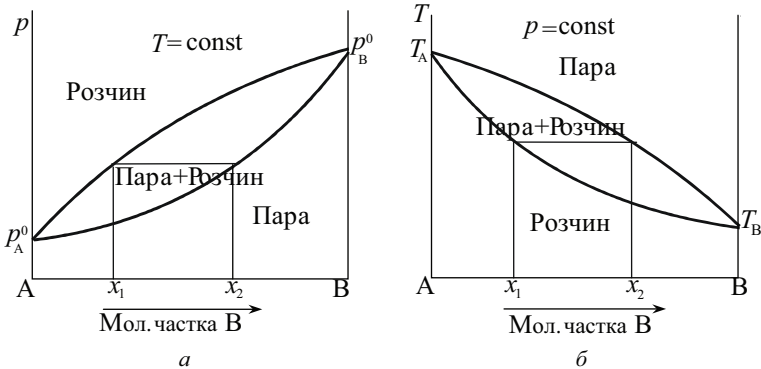


Рис. 1. Залежності тиск насиченої пари – склад (а) і температура кипіння — склад (б) для неідеальних розчинів

Для ідеальних розчинів залежність тиску насиченої пари від складу розчину лінійна (рис. 2, а). Як зазначалося вище (див. попередню лекцію), ця залежність описується рівнянням:

$$P = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0)x_B. \quad (1)$$

Оскільки p_A^0 і p_B^0 залежать тільки від температури, то при $T = \text{const}$ рівняння (1) є рівнянням прямої. При $p = \text{const}$ лінія розчину (залежність температури кипіння від складу розчину) для ідеальних розчинів викривляється (рис. 2, б), бо при зміні температури p_A^0 і p_B^0 змінюються по-різному.

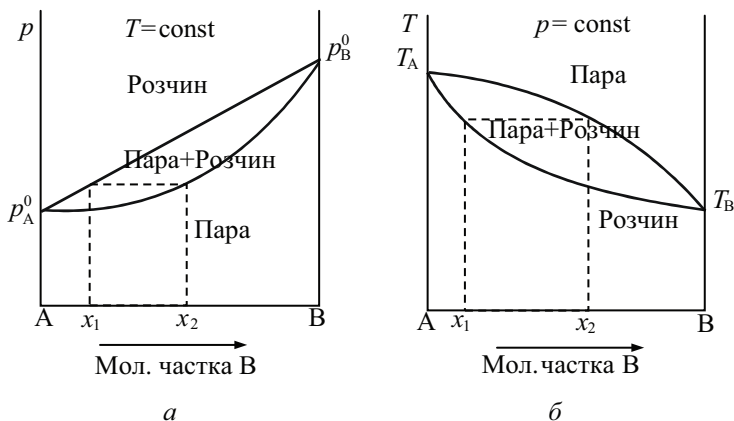


Рис. 2. Залежності тиск насиченої пари — склад (а) і температура кипіння — склад (б) для ідеальних розчинів

При значних додатніх або від’ємних відхиленнях від закону Рауля на кривих Коновалова можуть з’явитися екстремуми і вони мають вигляд, зображений на рис. 3. Як видно з діаграм, у точках екстремуму склад розчину і пари однаковий. Другий закон Коновалова:

у точках максимуму та мінімуму на кривих загального тиску і температури кипіння склад пари і рівноважного з нею розчину однаковий. Такі розчини називаються азеотропами, або азеотропами.

Азеотропи з мінімумом температури кипіння зустрічаються частіше, ніж з максимумом. До них належать: вода–етанол, ацетон–метанол, бензол–оцтова кислота та інші. Прикладами азеотропів з максимумом температури кипіння можуть бути хлороформ–ацетон, вода–мурашина кислота, вода–фтороводень.

Треба зазначити, що в ідеальних розчинах та системах з невеликими відхиленнями від закону Рауля (без екстремумів) пара завжди збагачена порівняно з розчином більш летким компонентом (рис. 1 і 2).

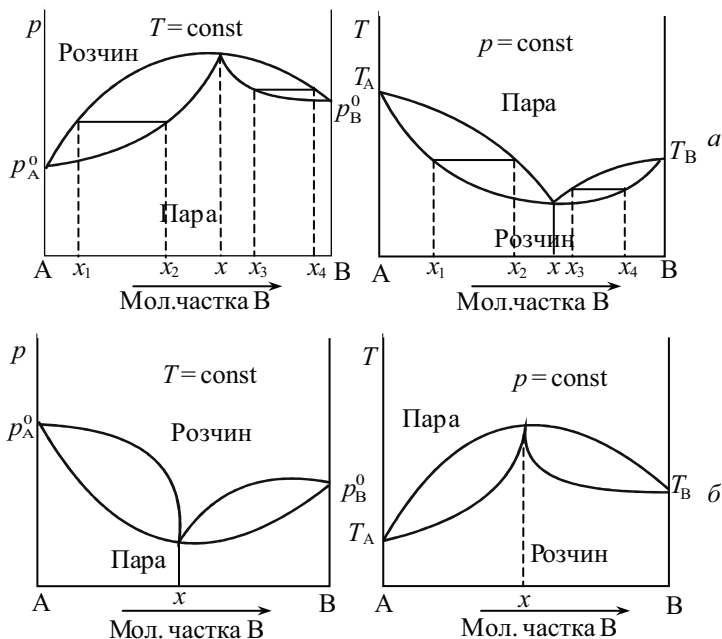


Рис. 3. Залежності тиск пари — склад і температура кипіння — склад для систем із значними додатними (а) і від’ємними (б) відхиленнями від закону Рауля

У системах з азеотропами пара може бути збагачена і більш, і менш летким компонентом. На рис. 3, а зліва від азеотропу пара (склад x_2) збагачена порівняно з розчином (склад x_1) більш летким компонентом В, а справа від азеотропу — навпаки, у парі (склад x_3) більше, ніж у розчині (склад x_1), менш леткого компонента А.

2. Фракційна перегонка. Схема ректифікаційної колони

Закони Коновалова є теоретичним обґрунтуванням процесу *фракційної перегонки*, або дистиляції рідких сумішей. Цей процес застосовується для розділення розчинів, що складаються із двох або декількох взаємно розчинних рідин, на чисті

компоненти. Фракційна перегонка ґрунтується на розходженні в складі рівноважних розчину і пари.

Скористаємося діаграмою температура кипіння – склад (рис. 4) і розглянемо всі стадії дистиляції подвійної рідкої суміші.

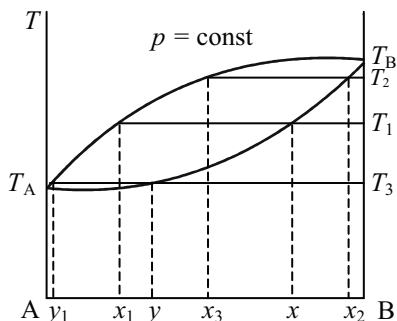


Рис. 4. Пояснення ходу фракційної перегонки

продовжують кип'ятити розчин, в якому поступово зростає вміст речовини В, доти, поки склад не стане, наприклад x_2 , а температура кипіння — T_2 . Останні краплі відігнаної рідини будуть мати тоді склад x_3 . Середній склад всієї відігнаної рідини (перший конденсат) буде приблизно середнім між складом перших і останніх крапель, тобто між x_1 і x_3 .

Таким чином, у результаті першої перегонки одержана рідина, в якій вміст більш леткого компонента А більший, ніж у вихідному розчині. Щоб продовжити процес дистиляції, перегонці піддають перший конденсат. Увесь хід міркувань повторюється. Розчин складу y закипає при температурі T_3 , і перші краплі другого конденсату мають склад y_1 . Провівши таку послідовну перегонку кілька разів, можна у вигляді останнього конденсату одержати чистий компонент А. Для одержання компонента В піддають кип'ятінню розчин, в якому вміст цієї речовини найбільший порівняно з іншими проміжними розчинами, одержаними в цьому процесі. В наведеному прикладі такий розчин має склад — x_2 .

Фракційну перегонку незручно здійснювати у кілька стадій, тому в лабораторіях користуються *дефлегматорами*, а на підприємстві — *ректифікаційною колоною*, де відбувається

більш повне розділення суміші при однократній перегонці, протягом якої процеси випаровування і конденсації йдуть одночасно. У ректифікаційних колонах (рис. 5) пара проходить через тонкі шари конденсату, який збирається на поперечних перегородках (тарілках).

Гаряча пара, проходячи крізь шар рідини на такій тарілці, дещо охолоджується і при цьому переважно конденсується висококиплячий компонент. Теплота конденсації, що виділяється при цьому, йде на випаровування легкокиплячого компонента. В результаті цього пара, що виходить з тарілки, збагачується легкокиплячим компонентом. При послідовному проходженні через ряд таких тарілок пара, що виходить з колони, майже повністю звільнюється від висококиплячого компонента. Останній зливається з вищої тарілки на нижчу і, врешті-решт, потрапляє в перегінний куб. Кожну тарілку ректифікаційної колони можна розглядати як самостійний перегінний апарат.

Ректифікація широко використовується в хімічній і фармацевтичній промисловостях для одержання етанолу, ацетону, при очистці ацетооцтового ефіру, розгонці малонових ефірів (одержання барбітуратів), розділенні суміші амінів (одержання лідолу) та ін.

3. Методи розділення азеотропних сумішей

Розділення азеотропного розчину на чисті компоненти за допомогою фракційної перегонки неможливе, бо склад таких розчинів при перегонці не змінюється, вони киплять при сталій температурі.

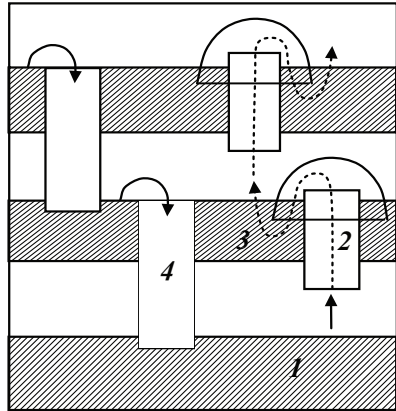


Рис. 5. Схема ректифікаційної колони:

1 — перегінний куб, 2 — трубка для пари, 3 — тарілка, 4 — трубка для стікання рідини

У випадку азеотропу з мінімумом температури кипіння в перегінному кубі залишиться той компонент, вміст якого в вихідній суміші більший, ніж у азеотропі, а конденсатом буде азеотропний розчин.

У випадку азеотропу з максимумом температури кипіння ректифікація призведе до зворотних результатів: неподільно-киплячий розчин залишиться в кубі, а надлишковий компонент утворить конденсат.

Азеотропна суміш може бути розділена на компоненти, якщо до неї додати речовину, яка вступає в хімічну взаємодію з одним з компонентів. Таким чином можна розділити азеотропні суміші, до складу яких входить вода, додаючи водовіднімаючі реагенти (CaCl_2 , Na та ін.).

Іншим способом розділення азеотропної суміші є додавання третього компонента з утворенням потрібної азеотропної суміші. Наприклад, абсолютний етиловий спирт можна одержати перегонкою азеотропної водно-спиртової суміші з додавкою бензолу. При додаванні бензолу утворюється потрібна суміш, яка має більш глибокий мінімум температури кипіння і містить в азеотропній точці більше води, ніж азеотроп етанол-вода. Із ректифікаційної колони в цьому випадку виходять дистилат — потрібна азеотропна суміш і кубовий залишок — етиловий спирт.

Для розділення азеотропів застосовують також послідовну ректифікацію на двох колонах з різним тиском.

4. Взаємна розчинність рідин. Бінарні системи з обмеженою розчинністю в рідкій фазі

Якщо відхилення від закону Рауля великі і перевищують деяку критичну величину, то відбувається розшарування розчину на дві рідкі фази різного складу, тобто спостерігається обмежена розчинність рідин. До обмежено розчинних рідин належать, наприклад, вода-анілін, вода-фенол, вода-триетиламін, вода-нікотин тощо.

Існують такі системи з обмеженою розчинністю:

- з верхньою критичною температурою розчинення;

- з нижньою критичною температурою розчинення;
- з верхньою та нижньою критичними температурами розчинення;
- без критичних температур розчинення.

Діаграми вказаних типів представлені на рис. 6. На кожній з діаграм є область існування однієї фази (гомогенна) і область співіснування двох насичених розчинів, які не змішуються один з одним. Крива, що розділяє ці області, називається *кривою розшарування*. Температура в точці K (T_K) називається *критичною температурою розчинення*. При цій температурі, а також вище (або нижче) неї рідини змішуються необмежено, тобто у будь-яких співвідношеннях.

Розглянемо детальніше діаграму першого типу (рис. 6, а). Якщо при сталій температурі T_1 до компонента А поступово додавати компонент В, то система залишатиметься однофазною доки не буде досягнутий склад, відповідний точці a . Суміш такого складу розшарується і утворюються дві фази: насичений розчин В в А (складу x_1) та насичений розчин А в В (складу x_2). При подальшому додаванні В кількість другої фази збільшується доти, доки не буде досягнутий склад, що відповідає точці e . За таких умов насичений розчин В в А зникає і залишається тільки насичений розчин А в В, тобто система знову стає однофазною. На ізотермі $a-e$ насичені розчини перебувають у рівновазі. Склад їх залишається сталим, змінюються тільки кількості кожного з розчинів. При підвищенні температури взаємна розчинність компонентів зростає, а область гетерогенного стану зменшується. Вище критичної температури T_K рідини необмежено розчиняються одна в одній.

Другий тип діаграм (рис. 6, б) характерний для того випадку, коли взаємна розчинність компонентів з підвищенням температури зменшується.

Для сумішей третього типу (рис. 6, в) взаємна розчинність компонентів в одній області температур збільшується з підвищенням температури, а в другій — зменшується.

У багатьох системах не реалізується ні нижня, ні верхня критичні температури розчинення. В такому випадку крива

розчинності залишається незамкненою (рис. 6, *г*). Пояснюється це явище тим, що температури кипіння і замерзання сумішей досягаються раніше критичних температур розчинення.

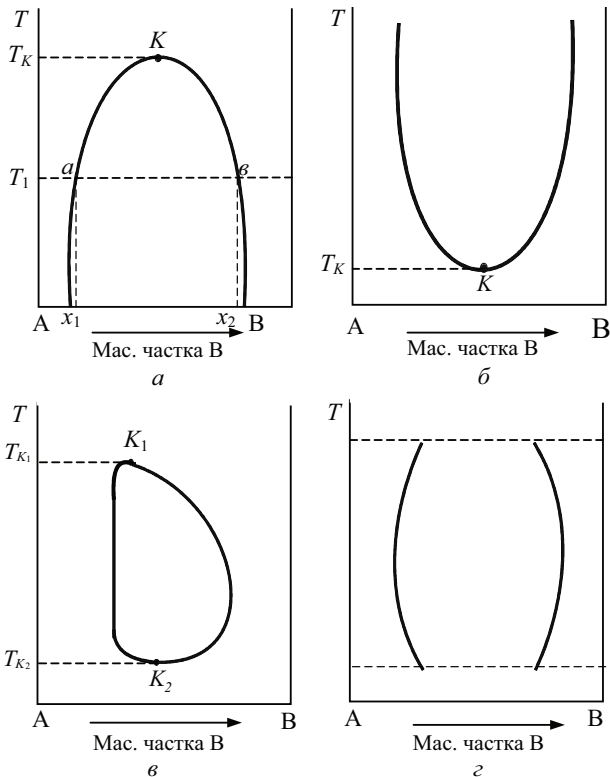


Рис. 6. Діаграми стану обмежено розчинних рідин:
a — з верхньою критичною температурою розчинення,
б — з нижньою критичною температурою розчинення,
в — з верхньою і нижньою критичними температурами розчинення, *г* — без критичних температур розчинення

5. Перегонка з водяною парою

Якщо рідини, що утворюють систему, *практично* нерозчинні одна в одній (теоретично всі речовини можуть розчинятися одна в одній, хоча б незначно), то тиск насиченої пари

такої системи дорівнює сумі парціальних тисків чистих компонентів:

$$P = p_A^0 + p_B^0 \quad (2)$$

Отже, температура кипіння такої системи нижча, ніж температура кипіння кожної з рідин, і не залежить від складу системи. При випаровуванні гетерогенної суміші температура кипіння не змінюється, доки повністю не випарується один з компонентів. В цей момент температура кипіння різко змінюється до температури кипіння компонента, що залишився. Склад насиченої пари не залежить від співвідношення компонентів у суміші. Її можна розрахувати, припускаючи, що компоненти пари підпорядковуються газовим законам:

$$p_A^0 V = n_A RT \quad \text{і} \quad p_B^0 V = n_B RT \cdot$$

Звідки

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0}, \quad (3)$$

де n_A і n_B — кількості компонентів у насиченій парі. Масова частка компонента А дорівнює:

$$w_A = \frac{n_A M_A}{n_A M_A + n_B M_B} = \frac{\frac{n_A}{n_B} M_A}{\frac{n_A}{n_B} M_A + M_B}, \quad (4)$$

де M_A і M_B — молярні маси рідин. Враховуючи (3), одержуємо:

$$w_A = \frac{\frac{p_A^0}{p_B^0} M_A}{\frac{p_A^0}{p_B^0} M_A + M_B} = \frac{p_A^0 M_A}{p_A^0 M_A + p_B^0 M_B}. \quad (5)$$

З рівняння (5) випливає, що масова частка речовини у насиченій парі тим більша, чим більші її молярна маса і тиск насиченої пари.

Перегонку з водяною парою застосовують на практиці для очистки і виділення багатьох органічних речовин, які мають високу температуру кипіння і нерозчинні у воді. За допомогою перегонки з водяною парою виділяють речовини, які розкладаються при температурі кипіння. Для цього через рідину, що очищають, пропускають водяну пару. Гетерогенна суміш кипить при температурі, нижчій, ніж температура кипіння органічної речовини. У фармацевтичному виробництві перегонку з водяною парою використовують для одержання ефірних олій з рослинної сировини, для очистки препаратів висококиплячих рідин або вихідних речовин для їх синтезу (анілін, фенол, хлороформ, хлоралгідрат).

6. Перегонка під вакуумом.

Молекулярна перегонка

Все більшого значення набуває *перегонка під вакуумом*, яку використовують для виділення термічно нестійких речовин, особливо розділення речовин, що при звичайному тиску мають близькі температури кипіння. Вакуумною перегонкою, наприклад, очищають від домішок ефіри саліцилової кислоти (метилсаліцилат, фенілсаліцилат).

Перегонка при дуже низьких тисках застосовується для розділення речовин, близьких за своєю будовою, і називається *молекулярною перегонкою*. Молекулярна перегонка використовується для виділення гормонів, гліцеридів, вітамінів.

Тема лекції № 6:

ТРИКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ. РОЗПОДІЛ РЕЧОВИНИ МІЖ ДВОМА РІДКИМИ ФАЗАМИ. ЕКСТРАКЦІЯ

П л а н л е к ц і ї:

1. Закон розподілу, різні форми його вираження.
2. Практичне застосування закону розподілу. Екстракція.

Л і т е р а т у р а:

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 80–87.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 110–114.

Додаткова:

1. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; под ред. А.Г. Стромберга. — 4-е изд. — М. : Высш. шк., 2001. — С. 202–206.
2. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — С. 29–37.
3. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. освіти / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2001. — С. 39–67.
4. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 79–83.
5. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.

1. Закон розподілу, різні форми його вираження

Згідно з другим законом термодинаміки, рівновага при розподілі речовини між двома рідкими фазами характеризується рівністю її хімічних потенціалів в обох фазах:

$$\mu_2^{(I)} = \mu_2^{(II)}. \quad (1)$$

Якщо в першій фазі хімічний потенціал досліджуваної речовини

$$\mu_2^{(I)} = \mu_2^{0(I)} + RT \ln a_2^{(I)},$$

а в другій фазі:

$$\mu_2^{(II)} = \mu_2^{0(II)} + RT \ln a_2^{(II)},$$

де $a_2^{(I)}$ і $a_2^{(II)}$ — активності розчиненої речовини відповідно в першому і другому розчинниках, то:

$$\mu_2^{0(I)} + RT \ln a_2^{(I)} = \mu_2^{0(II)} + RT \ln a_2^{(II)}. \quad (2)$$

Оскільки стандартні хімічні потенціали $\mu_2^{0(I)}$ і $\mu_2^{0(II)}$ при $T = \text{const}$ сталі, то після перетворення рівняння (2) одержимо:

$$\begin{aligned} \ln \frac{a_2^{(II)}}{a_2^{(I)}} &= \frac{\mu_2^{0(I)} - \mu_2^{0(II)}}{RT} = \frac{\Delta\mu_2^0}{RT}, \\ \frac{a_2^{(II)}}{a_2^{(I)}} &= \exp \frac{\Delta\mu_2^0}{RT} = K^0, \end{aligned} \quad (3)$$

де K^0 — константа розподілу.

Виражаючи $a_2^{(I)}$ і $a_2^{(II)}$ через відповідні коефіцієнти активності $y_2^{(I)}$ і $y_2^{(II)}$ та концентрації, одержуємо:

$$K^0 = \frac{y_2^{(II)} c_2^{(II)}}{y_2^{(I)} c_2^{(I)}}.$$

Позначивши

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{c_2^{(I)}},$$

одержимо:

$$K = K^0 \frac{y_2^{(I)}}{y_2^{(II)}}, \quad (4)$$

де $y_2^{(I)}$ і $y_2^{(II)}$ — коефіцієнти активності розчиненої речовини у I і II розчинниках, $c_2^{(I)}$ і $c_2^{(II)}$ — концентрації розчиненої речовини у I і II розчинниках відповідно, K — формальний коефіцієнт розподілу.

У розбавлених розчинах коефіцієнти активності прямують до одиниці, тому значення K^0 та K будуть практично однаковими.

Рівняння (4) виражає *закон розподілу Нернста* і добре виправдовується для тих випадків, коли додавання речовини до системи не викликає зміни взаємної розчинності рідких фаз і якщо розчинена речовина в кожній із фаз перебуває в однаковому молекулярному стані.

Рівняння (3) та (4) практично використовують рідко, оскільки у більшості випадків молекулярний стан речовини у відповідних розчинниках невідомий. Частіше застосовують інші рівняння, в яких ураховують вплив дисоціації та асоціації молекул речовини на величини рівноважних концентрацій, наприклад, *емпіричне рівняння Шилова–Лєпінь*:

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{(c_2^{(I)})^m} \quad \text{або} \quad K' = \frac{\sqrt[m]{c_2^{(II)}}}{c_2^{(I)}}, \quad (5)$$

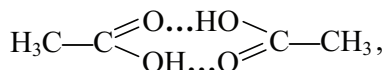
де m — показник при сталій температурі, який не залежить від концентрації і характеризується властивостями усіх трьох компонентів, що складають систему:

$$m = \frac{M_2^{(II)}}{M_2^{(I)}},$$

де $M_2^{(I)}$ і $M_2^{(II)}$ — молярна маса розчиненої речовини в першому і другому розчинниках.

У тих випадках, коли молярні маси речовин, що розподіляються, в обох фазах відомі, коефіцієнт розподілу розраховують

за відповідним рівнянням. Наприклад, згідно зі спектроскопічними і кріометричними даними карбонові кислоти існують у неполярних розчинниках в основному у вигляді подвійних молекул, утворених за рахунок водневих зв'язків. Так, для оцтової кислоти у неполярній органічній фазі характерне утворення димерів:



а у воді оцтова кислота незначно дисоціює. Якщо прийняти, що у неполярному розчиннику (CHCl_3 або ін.) відбувається повна асоціація молекул кислоти і знехтувати її дисоціацією у воді, то m буде дорівнювати 2 і рівняння розподілу (5) для цього граничного випадку набуває вигляду:

$$K = \frac{c_2^{(\text{II})}}{(c_2^{(\text{I})})^m} \quad \text{або} \quad K' = \frac{\sqrt[m]{c_2^{(\text{II})}}}{c_2^{(\text{I})}},$$

де $c_2^{(\text{I})}$ і $c_2^{(\text{II})}$ — рівноважні концентрації кислоти відповідно у воді і неполярному розчиннику.

У загальному випадку важко передбачити, чи буде молярна маса розчиненої речовини однаковою в обох рідких фазах. Тому експериментально визначають ряд рівноважних концентрацій речовини в першому і другому розчинниках і підставляють значення c_1 та c_2 у лінійну форму рівняння Шиллова–Лепінь:

$$\lg c_2^{(\text{II})} = m \lg c_2^{(\text{I})} + \lg K, \quad (6)$$

розраховують K і m (див. Лабораторний практикум).

2. Практичне застосування закону розподілу. Екстракція

Коефіцієнт розподілу лікарської речовини між водною та ліпофільною фазами є важливою фізико-хімічною характеристикою, що визначає як транспортну здатність речовини в організмі, так і можливість її зв'язування з конкретним

рецептором. Вивчення зв'язку між фармакологічною активністю лікарської речовини та її коефіцієнтом розподілу дозволяє підвищити ефективність направлено пошуку біологічно активних речовин і інтерпретувати механізм їх дії. За коефіцієнтом розподілу можна також визначити ступінь асоціації або дисоціації розчиненої речовини в тому чи іншому розчиннику, константу рівноваги реакції, що відбувається в одній із фаз, активність розчиненої речовини в одному з розчинників та інші властивості.

На розподілі речовини між двома розчинниками, що не змішуються, ґрунтується метод екстракції, який знайшов широке використання в хімічній, фармацевтичній і парфумерно-косметичній промисловостях для добування складових частин із складних природних та технічних розчинів, у фарманалізі, для очистки антибіотиків та інших лікарських речовин, для аналітичних цілей, для ізолювання лікарських речовин та отрут при проведенні хіміко-токсикологічних досліджень.

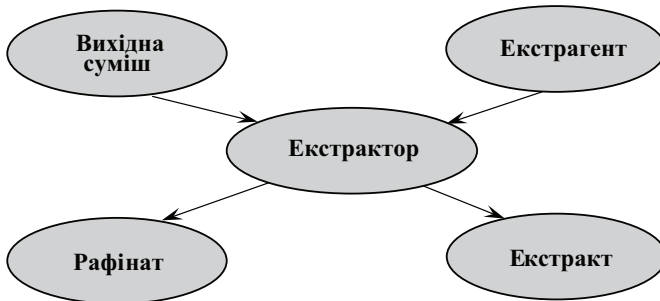
Із закону розподілу випливає, що розчинену речовину можна добути з розчину, якщо додати до нього другий розчинник, який не змішується з першим. *Екстракцією* називається процес добування однієї або кількох речовин із складних систем (рідких або твердих) селективним розчинником, який називається *екстрагентом*.

Метою екстракції є поділ сумішей, підвищення концентрації будь-якої речовини, звільнення розчинника від домішок, заміна розчинника.

У фармацевтичній практиці екстракцію часто проводять із твердого матеріалу, наприклад, з сировини рослинного чи тваринного походження.

Для проведення екстракції використовують спеціальні апарати — *екстрактори*, в які поміщають вихідну суміш та розчинник (екстрагент). В результаті екстракції утворюються *екстракт* — розчин добутих компонентів в екстрагенті та *рафінат* — суміш, у якій концентрація цих компонентів буде меншою.

Процес екстракції можна представити такою схемою:



Обчислимо масу m_n речовини, яка залишиться у розчині (рафінаті) після n екстракцій однаковими об'ємами екстрагенту V . Нехай у вихідному розчині об'ємом V_0 міститься m_0 г речовини, що добувається. Після додавання першої порції екстрагенту об'ємом V у вихідному розчині залишиться m_1 г, а екстрагується $(m_0 - m_1)$ г речовини. Тоді концентрації речовини після встановлення рівноваги у системі будуть: у рафінаті — $c_2^{(I)} = \frac{m_1}{V_0}$, в екстракті — $c_2^{(II)} = \frac{m_0 - m_1}{V}$.

Згідно із законом розподілу

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{c_2^{(I)}} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \cdot \frac{V_0}{V},$$

і

$$m_1 = m_0 \frac{V_0}{V_0 + KV}. \quad (7)$$

Вираз (7) використовують у розрахунках при одноступінчастій екстракції. Проте у цьому випадку у рафінаті ще залишається багато недобутої речовини, тому на практиці процес екстракції повторюють кілька разів, додаючи до вихідної суміші послідовно порції свіжого екстрагенту однакового об'єму.

Тоді після другої екстракції:

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot \frac{V_0}{V},$$

$$m_2 = m_1 \frac{V_0}{V_0 + KV} = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^2,$$

де m_2 — маса речовини, яка залишилася у розчині після другої екстракції. Після n екстракцій у першому розчині залишається m_n г речовини:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n. \quad (8)$$

Це рівняння застосовується для розрахунку матеріального балансу при багатоступінчастій екстракції. При одноступінчастій екстракції екстрагентом, загальний об'єм якого дорівнює nV , маса речовини, яка залишається недобутою з вихідної суміші, дорівнює:

$$m'_n = m_0 \frac{V_0}{V_0 + KnV}. \quad (9)$$

Порівнюючи у виразах (8) і (9) правильні дробі:

$$\left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n < \frac{V_0}{V_0 + KnV},$$

можна зробити висновок, що $m_n < m'_n$. Отже, послідовне n -кратне екстрагування певним об'ємом розчинника, поділеним на порції, більш ефективне, ніж одноразове добування тим же загальним об'ємом екстрагенту. Наприклад, за допомогою наведених вище рівнянь розрахуємо, яку максимальну кількість йоду можна добути з 10 дм³ мінеральної води, в 1 дм³ якої міститься $3 \cdot 10^{-3}$ моль I₂, екстрагентом служить 0,1 дм³ сірковуглецю. Коефіцієнт розподілу йоду між сірковуглецем та водою дорівнює 588 при 25 °С. Молекулярна маса I₂ в обох розчинниках однакова.

Розрахуємо масу I₂, яка може бути одержана при однократній екстракції. Знайдемо спочатку вміст йоду у вихідному розчині:

$$m_0 = 254 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot 10 \text{ дм}^3 = 7,62 \text{ г}.$$

Далі:

$$m_1 = 7,62 \frac{10}{10 + 588 \cdot 0,1} = 1,11 \text{ (г)}.$$

Маса добутого йоду: $7,62 - 1,11 = 6,51$ (г).

Якщо процес екстракції провести, додаючи до вихідного розчину послідовно чотири порції сірковуглецю, кожна об'ємом $0,025$ дм³, то:

$$m_4 = 7,62 \left(\frac{10}{10 + 588 \cdot 0,025} \right)^4 = 0,20 \text{ (г)}.$$

Маса екстрагованого йоду в цьому випадку буде дорівнювати

$$7,62 - 0,20 = 7,42 \text{ (г)},$$

тобто екстракція буде більш повною, якщо її проводити багаторазово, розділяючи весь об'єм розчинника на порції, ніж при одноразовій екстракції усім об'ємом розчинника.

На практиці для підвищення ефективності екстракції підбирають такі умови її проведення (додавання електролітів або інших добавок, температура, рН тощо), за яких зменшується вплив побічних реакцій, наприклад, дисоціації, асоціації та ін.

Для інтенсифікації процесу екстракції в умовах хімічного та фармацевтичного виробництва широко застосовують апарати — екстрактори, дія яких базується на принципах протитечії та перемішуванні рідин. При промисловому розділенні процес проводять або у каскаді апаратів типу змішувач — відстійник, або у протитечійних екстракційних колонах. Розчин проходить у вертикальній колоні знизу вгору, а екстрагент — крізь шар розчину зверху вниз.

При екстракції з твердої сировини рослинного або тваринного походження швидкість процесу можна збільшити у декілька разів при дії ультразвуку на суспензію, яка утворюється після додавання до подрібненої сировини відповідного розчинника.

У фармацевтичній практиці екстракцію широко застосовують для виділення з рослинної сировини ефірних олій, ал-

калоїдів та інших речовин, при виготовленні таких препаратів, як фламін, раунатин, силібор тощо.

Екстракція є одним із основних методів виділення та очистки антибіотиків. Наприклад, на різних стадіях одержання пеніциліну використовують екстракцію за допомогою органічних розчинників (амілацетат, хлороформ, *n*-бутилацетат та ін.).

Сучасні методи очистки стічних вод хімічного та фармацевтичного виробництв також включають стадію екстракції. Так, при очистці стічних вод використовують *n*-бутилацетат або інший розчинник для добування фенолу та його похідних. За допомогою рівняння (8) можна розрахувати число ступенів екстракції n , необхідне для зниження вмісту фенолу до гранично допустимої концентрації (ГДК) $0,05 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.

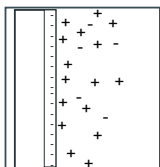
Припустимо, що у стічних водах об'ємом $V_0 = 5 \text{ м}^3$ містилося $m_0 = 0,8 \text{ г}$ фенолу. Враховуючи, що коефіцієнт розподілу фенолу між *n*-бутилацетатом та водою дорівнює:

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{c_2^{(I)}} = 48,5 \text{ при } 20 \text{ }^\circ\text{C},$$

а об'єм однієї порції екстрагенту $V = 0,1 \text{ м}^3$, маємо:

$$5 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{м}^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ г} \cdot \text{м}^{-3} \left(\frac{5 \text{ м}^3}{5 \text{ м}^3 + 48,5 \cdot 0,1 \text{ м}^3} \right)^n,$$

$$0,5076^n = 0,3125 \text{ і } n \approx 2.$$



Розділ III ЕЛЕКТРОХІМІЯ

ЛЕКЦІЯ №1

Властивості розчинів електролітів.

Електрична провідність розчинів електролітів

ЛЕКЦІЯ №2

Електродний потенціал. Класифікація електродів

ЛЕКЦІЯ №3

Електрохімічні кола (гальванічні елементи).

Потенціометрія

ЛЕКЦІЯ №4

Нерівноважні електродні процеси

Тема лекції № 1:

ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

П л а н л е к ц і ї :

1. Основні положення теорії електролітичної дисоціації.
2. Міжйонна взаємодія в розчинах сильних електролітів.
Теорія Дебая–Гюккеля.
3. Протолітична теорія кислот та основ.
4. Питома електрична провідність. Залежність її від різних факторів.
5. Молярна електрична провідність і залежність її від різних факторів. Закон Кольрауша.
6. Швидкості руху іонів і числа переносу.
7. Кондуктометрія.
 - 7.1. Пряма кондуктометрія.
 - 7.2. Кондуктометричне титрування.

Л і т е р а т у р а :

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 112–131.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 114–120; С. 139–160.

Додаткова:

1. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.
2. Товбин М.В. Физическая химия / М.В. Товбин. — Киев : Вища шк., 1975. — 488 с.

3. Справочник по электрохимии / под. ред. проф. А.М. Сухотина. — Л. : Химия, 1981. — 486 с.

4. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам : пер. с англ. / Р. Чанг ; под ред. проф. Ю.Ш. Машковского. — М. : Мир, 1980. — 660 с.

5. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — С. 78–88.

1. Основні положення теорії електролітичної дисоціації

Експериментальні дослідження колігативних властивостей розчинів електролітів, тобто розчинів речовин, здатних проводити електричний струм, показали, що навіть дуже розбавлені розчини електролітів значно відхиляються від законів Рауля та Вант-Гоффа. Для оцінки цих відхилень Вант-Гофф запропонував коефіцієнт i — *ізотонічний коефіцієнт*:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кип.експ}}}{\Delta T_{\text{кип.теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{з.експ}}}{\Delta T_{\text{з.теор}}} = \frac{\pi_{\text{експ}}}{\pi_{\text{теор}}}, \quad (1)$$

де $\Delta T_{\text{кип.теор}}$, $\Delta T_{\text{з.теор}}$, $\pi_{\text{теор}}$ — значення, розраховані за величинами концентрацій.

Отже, всі експериментальні значення в i разів більші за теоретичні, тобто число частинок у розчинах електролітів збільшується порівняно з аналітичною концентрацією.

Для пояснення цих фактів Арреніус у 1883 р. припустив, що молекули електролітів при розчиненні самочинно розпадаються на протилежно заряджені частинки — іони.

Тоді для бінарного електроліту ізотонічний коефіцієнт повинен дорівнювати 2, однак експеримент давав значення $2 > i > 1$.

У зв'язку з цим Арреніус висунув другий постулат своєї теорії: електроліти при розчиненні самочинно розпадаються на іони не повністю, процес електролітичної дисоціації оборотний.

Відношення числа молекул, що розпались на іони, до загального числа розчинених молекул Арреніус назвав *ступенем електролітичної дисоціації* α .

Ступінь дисоціації виражається у частках одиниці або у відсотках. Ступінь дисоціації можна розрахувати за величиною ізотонічного коефіцієнта, знайденого експериментально при вимірюванні колігативних властивостей розчинів електролітів.

Ступінь дисоціації, як показали експериментальні дослідження, залежить від природи розчиненої речовини і розчинника, концентрації та температури. При розведенні розчину ступінь дисоціації збільшується.

За величиною ступеня дисоціації електроліти були умовно розділені на *сильні* ($\alpha > 0,5$) та *слабкі* ($\alpha < 0,5$). Сильні електроліти — солі, луги, багато мінеральних кислот, слабкі — це ряд мінеральних кислот, органічні кислоти і основи.

Експериментальні підтвердження теорії Арреніуса були одержані в результаті досліджень рівноваг у розчинах слабких електролітів. Застосовуючи закон дії мас до рівноваги у розчині бінарного електроліту $MA \rightleftharpoons M^{z+} + A^{z-}$, одержуємо:

$$K_D = \frac{c_{M^{z+}} c_{A^{z-}}}{c_{MA}}, \quad (2)$$

де K_D — константа дисоціації. Якщо ступінь дисоціації α , а молярна концентрація c , то:

$$c_{M^{z+}} = c_{A^{z-}} = c\alpha, \quad c_{MA} = c - c\alpha = c(1 - \alpha).$$

Звідси:

$$K_D = \frac{c^2 \alpha^2}{c - c\alpha} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}, \quad (3)$$

де $V = \frac{1}{c}$ — розведення, тобто об'єм, в якому міститься 1 моль електроліту.

Рівняння (3) було виведене Оствальдом і одержало назву *закону розведення Оствальда*.

Експериментальні дослідження показали, що константа дисоціації не залежить від концентрації лише у розбавлених розчинах слабких електролітів. У концентрованих розчинах спостерігаються відхилення від рівняння (3). Для сильних електролітів навіть у розбавлених розчинах константа дисоціації залежить від концентрації.

2. Міжйонна взаємодія у розчинах сильних електролітів. Теорія Дебая—Гюккеля

Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса відіграла важливу роль у розвитку теорії розчинів електролітів. За допомогою цієї теорії розраховували йонні рівноваги у розчинах слабких електролітів, визначили поняття «кислота» та «основа», пояснили термохімічні ефекти у розчинах електролітів, гідроліз солей, створили теорію індикаторів. Однак теорія електролітичної дисоціації Арреніуса кількісно підтверджується тільки для слабких електролітів. До розчинів сильних електролітів вона незастосовна: ступені дисоціації сильних електролітів, одержані різними методами, не збігаються, константа дисоціації сильного електроліту змінюється з розведенням.

Основним недоліком теорії Арреніуса є ігнорування електростатичної взаємодії між іонами. У розчинах слабких електролітів іонів мало, відстані між ними великі, електростатичною взаємодією можна знехтувати. У розчинах сильних електролітів, що містять багато іонів, міжйонна взаємодія суттєво впливає на всі властивості.

Термодинамічні властивості розчинів сильних електролітів можуть бути описані за допомогою тих же рівнянь, які використовуються для слабких електролітів, якщо концентрацію в них замінити активністю. Так, якщо у рівнянні (2) концентрації замінити активностями, то воно справедливе для розчинів сильних електролітів, а величина K_a буде називатися *термодинамічною константою дисоціації*:

$$K_a = \frac{a_{M^{z+}} a_{A^{z-}}}{a_{MA}}. \quad (4)$$

Термодинамічна константа дисоціації не залежить від розведення. Активність можна представити як добуток концентрації на коефіцієнт активності:

$$a_{M^{z+}} = c_{M^{z+}} y_{M^{z+}}. \quad (5)$$

Коефіцієнт активності характеризує відхилення системи від ідеальності. Хімічний потенціал компонента в ідеальному розчині дорівнює:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln c_i. \quad (6)$$

Той же потенціал у реальному розчині:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln y_i. \quad (7)$$

Звідси:

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln y_i. \quad (8)$$

Отже, коефіцієнт активності характеризує роботу, яку потрібно витратити, щоб перевести компонент із реального розчину в ідеальний, тобто таку, щоб система стала ідеальною. Коефіцієнт активності виражає сумарний вплив між-іонної взаємодії, неповної дисоціації, асоціації, сольватації — усіх явищ, що мають місце у реальному розчині електроліту, на будь-яку термодинамічну властивість цього розчину.

У зв'язку з тим, що активність окремого іона експериментально визначити неможливо, увели поняття про *середню іонну активність електроліту*. Для електроліту, що розпадається на ν_+ позитивних і ν_- негативних іонів, середня іонна активність дорівнює:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \quad (9)$$

де $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Аналогічно, *середній іонний коефіцієнт активності*:

$$y_{\pm} = (y_+^{\nu_+} y_-^{\nu_-})^{1/\nu}. \quad (10)$$

Активність та коефіцієнт активності можуть бути знайдені кріоскопічним, ебуліоскопічним, осмометричним, потенціометричним та іншими методами.

Льюїс і Рендалл експериментально встановили, що середні коефіцієнти активності для дуже розбавлених розчинів електролітів залежать від загальної концентрації всіх іонів, присутніх у розчині, та їх валентностей. У зв'язку з цим ними було введено поняття «іонної сили» розчину I , яка дорівнює півсумі добутоків концентрацій іонів на квадрати їх зарядів:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \quad (11)$$

Рівняння зв'язку між коефіцієнтом активності та іонною силою розчину було одержане Дебаєм та Гюккелем (1923).

Теорія Дебая–Гюккеля виходить з припущення про повну дисоціацію сильного електроліту та існування навколо кожного іона так званої «іонної атмосфери».

Іони в розчині підлягають, з одного боку, тепловому руху, з іншого — електростатичному притяганню та відштовхуванню з боку сусідніх іонів. Тепловий рух намагається «розкидати» іони, електростатичні сили — розмістити іони упорядковано, подібно тому, як вони розміщені в кристалічній решітці. В результаті іони розміщуються навколо деякого центрального іона у вигляді сфери, в якій переважають іони протилежного знака. Завдяки тепловому руху одні іони залишають сферу, інші стають на їх місце. Кожний іон оточений іонною атмосферою і кожний входить в іонну атмосферу іншого центрального іона.

Розглянувши енергію взаємодії іона з іонною атмосферою, Дебай та Гюккель прийшли до такого рівняння зв'язку між коефіцієнтом активності одно-одновалентного електроліту та іонною силою розчину:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{I}, \quad (12)$$

де γ_{\pm} — моляльний коефіцієнт активності, A — константа, що включає температуру та діелектричну проникність розчинника. Зокрема, для води при $t = 25$ °C $A = 0,51$.

Для будь-якого електроліту:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 |z_K z_A| \sqrt{I}. \quad (13)$$

Цей вираз справедливий для гранично розбавлених розчинів і називається *граничним законом Дебая*.

Із рівняння (13) випливає, що коефіцієнт активності зменшується із збільшенням іонної сили і має однакові значення для будь-яких електролітів однакового зарядного типу при $I = \text{const}$.

У другому наближенні Дебай і Гюккель врахували розміри іонів і одержали рівняння:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_K z_A| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (14)$$

де a — відстань найбільшого зближення іонів, B — константа для даного розчинника при сталій температурі.

Рівняння (14) справедливе для більш широкого інтервалу концентрацій (до $I \sim 0,1$ у водних розчинах).

Для більш концентрованих розчинів Гюккель запропонував наступне рівняння:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_K z_A| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + \epsilon I, \quad (15)$$

де ϵ — емпірична стала.

Обмеженість використання рівнянь теорії Дебая–Гюккеля пов’язана з цілим рядом припущень, прийнятих при виведенні цих рівнянь. Зокрема, не враховуються сили Ван-дер-Ваальса, що діють між іонами в розчинах середніх та великих концентрацій, не враховуються явища сольватації та асоціації іонів.

3. Протолітична теорія кислот та основ

Згідно з теорією Арреніуса *кислота* — це електроліт, який дисоціює з утворенням іонів водню, а *основа* — електроліт, який дисоціює з утворенням іонів гідроксилу. Наведені визначення добре відображають кислотно-основні властивості електролітів у водних розчинах, але для неводних розчинів вони не підходять.

У 1923 році Бренстед і Лоурі запропонували більш загальну — *протолітичну теорію кислот та основ*, що роз-

глядає кислоти та основи з єдиної точки зору — за їх відношенням до протону і вірну як для водних, так і неводних розчинів.

За Бренстедом, кислота — це донор протонів, а основа — акцептор протонів. При дисоціації кислоти відбувається перехід протона від кислоти до розчинника:



Зокрема для води:



У результаті утворюються нові кислота і основа: кислота HL^+ , спряжена основі L , і основа A^- , спряжена кислоті HA . Розчинник, який має основні властивості, називається *протофільним*.

Протолітична взаємодія основи з розчинником полягає в переході протона від розчинника до основи:



Наприклад, для аміаку у воді:



Розчинник, який має кислотні властивості, називається *протогенним*.

Використовуючи закон дії мас для рівноваг (16) та (17) і, вважаючи активність розчинника сталою, одержуємо відповідно:

$$K_a = \frac{a_{\text{HL}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (18)$$

та
$$K_b = \frac{a_{\text{BH}^+} a_{\text{L}^-}}{a_{\text{B}}} \quad (19)$$

З амфотерним розчинником кислота BH^+ реагує за рівнянням:



Для рівноваги (20) маємо:

$$K_a = \frac{a_B a_{\text{H}_2\text{L}^+}}{a_{\text{BH}^+}}. \quad (21)$$

Перемноживши рівняння (19) та (21), одержимо співвідношення між K_a та K_s :

$$K_a K_s = a_{\text{H}_2\text{L}^+} a_{\text{L}^-} = K_{\text{HL}}, \quad (22)$$

де K_{HL} — іонний добуток розчинника.

Для водних розчинів:

$$K_a K_s = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} = K_w, \quad (23)$$

де K_w — іонний добуток води.

Константа рівноваги K_a називається *термодинамічною константою протолітичної дисоціації кислоти* і визначає силу кислоти або основи в даному розчиннику.

4. Питома електрична провідність.

Залежність її від різних факторів

Розчини електролітів є провідниками другого роду, в яких електричний струм переноситься іонами.

Опір провідника залежить від його природи, довжини l і площі перерізу S :

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (24)$$

де ρ — *питомий опір*, тобто опір провідника довжиною 1 м і площею перерізу 1 м².

Електричні властивості розчинів характеризують зазвичай не опором, а зворотною йому величиною L — *електричною провідністю*:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l}, \quad (25)$$

де $\kappa = \frac{1}{\rho}$ — *питома електрична провідність*.

Електричну провідність в СІ вимірюють у сименсах (1 си-
менс ($S_m = 1 \text{ Ом}^{-1}$), l — у м, S — у м²).

Отже, розмірність питомої електричної провідності в СІ:

$$[k] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = S_m \cdot \text{м}^{-1}.$$

Питома електрична провідність — це електрична про-
відність об'єму розчину, що міститься між двома електро-
дами площею 1 м², які розташовані на відстані 1 м, тобто
електрична провідність 1 м³ розчину.

На практиці розчин електроліту вміщують у кондуктоме-
тричну комірку, вимірюють опір R і розраховують k :

$$k = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}. \quad (26)$$

Для обчислення k необхідно знати відстань між електро-
дами l та площу електродів S . Відношення l/S , що назива-
ють *константою кондуктометричної комірки*, розраховують
за рівнянням (26), вимірявши опір розчину з точно відомим
 k (зазвичай, розчин KCl).

Питома електрична провідність визначається кількістю
іонів і швидкістю їх переміщення. Чим більша концентрація
іонів і більша їх швидкість, тим вища електрична провідність.
У зв'язку з цим на величину k впливає ціла низка факторів: при-
рода розчиненої речовини і розчинника, концентрація розчи-
ну електроліту, температура. Чим сильніший електроліт, тим
більша електрична провідність його розчину. Із збільшенням
температури k зростає внаслідок зменшення в'язкості розчи-
ну, а відтак — збільшується швидкість руху іонів.

Залежність питомої електричної провідності від концен-
трації для розчинів сильних і слабких електролітів наведена
на рис. 1.

У сильних електролітів із збільшенням концентрації розчи-
нів k зростає, досягає максимуму і потім зменшується. Розчини
двох різних концентрацій можуть мати однакову провідність.
Отже, величина k не може бути однозначною характеристикою
розчину. Хід кривої можна пояснити таким чином. У розбав-
лених розчинах сильні електроліти повністю дисоційовані,
електростатичні сили взаємодії невеликі і мало впливають

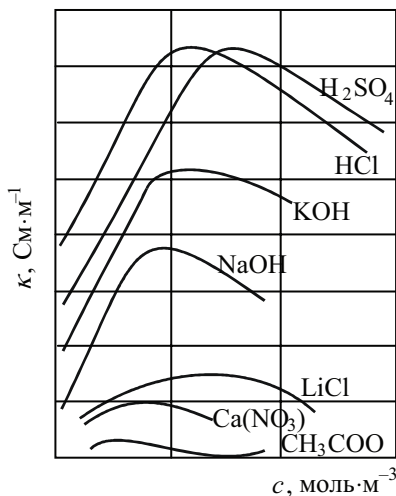


Рис. 1. Залежність питомої електричної провідності розчинів деяких електролітів від концентрації

зростання κ уповільнюється, при малих α питома електрична провідність може залишатись сталою або дещо зменшуватись.

Залежність питомої електричної провідності від вищеперелічених факторів виражається рівнянням:

$$\kappa = \alpha F c (u_+ + u_-), \quad (27)$$

де u_+ та u_- — абсолютні *рухливості* катіона і аніона (швидкості при одиничному градієнті потенціалу $1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$), c — молярна концентрація у $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$, α — ступінь дисоціації, F — число Фарадея.

5. Молярна електрична провідність і залежність її від різних факторів. Закон Кольрауша

Однозначною характеристикою електричних властивостей розчинів є молярна електрична провідність.

Молярна електрична провідність — це провідність такого об'єму розчину $V \text{ м}^3$, в якому є 1 моль розчиненої речовини

на швидкість руху іонів. У результаті електрична провідність збільшується майже прямо пропорційно числу іонів, яке визначається концентрацією розчину. В концентрованих розчинах зменшується швидкість руху іонів внаслідок міжіонної взаємодії, цей фактор перекриває вплив збільшення концентрації іонів і електрична провідність падає.

У розбавлених розчинах слабких електролітів електрична провідність дещо підвищується із збільшенням концентрації, в концентрованих розчинах за рахунок зменшення ступеня дисоціації

і який міститься між електродами, розташованими на відстані 1 м.

Молярна електрична провідність дорівнює провідності 1 м³ розчину (κ), помноженого на об'єм V , що називається розведенням:

$$\lambda = \kappa \cdot V. \quad (28)$$

Розведення — це величина, обернена молярній концентрації:

$$V = \frac{1}{c}. \quad (29)$$

Тому:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}. \quad (30)$$

Розмірність λ у СІ:

$$[\lambda] = \frac{\text{См} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{м}^3}{\text{моль}} = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1},$$

їй відповідає концентрація c у моль \cdot м⁻³.

Підставляючи в (30) значення κ із (27), одержимо:

$$\lambda = F\alpha(u_+ + u_-). \quad (31)$$

Наводячи значення λ , необхідно вказувати формульну одиницю, для якої це значення обчислене. Наприклад,

$$\lambda_{\text{MgCl}_2} = 258 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \text{ моль}^{-1},$$

або

$$\lambda_{1/2 \text{ MgCl}_2} = 129 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \text{ моль}^{-1}.$$

Молярна електрична провідність відноситься до однієї й тієї ж кількості молекул розчиненої речовини і при зміні концентрації розчину змінюється лише у зв'язку зі зміною ступеня дисоціації у слабких електролітів і зміною швидкості руху іонів у сильних електролітів.

Залежність молярної електричної провідності від розведення для сильного і слабого електролітів представлена на рис. 2. Як видно з рисунка, молярна електрична провідність сильного

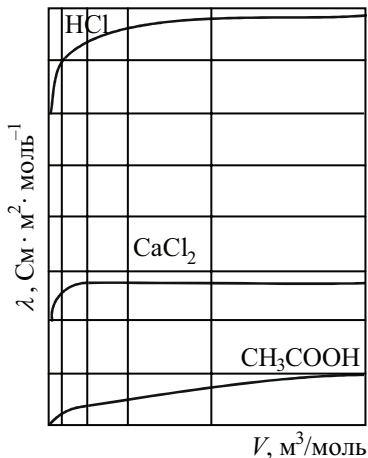


Рис. 2. Залежність молярної електричної провідності від розведення

електроліту збільшується із розведенням і при деякому розведенні досягає граничного значення, яке називається молярною електричною провідністю при нескінченному розведенні λ^∞ . Зміна λ з розведенням зумовлена збільшенням швидкості руху іонів внаслідок зменшення міжіонної взаємодії. В нескінченно розбавленому розчині ця взаємодія практично відсутня і λ досягає максимального значення, яке можна визначити графічно.

Для слабого електроліту молярна електрична провідність повільно зростає із розведенням,

але межу практично встановити неможливо, тому що повна дисоціація слабого електроліту настає при дуже великих розведеннях, недоступних для експериментального дослідження. λ^∞ для слабких електролітів визначається розрахунковим шляхом.

Рівняння (31) для нескінченного розведення, коли $\alpha = 1$, набуває вигляду:

$$\lambda^\infty = F(u_+^\infty + u_-^\infty) = u_+^\infty F + u_-^\infty F = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty. \quad (32)$$

Добуток рухливості іона на число Фарадея $u_i^\infty F = \lambda_i^\infty$ називається граничною іонною електричною провідністю або граничною рухливістю іонів. Отже,

молярна електрична провідність електроліту при нескінченному розведенні дорівнює сумі іонних електричних провідностей при нескінченному розведенні.

Це положення називається законом Кольрауша, або законом адитивності електричної провідності при нескінченному розведенні, або законом незалежності руху іонів.

За допомогою закону Кольрауша можна розрахувати λ^∞ слабких електролітів, визначивши експериментально λ^∞ для сильних електролітів.

Наприклад:

$$\lambda_{\text{HCl}}^\infty = \lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty, \quad (\text{I})$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^\infty = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty + \lambda_{\text{Na}^+}^\infty, \quad (\text{II})$$

$$\lambda_{\text{NaCl}}^\infty = \lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty. \quad (\text{III})$$

Склавши рівняння (I) і (II) і віднявши (III), одержуємо:

$$\lambda_{\text{HCl}}^\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^\infty - \lambda_{\text{NaCl}}^\infty = \lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty = \lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\infty.$$

Таким чином, щоб розрахувати граничну молярну провідність слабого електроліту — оцтової кислоти, необхідно експериментально визначити граничні молярні провідності сильних електролітів: HCl, NaCl і CH₃COONa.

Дебай, Гюккель і Онзагер пояснили зменшення молярної електричної провідності сильних електролітів при збільшенні концентрації існуванням іонної атмосфери. Завдяки іонній атмосфері виникають два ефекти електростатичного гальмування іонів: релаксаційний і електрофоретичний. При русі в електричному полі іон залишає свою іонну атмосферу, вона руйнується, і на шляху руху іона виникає нова атмосфера. Однак ці процеси відбуваються не миттєво, а з деякою, хоча і великою, але скінченною швидкістю. Позаду іона атмосфера не встигає повністю зруйнуватися, а попереду — повністю сформуватися, симетричність іонної атмосфери порушується, причому густина її позаду іона більша, ніж попереду. Іон гальмується, і цей ефект гальмування називається *релаксаційним*.

Сутність *електрофоретичного* ефекту полягає в тому, що в електричному полі іон і його атмосфера переміщуються в протилежних напрямках, іони, які містяться в атмосфері, гідратовані, отже центральний іон рухається у зустрічному потоці рідини, в зв'язку з чим швидкість його руху зменшується.

Якщо зміну молярної електричної провідності, пов'язану з релаксаційним ефектом, позначити через $\Delta\lambda_1$, а з електрофоретичним — $\Delta\lambda_2$, то можна записати:

$$\lambda = \lambda^\infty - \Delta\lambda_1 - \Delta\lambda_2. \quad (33)$$

Дебай, Гюккель і Онзагер одержали для релаксаційного ефекту $\Delta\lambda_1 = \epsilon_p \lambda^\infty \sqrt{c}$, а для електрофоретичного — $\Delta\lambda_2 = \epsilon_e \sqrt{c}$, де ϵ_p і ϵ_e — коефіцієнти, що включають температуру, в'язкість і діелектричну проникність розчинника. Отже,

$$\lambda = \lambda^\infty - (\epsilon_p \lambda^\infty + \epsilon_e) \sqrt{c}, \quad (34)$$

де c — іонна концентрація.

Вираз (34) — теоретичне обґрунтування емпіричного рівняння Кольрауша:

$$\lambda = \lambda^\infty - \epsilon \sqrt{c}. \quad (35)$$

Для сильних електролітів гранична молярна електрична провідність може бути знайдена екстраполяцією залежності $\lambda - f(\sqrt{c})$ на значення $c = 0$.

Теорія Дебая–Гюккеля–Онзагера була підтверджена двома експериментально виявленими ефектами: ефектом дисперсії електричної провідності (ефект Дебая–Фалькенгагена) і ефектом Віна.

При збільшенні частоти змінного струму спостерігається значне підвищення електричної провідності. Це пояснюється тим, що при збільшенні частоти струму зменшується амплітуда коливань іона, менше порушується симетрія іонної атмосфери і, як наслідок, зменшується релаксаційний ефект.

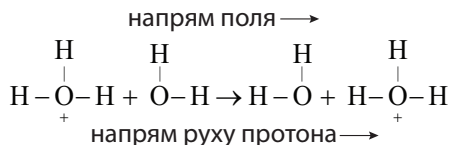
Він вимірював електричну провідність у полях високої напруженості і виявив, що при дуже високих напруженостях провідність досягає граничного значення. При високих напруженостях іони рухаються настільки швидко, що іонна атмосфера не встигає утворитися, іон рухається у відсутності іонної атмосфери, релаксаційного і електрофоретичного гальмування немає.

У розчинниках з низькими діелектричними проникностями на кривій залежності $\lambda - c$ з'являється мінімум. Наяв-

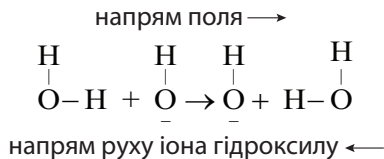
ність мінімуму пояснюється утворенням у розчині іонних асоціатів — спочатку двійників, а потім трійників. Поява незаряджених частинок-двійників знижує провідність, з утворенням більш складних, заряджених частинок-трійників провідність починає збільшуватись.

6. Швидкості руху іонів і числа переносу

Рухливості іонів у водних гранично розбавлених розчинах мають значення від $4 \cdot 10^{-8}$ до $8 \cdot 10^{-8}$ $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, за винятком іонів гідроксонію ($u = 36,3 \cdot 10^{-8}$ $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) і гідроксилу ($u = 20,5 \cdot 10^{-8}$ $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Аномальні швидкості іонів H_3O^+ і OH^- пояснюються особливим, естафетним механізмом провідності. У відсутності поля перескоки протона від однієї молекули води до іншої рівномовірні для будь-якого напрямку. В електричному полі протони перескакують в напрямку поля, тобто рухаються по ланцюгу:



Швидкість перескоку значно більша, ніж швидкість поступального руху. Аномальну рухливість іона гідроксилу можна представити аналогічно:



У цьому випадку перехід протона відбувається від молекули води до іона гідроксилу, що призводить до уявного переміщення іона гідроксилу до анода. Внаслідок того, що енергія відриву протона від молекули води більша, ніж енергія відриву його від іона гідроксонію, швидкість руху іонів OH^- нижча, ніж іонів H_3O^+ .

Швидкості руху катіона і аніона в кожному розчині в загальному випадку неоднакові, в зв'язку з цим неоднакові й кількості електрики, що ними переносяться. Відношення кількості електрики, перенесеної іонами даного виду, до загальної кількості електрики, що пройшла через електроліт, називається *числом переносу іона*:

$$t_i = \frac{Q_i}{Q}. \quad (36)$$

Кількість електрики Q_i , перенесена іонами i -го виду через даний переріз розчину електроліту, визначається за рівнянням:

$$Q_i = z_i F c_i u_i S \tau, \quad (37)$$

де z_i — заряд іона, c_i — концентрація, моль·м⁻³, u_i — рухливість, м²·В⁻¹·с⁻¹, S — площа перерізу, м², τ — час, с.

Для розчину електроліту можна написати:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}, \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-}. \quad (38)$$

Підставляючи (37) у (38) і враховуючи умови електронейтральності $z_+ c_+ = z_- c_-$, одержимо:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{і} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \quad (39)$$

Явно, що

$$t_+ + t_- = 1. \quad (40)$$

Різниця в кількостях електрики, що переносяться катіонами і аніонами, не призводить до порушення електронейтральності розчину, а тільки змінює концентрацію електроліту біля катода і анода.

Розглянемо таку схему (рис. 3).

Простір між електродами розділений на три частини: катодний простір (1), анодний простір (3) і внутрішній об'єм розчину (2). До пропускання струму концентрація іонів однакова у всіх трьох частинах (А). Припустимо, що аніони рухаються у три рази швидше катіонів. Припустимо далі,

що іони рухаються ланцюгами. При пропусканні струму ланцюг аніонів буде рухатись у три рази швидше, в анодний простір увійде три нових аніони, а в катодний за цей же час лише один новий катіон (Б). З анодного простору (З) піде один катіон, а з катодного (1) — три аніони. Надлишкові катіони розряджаються на катоді, а надлишкові аніони — на аноді, причому кількості їх рівні. Таким чином, розчин зберігає електронейтральність, але концентрації іонів у катодному і анодному просторах набувають різних значень (В). Вимірявши зміну концентрацій у катодному $\Delta c_{\text{кат}}$ і анодному $\Delta c_{\text{ан}}$ просторах, можна вирахувати числа переносу. Відношення зменшення концентрацій дорівнює відношенню чисел переносу:

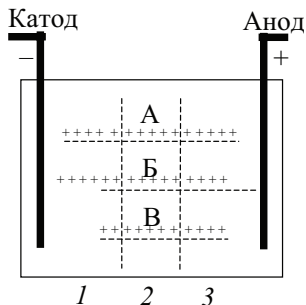


Рис. 3. Схема для визначення чисел переносу

$$\frac{\Delta c_{\text{кат}}}{\Delta c_{\text{ан}}} = \frac{t_-}{t_+}. \quad (41)$$

Цей метод визначення чисел переносу називається методом Гітторфа.

З рівнянь (39) випливає, що відношення чисел переносу катіона і аніона дорівнює відношенню їх рухливостей, а тому і їх електричних провідностей:

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_-} \quad (42)$$

або

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_+}{t_+ + t_-} \quad \text{і} \quad \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_-}{t_+ + t_-}. \quad (43)$$

Враховуючи, що $\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty = \lambda^\infty$, а $t_+ + t_- = 1$, одержимо:

$$\frac{\lambda_+^\infty}{\lambda^\infty} = t_+ \quad \text{і} \quad \frac{\lambda_-^\infty}{\lambda^\infty} = t_-.$$

звідки

$$\lambda_+^\infty = \lambda^\infty \cdot t_+ \quad \text{і} \quad \lambda_-^\infty = \lambda^\infty \cdot t_- . \quad (44)$$

Отже, іонні електричні провідності при нескінченному розведенні можуть бути знайдені за експериментальними значеннями граничних молярних провідностей електролітів і експериментальними значеннями чисел переносу іонів.

7. Кондуктометрія

Метод фізико-хімічного дослідження, що ґрунтується на вимірюванні електричної провідності розчинів, називається *кондуктометриєю*.

За допомогою кондуктометрії можна визначати такі фізико-хімічні характеристики електролітів, як ступінь дисоціації, константу дисоціації, добуток розчинності, константу рівноваги хімічної реакції у розчині тощо.

7.1. Пряма кондуктометрія

Визначення ступеня і константи дисоціації. Молярна електрична провідність при даному розведенні $\lambda = (u_+ + u_-)F\alpha$, а при нескінченному розведенні $\lambda^\infty = (u_+^\infty + u_-^\infty)F$. У розбавлених розчинах значення рухливостей $u_+ \approx u_+^\infty$ значно не відрізняються від граничних значень рухливостей ($u_+ \approx u_+^\infty$ і $u_- \approx u_-^\infty$).

Отже, відношення $\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha$.

Підставивши значення α в закон розведення Оствальда, одержуємо:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^\infty (\lambda^\infty - \lambda)} . \quad (45)$$

Після вимірювання опору розчину обчислюють величину питомої електричної провідності за рівнянням (25), потім молярної електричної провідності за рівнянням (30). Значення λ^∞ розраховують за законом Кольрауша (35), використовуючи довідкові значення граничних електричних провідностей іонів. Якщо довідкові дані щодо граничних провідностей відсутні, константу дисоціації можна визна-

чити за *методом Крауса і Брея*. Краус і Брей представили рівняння (45) у вигляді:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^\infty} + \frac{\lambda c}{(\lambda^\infty)^2 K}. \quad (46)$$

Побудувавши графік $\frac{1}{\lambda} = f(\lambda c)$ (рис. 4), визначають $\frac{1}{\lambda^\infty}$ — відрізок, який відсікає пряма на осі ординат, і константу дисоціації кислоти $K = \frac{1}{(\lambda^\infty)^2 \operatorname{tg} \alpha}$. Лінійна залежність

$\frac{1}{\lambda}$ від λc виконується для електролітів з $K < 10^{-5}$.

Визначення розчинності малорозчинного електроліту. Визначення розчинності базується на тому, що насичений розчин малорозчинного електроліту можна вважати нескінченно розбавленим, отже, молярну електричну провідність такого розчину можна визначити за законом

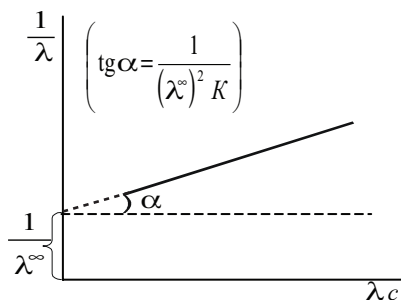


Рис. 4. Визначення константи дисоціації за Краусом та Бреєм

Кольрауша, використавши табличні дані. Питому електричну провідність насиченого розчину визначають експериментально і потім розраховують концентрацію (розчинність) за рівнянням:

$$c = \frac{\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty}. \quad (47)$$

(При вимірюванні κ сильно розбавлених розчинів необхідно враховувати провідність води).

Визначення концентрації розчину сильного електроліту. Будують калібрувальний графік κ - c і, вимірявши κ , за графіком знаходять значення концентрації розчину. Метод використовується в автоматичних газоаналізаторах під час контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони тощо.

7.2. Кондуктометричне титрування

Велике практичне значення має кондуктометричне титрування, в якому кінцеву точку титрування (КТТ) знаходять за зміною електричної провідності розчину. Зміна провідності пов'язана з тим, що в процесі титрування одні іони замінюються іншими, які мають іншу рухливість.

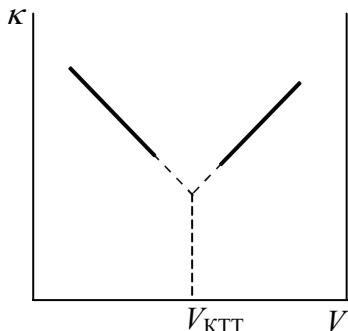


Рис. 5. Крива кондуктометричного титрування розчину HCl розчином NaOH

Розглянемо, наприклад, як змінюється електрична провідність розчину при титруванні сильної кислоти лугом. Електрична провідність вихідного розчину велика, тому що в ньому присутні іони H^+ , які мають аномально високу рухливість (рис. 5). При додаванні луку іони H^+ зв'язуються в молекули H_2O , замість H^+ з'являються менш рухливі катіони металу, електрична провідність падає. Мінімальне значення вона буде мати в кінцевій точці титрування. Після досягнення точки еквівалентності провідність зростає в зв'язку з появою надлишкових іонів металу та OH^- , причому пряма круто піднімається внаслідок високої рухливості іона гідроксиду. КТТ можна визначити достатньо точно графічним методом екстраполяції.

Кондуктометричне титрування має багато переваг порівняно із звичайним індикаторним, з використанням кольорових індикаторів: об'єктивність і точність визначення, можливість аналізу мутних і забарвлених розчинів, можливість кількісного визначення дуже слабких основ і кислот, можливість аналізу багатокомпонентних систем.

Кондуктометричне титрування широко використовують для аналізу лікарських речовин: для визначення слабких кислот і речовин кислотного характеру — фенобарбіталу, сульфадимезину, сульфадиметоксину, тимолу, слабких основ — кофеїну, солей слабких кислот — саліцилату та бензоату натрію; солей слабких основ — дибазолу, папаверину гідрохлориду та ін.

Тема лекції № 2:

ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ. КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ

План лекції:

1. Електродний потенціал. Механізм виникнення електродного потенціалу.
2. Термодинамічний вираз для рівноважного електродного потенціалу.
3. Класифікація електродів.
 - 3.1. Електроди першого роду.
 - 3.2. Електроди другого роду.
 - 3.3. Окиснювально-відновні електроди.
 - 3.4. Іонселективні електроди.

Література:

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 132–145.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 160–183.
3. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — С. 51–77.

Додаткова:

1. Александров В.В. Кислотность неводных растворов / В.В. Александров. — Харьков : Вища шк. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981. — 152 с.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. — М. : Высш. шк., 1987. — 568 с.
3. Державна Фармакопея України / ДП «Науково-експертний фармакопейний центр». — Х. : РІРЕГ, 2001. — 556 с.

4. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. — 3-е изд. — М. : Химия, 1966. — 576 с.

5. Измайлов Н.А. Избранные труды / Н.А. Измайлов. — К. : Наукова думка, 1967. — 460 с.

6. Камман К. Работа с ионселективными электродами / К. Камман. — М. : Мир, 1980. — 283 с.

7. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 136–159.

8. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.

9. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / под ред. Б.А. Никольского. — 2-е изд., перераб. и доп. — Л. : Химия, 1987. — 880 с.

1. Електродний потенціал.

Механізм виникнення електродного потенціалу

Розглянемо механізм виникнення електродного потенціалу на прикладі мідного електрода, зануреного в розчин CuSO_4 . Хімічні потенціали іонів міді в металі і в розчині в загальному випадку неоднакові. Хімічний потенціал іонів міді в металі при даній температурі — величина постійна, хімічний потенціал іонів міді в розчині залежить від концентрації розчину. Припустимо, що концентрація розчину така, що хі-

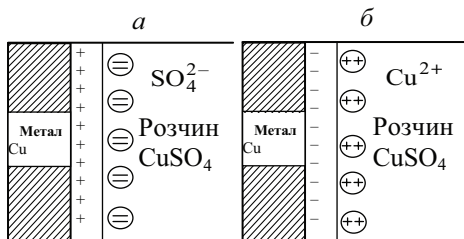


Рис. 1. Схема подвійного електричного шару

$$а - \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{розчин}} > \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{мет}}$$

$$б - \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{розчин}} < \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{мет}}$$

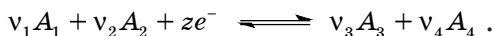
мічний потенціал іонів міді в розчині більший за хімічний потенціал цих іонів в металі. Тоді, при зануренні металу в розчин, частина іонів Cu^{2+} дегідратується і переходить на метал, утворивши на ньому позитивний заряд. Аніони SO_4^{2-} притягуються до зарядженої поверхні металу, виникає

подвійний електричний шар (ПЕШ) і пов'язана з ним різниця потенціалів, яка змінюється до тих пір, доки не встановиться динамічна рівновага.

Якщо концентрація іонів у розчині мала і їх хімічний потенціал в розчині менший, ніж у металі, то при зануренні металу в розчин спостерігатиметься зворотний процес. Іони міді будуть переходити з кристалічної решітки металу в розчин, і електрод набуде від'ємного заряду.

2. Термодинамічний вираз для рівноважного електродного потенціалу

Припустимо, що на електроді оборотно і ізотермічно перебігає реакція:



Електрична робота реакції $W_{\text{ел}}$ рівна добутку величини електродного потенціалу на заряд, що переноситься:

$$W_{\text{ел}} = zF\varphi . \quad (1)$$

Електрична робота здійснюється за рахунок зменшення енергії Гіббса, яка, у свою чергу, визначається за рівнянням ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа:

$$zF\varphi = -\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}} , \quad (2)$$

де K — константа рівноваги реакції, a_1, a_2, a_3, a_4 — початкові (нерівноважні) активності реагентів.

Як впливає з рівняння (2), величина електродного потенціалу дорівнює:

$$\varphi = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}} . \quad (3)$$

Якщо початкові активності усіх реагуючих речовин дорівнюють одиниці ($a_i = 1$), то:

$$\varphi = \frac{RT}{zF} \ln K = \varphi^0 , \quad (4)$$

де φ^0 — стандартний електродний потенціал.

Стандартний електродний потенціал — це потенціал електрода при активностях компонентів, що беруть участь у реакції, рівних одиниці.

Отже,

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}}. \quad (5)$$

Переходячи до десяткових логарифмів, отримуємо:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}} \quad (6)$$

або

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}}, \quad (7)$$

де $\theta = \frac{2,303RT}{F}$. Величина $\frac{\theta}{z}$ називається *крутизною електродної функції*.

Згідно з рішенням Стокгольмської конвенції (1953) ІЮПАК (IUPAC) прийнято рівняння (7) записувати у вигляді:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1^{v_1} a_2^{v_2}}{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}. \quad (8)$$

При $T = 298 \text{ K}$ рівняння (8) набуває вигляду:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}} \quad (9)$$

або

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_1^{v_1} a_2^{v_2}}{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}. \quad (10)$$

3. Класифікація електродів

Залежно від природи електродної реакції розрізняють декілька типів електродів: першого роду, другого роду, окиснювально-відновні, іонселективні (мембранні).

3.1. Електроди першого роду

Електродом першого роду називають метал або неметал, занурений в розчин, що містить його іони.

Електрод першого роду можна представити у вигляді схеми: $M^{z+}|M$.

Відповідно до правил ІЮПАК (IUPAC) реакцію, що відбувається на електроді, записують зліва направо як реакцію відновлення.

Тому для електрода першого роду електродна реакція має вигляд:



Підставивши активності речовин, що беруть участь в електродній реакції, у загальне рівняння електродного потенціалу (10), отримаємо:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}. \quad (11)$$

Якщо врахувати, що $a_M = \text{const}$ і умовно прийняти її рівною одиниці, то рівняння (11) спрощується:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{M^{z+}}. \quad (12)$$

Для розбавлених розчинів можна записати:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg c_{M^{z+}}. \quad (13)$$

Це рівняння було вперше виведене Нернстом і називається *рівнянням Нернста*.

Потенціал електрода першого роду залежить від активності одного, певного виду іонів. Такі іони називають *потенціал-визначальними*.

Прикладом металевого електрода першого роду може бути мідний електрод у розчині солі міді: $Cu^{2+}|Cu$. До неметалевих електродів першого роду відноситься, наприклад, селеновий електрод: $Se^{2-}|Se$.

Різновидом електродів першого роду є газові електроди. *Газовий електрод* —

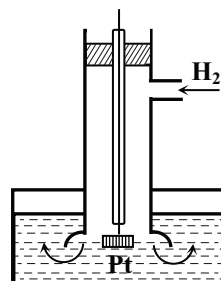
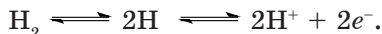


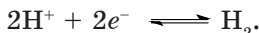
Рис. 2. Найпростіша конструкція водневого електрода

це інертний метал (Pt, Pd тощо), насичений газом, і занурений у розчин, що містить іони цієї газоподібної речовини. Найбільш важливим представником газових електродів є *водневий електрод*.

Водневий електрод складається з платинової пластинки, покритої шаром високодисперсної платини (платиновою черню) і зануреної в розчин, через який пропускають водень. Схема електрода: $\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}$. Молекули водню адсорбуються на поверхні платини, завдяки дії адсорбційних сил дисоціюють на атоми, атоми окиснюються і гідратовані іони переходять у розчин:



На платині встановлюється рівновага між воднем і його іонами у розчині:



Підставляємо активності у вираз для електродного потенціалу (10):

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}, \quad (14)$$

де p_{H_2} — парціальний тиск водню. Якщо $p_{\text{H}_2} = 101,325$ кПа, то рівняння спрощується:

$$\varphi = \varphi^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}. \quad (15)$$

Водневий електрод, що працює за умов: $a_{\text{H}^+} = 1$, $p_{\text{H}_2} = 101,325$ кПа, називається *стандартним*. Потенціал *стандартного водневого електрода* умовно прийнятий рівним нулю при всіх температурах в усіх розчинниках. Враховуючи, що $\varphi^0 = 0$, отримуємо таке рівняння:

$$\varphi = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ рН}. \quad (16)$$

Великою перевагою водневого електрода є надійність і відтворюваність значень його потенціалу в різних розчинниках і при різних температурах. Водневий електрод широко застосовується для вимірювання різних термодинамічних

характеристик розчинів електролітів, для вимірювання рН стандартних буферних розчинів. Проте для отримання точних і відтворюваних значень потенціалу водневий електрод має бути ретельно виготовлений. Покриття платиновою черню має бути рівномірним і достатньо тонким. Газоподібний водень, що насичує платинову чернь, має бути очищений від кисню і домішок, які отруюють електрод (сполуки миш'яку, ціаніди, сірководень). Деякі органічні сполуки (нітрофеноли, бензойна кислота) відновлюються воднем на платиновому каталізаторі. До недоліків водневого електрода також слід віднести довготривале встановлення рівноважного значення потенціалу, особливо в органічних розчинниках.

У зв'язку з експериментальними труднощами, що виникають при використанні водневого електрода, на практиці для вимірювань рН застосовують інші електроди, оборотні до іонів водню, найчастіше — скляний електрод (див. п. 3.4).

3.2. Електроди другого роду

Електрод другого роду складається з металу, покритого шаром його важкорозчинної солі і зануреного в розчин, що містить аніони цієї солі. Схема електрода: $A^{z-}|MA, M$. Рівняння електродної реакції:



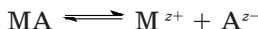
Використовуючи рівняння для електродного потенціалу (10), отримуємо:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{MA}}{a_M a_{A^{z-}}}. \quad (17)$$

Враховуючи сталість a_M і a_{MA} , маємо:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0,059}{z} \lg a_{A^{z-}}. \quad (18)$$

Такий електрод можна розглядати і як електрод першого роду, оборотний до катіонів металу. Електродний процес відбувається у дві стадії:





Потенціал цього електрода можна виразити також через активність катіонів, використовуючи добуток розчинності:

$$K_s(MA) = a_{M^{z+}} a_{A^{z-}}. \quad (19)$$

Підставивши в рівняння (19) значення $a_{A^{z-}}$, отримаємо вираз:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0,059}{z} \lg K_s(MA) + \frac{0,059}{z} \lg a_{M^{z+}}. \quad (20)$$

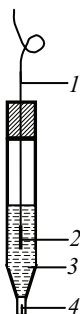


Рис. 3. Хлорсрібний електрод:

- 1 — металевий дріт,
- 2 — хлорид срібла,
- 3 — розчин хлориду калію,
- 4 — азбестова нитка

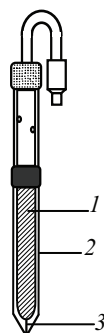


Рис. 4. Каломельний електрод паличкового типу:

- 1 — паста із ртуті та каломелі,
- 2 — розчин хлориду калію,
- 3 — азбестова нитка

Введемо позначення:

$$\varphi^0 - \frac{0,059}{z} \lg K_s(MA) = \varphi^{0'}. \quad (21)$$

Тоді рівняння для потенціалу електрода другого роду матиме вигляд:

$$\varphi = \varphi^{0'} + \frac{\theta}{z} \lg a_{M^{z+}}, \quad (22)$$

де $\varphi^{0'}$ — стандартний потенціал електрода першого роду (M^{z+}/M).

Таким чином, порівнюючи стандартні потенціали відповідних електродів першого і другого роду, можна визначити добутки розчинності важкорозчинних солей.

Електроди другого роду широко застосовуються для електрохімічних вимірювань як *електроди порівняння*, оскільки їх потенціали стійкі і добре відтворюються. Найширше використовуються хлорсрібний і каломельний електроди.

Хлорсрібний електрод можна представити у вигляді схеми:



Конструкція хлорсрібного електрода наведена на рис. 3. Срібний дріт 1 покритий шаром хлориду срібла 2, занурений у розчин хлориду калію 3, електролітичний контакт здійснюється через азбестову нитку, упаяну в скло 4. На хлорсрібному електроді відбувається реакція:



Потенціал хлорсрібного електрода визначається за рівнянням:

$$\varphi = 0,224 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad \text{при } 298 \text{ К.} \quad (23)$$

У *каломельному електроді* (рис. 4) паста з ртуті і каломелі 1 поміщається в розчин хлориду калію 2, електролітичний контакт здійснюється за допомогою азбестової нитки 3.

Схема каломельного електрода: $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$.

Йому відповідає реакція:



Рівняння для електродного потенціалу:

$$\varphi = 0,2678 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad \text{при } 298 \text{ К.} \quad (24)$$

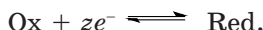
Зазвичай використовують каломельні електроди, що містять 0,1 М, 1,0 М або насичений розчин хлориду калію. Їх потенціали при 298 К дорівнюють відповідно 0,334, 0,281, 0,242 В.

3.3. Окиснювально-відновні електроди

На будь-якому електроді проходять окиснювально-відновні реакції і з цієї точки зору будь-який електрод можна назвати окиснювально-відновним. Проте *окиснювально-відновними*, або редокс-електродами, називають лише редокс-електроди, метал яких не бере участі в електродній реакції, а тільки слугує для переносу електронів у реакції, яка перебігає в розчині між окисненою та відновленою формами. Як переносник електронів зазвичай використовують хімічно інертну платину.

Схема редокс-електрода: Ox, Red | Pt .

Рівняння електродної реакції:



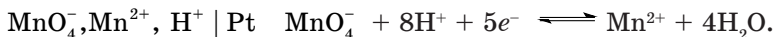
Електродний потенціал:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi^0 + \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (25)$$

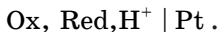
Редокс-електроди бувають двох видів: прості і складні. У простих електродних реакція полягає в зміні заряду іонів без зміни їх складу:



У складних — змінюються заряд іонів та їх склад:



Як видно з наведеного рівняння, в реакції беруть участь іони водню і молекули води. Активність води стала, тому схему складного редокс-електрода у загальному вигляді записують так:



Таким чином, потенціал складного редокс-електрода залежить від рН розчину.

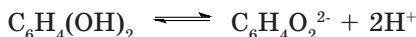
Як приклад складного редокс-електрода розглянемо *хін-гідронний електрод*.

Хінгідрон представляє собою еквімолярну сполуку двох органічних сполук — хінону $C_6H_4O_2$ та гідрохінону $C_6H_4(OH)_2$, яка малорозчинна у воді. При розчиненні у воді відбуваються такі процеси:

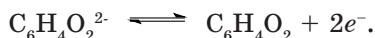
– хінгідрон розпадається на хінон і гідрохінон:



– гідрохінон як слабка кислота у незначній мірі дисоціює на іони:



– у свою чергу іон хінону, що утворився, може окиснюватись у хінон за умови відведення електронів:



Сумарна реакція, яка має місце на електроді:

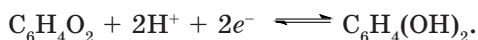
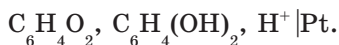


Схема хінгідронного електрода:



Рівняння потенціалу:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\theta}{2} \lg \frac{a_{C_6H_4O_2} a_{H^+}^2}{a_{C_6H_4(OH)_2}}. \quad (26)$$

Враховуючи, що активності хінону і гідрохінону в насиченому розчині рівні, отримаємо:

$$\varphi = \varphi^0 + 0,059 \lg a_{H^+} \quad (27)$$

$$\text{або } \varphi = \varphi^0 - 0,059 \text{ рН}. \quad (28)$$

Отже, хінгідронний електрод можна використовувати для вимірювання рН у кислих і слабколужних розчинах (рН ≤ 8).

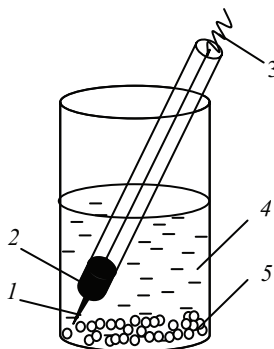


Рис. 5. Хінгідронний електрод:

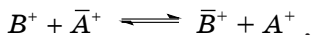
1 — платиновий дріт,
2 — ртуть, 3 — мідний дріт, 4 — досліджуваний розчин, у якому розчинений хінгідрон, 5 — надлишок хінгідрону

Конструкція його проста (у розчин кидають щіпку хінгдрону і занурюють платинову пластинку (рис. 5), проте його не можна застосовувати в лужних середовищах і у присутності сильних окисників і відновників.

3.4. Іонселективні електроди

Потенціали всіх розглянутих вище електродів визначаються окисно-відновними процесами, що відбуваються за участю електронів. Останніми роками набувають широкого застосування електроди, в електродній реакції яких електрони не беруть участь, а їх потенціали визначаються процесом обміну іонами між мембраною і розчином. Такі електроди називають *іонселективними мембранними електродними (ІСЕ)*.

Академіком Б.П. Нікольським була запропонована теорія ІСЕ, основу якої складає уявлення про обмін іонами між мембраною і розчином, що містить два мембраноактивних іони:



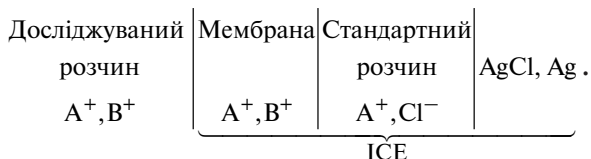
де \bar{A}^+ і \bar{B}^+ — іони в мембрані.

Константа рівноваги

$$K_{A-B} = \frac{a_{A^+} \bar{a}_{B^+}}{\bar{a}_{A^+} a_{B^+}}. \quad (29)$$

Величину K_{A-B} , яка характеризує здатність іонів B^+ витіснити з мембрани іони A^+ , називають *константою обміну*.

Схема A^+ -селективного електрода:



Мембрана розділяє два розчини — досліджуваний і стандартний. Стандартний розчин містить тільки один вид мембраноактивних іонів — A^+ . Склад цього розчину постійний. Досліджуваний розчин містить іони A^+ і B^+ , його склад змінюється.

Для потенціалу A^+ -селективного електрода Нікольський отримав рівняння:

$$\varphi = \text{const} + 0,059 \lg (a_{A^+} + K_{A/B} a_{B^+}). \quad (30)$$

Константа $K_{A/B}$ включає константу обміну K_{A-B} і множник, що враховує рухливість іонів A^+ і B^+ . Чим більша рухливість заважаючого іона B^+ , тим більший його вплив на потенціал A^+ -селективного електрода.

Величину $K_{A/B}$ називають *коефіцієнтом селективності ІСЕ*, або *коефіцієнтом впливу* іонів B^+ на A^+ -функцію електрода. *Коефіцієнт селективності* є однією з основних характеристик ІСЕ.

Найчастіше застосовуються електроди з скляною мембраною — *скляні електроди*. Наприклад, вираз для потенціалу скляного електрода з водневою функцією у присутності іонів натрію, що заважають, набуває вигляду:

$$\varphi = \text{const} + \theta \lg (a_{H^+} + K_{H/Na} a_{Na^+}). \quad (31)$$

Для скла, що містить оксиди кремнію, натрію, кальцію коефіцієнт впливу іонів натрію дуже малий (10^{-14} – 10^{-12}), тому до $pH \leq 12$ $K_{H/Na} a_{Na^+} \ll a_{H^+}$ і рівняння для потенціалу набуває вигляду:

$$\varphi = \text{const} + \theta \lg a_{H^+} = \text{const} - \theta pH. \quad (32)$$

Отже, в кислих, нейтральних і слаболужних розчинах скляні електроди з електродного скла використовуються для вимірювання рН.

Схема скляного електрода з водневою функцією:



За конструкцією скляний електрод представляє собою тонкостінну кульку з електродного скла 1, заповнену розчином хлороводневої кислоти 2, в який занурений хлорсрібний електрод 3 (рис. 6).

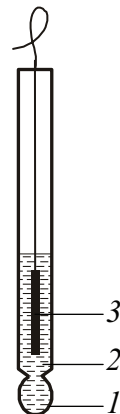


Рис. 6. Скляний електрод:
1 — кулька з електродного скла,
2 — розчин хлороводневої кислоти, 3 — хлорсрібний електрод

Перед використанням скляний електрод вимочують протягом декількох годин у 0,1 М розчині HCl, а потім перевіряють його водневу функцію (див. Лабораторний практикум та лекцію №3).

У сильнолужних розчинах при $\text{pH} > 12$ і $a_{\text{H}^+} \ll K_{\text{H/Na}} a_{\text{Na}^+}$ електрод набуває Na-функції:

$$\varphi = \text{const} + \theta \lg K_{\text{H/Na}} + \theta \lg a_{\text{Na}^+} = \text{const}' + \theta \lg a_{\text{Na}^+}. \quad (33)$$

Уведення до складу скла оксидів барію, цезію, лантану дозволяє розширити водневу функцію скляного електрода. Уведення до складу скла оксидів алюмінію і бору підсилює металеву функцію.

У зв'язку з тим, що скляний електрод має дуже великий опір, для вимірювань з цим електродом використовують потенціометри — рН-метри або іономіри. рН-метр або іономір налаштовують за допомогою буферних розчинів, а потім використовують для вимірювання рН у досліджуваному розчині. Потенціал скляного електрода змінюється у часі, тому прилад необхідно налаштовувати щодня. Незважаючи на цей недолік, скляний електрод практично витіснив решту всіх електродів з водневою функцією завдяки цілій низці переваг: швидкість встановлення величини потенціалу, простота конструкції, можливість використання в присутності окисників і відновників, можливість експлуатації його в органічних розчинниках.

На сьогодні створені ІСЕ з мембранами з рідких і твердих іонітів, моно- і полікристалів, елементоорганічних сполук. Отримані електроди, які селективні до іонів K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cl^- , Br^- , CO_3^{2-} тощо, а також газочутливі, ферментні і субстратні електроди.

У фармацевтичному аналізі застосовують як електроди, селективні до неорганічних іонів (K^+ , Ca^{2+} , Cl^- та ін.), так й ІСЕ на новокаїн, аміназин, папаверин, димедрол, спазмолітин, ампіцилін та ін.

Тема лекції № 3:

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОЛА (ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ). ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

П л а н л е к ц і ї :

1. Електрохімічні кола (гальванічні елементи).
 - 1.1. Оборотні і необоротні гальванічні елементи.
 - 1.2. Кола без переносу і з переносом.
 - 1.3. Хімічні і концентраційні кола.
2. Потенціометрія.
 - 2.1. Визначення термодинамічних характеристик реакцій.
 - 2.2. Визначення рН.
 - 2.2.1. Вимірювання рН в неводних середовищах.
 - 2.3. Визначення активності (концентрації) іонів за допомогою іонселективних електродів.
 - 2.3.1. Методика роботи з ІСЕ.
3. Потенціометричне титрування.
 - 3.1. Визначення концентрації.
 - 3.2. Визначення константи дисоціації.

Л і т е р а т у р а :

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 145–175.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 183–200.
3. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — С. 51–77.

Додаткова:

1. Александров В.В. Кислотность неводных растворов / В.В. Александров. — Харьков : Вища шк. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981. — 152 с.

2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. — М. : Высш. шк., 1987. — 568 с.

3. Державна Фармакопея України / ДП «Науково-експертний фармакопейний центр». — Х. : РІРЕГ, 2001. — 556 с.

4. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. — 3-е изд. — М. : Химия, 1966. — 576 с.

5. Измайлов Н.А. Избранные труды / Н.А. Измайлов. — Киев : Наукова думка, 1967. — 460 с.

6. Камман К. Работа с ионселективными электродами / К. Камман. — М. : Мир, 1980. — 283 с.

7. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 148–165.

8. Лебідь В.І. Фізична хімія. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.

9. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / под ред. Б.А. Никольского. — 2-е изд., перераб. и доп. — Л. : Химия, 1987. — 880 с.

1. Класифікація гальванічних елементів

Електрохімія вивчає два основні види фізико-хімічних систем, які називаються *електрохімічними*: системи, які генерують електричну енергію за рахунок хімічних реакцій, що відбуваються в них, і системи, в яких за рахунок зовнішньої електричної енергії здійснюються хімічні перетворення. Перші називаються *гальванічними елементами*, другі — *електролізерами*.

Розглянемо перший вид електрохімічних систем.

Комбінуючи різні за природою електроди, можна отримати різноманітні гальванічні елементи або електрохімічні кола. Гальванічні елементи класифікують за такими ознаками:

1) за ознакою оборотності розрізняють оборотні і необоротні гальванічні елементи;

2) за наявністю або відсутністю рідинної межі розрізняють кола з перенесенням і без перенесення іонів;

3) за характером процесу (хімічний процес або процес вирівнювання концентрацій) розрізняють хімічні і концентраційні елементи.

1.1. Оборотні і необоротні гальванічні елементи

Із оборотних електродів (напівелементів) можливо скласти оборотні електрохімічні кола (гальванічні елементи).

Для *оборотного гальванічного елемента* повинні виконуватися дві умови:

1. Оборотність хімічної реакції, що перебігає в елементі.

2. Рівноважні умови роботи елемента, тобто елемент повинен давати нескінченно малий струм, для чого його ЕРС повинна компенсуватися різницею потенціалів зовнішнього джерела струму.

Розглянемо ці поняття на прикладі одного з найбільш простих гальванічних елементів — *елемента Якобі-Данієля* (рис. 1). Він складається з цинкового і мідного електродів, занурених у розчини своїх солей. Схема елемента:

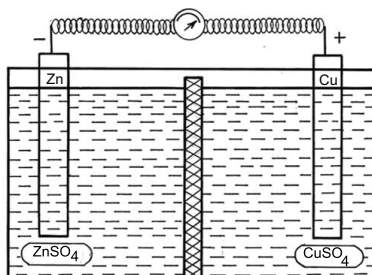
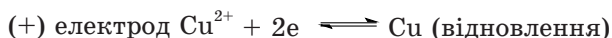
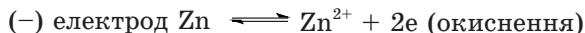


Рис.1. Елемент Якобі-Данієля



Цинк має вищу здатність надсилати іони в розчин, ніж мідь. Тому, якщо пластинки з'єднати дротом, електрони потечуть по ньому до мідної пластинки, даючи при цьому струм за рахунок редокс-реакції:



Сумарне рівняння реакції в елементі:



Якщо цей елемент замкнути на зовнішнє джерело струму, ЕРС якого на нескінченно малу величину більша, ніж ЕРС елемента Якобі–Данієля, то в останньому процесі будуть перебігати у зворотному напрямі: на цинковому електроді виділятиметься цинк, а мідний електрод розчинятиметься. Це свідчить про оборотність хімічної реакції в елементі. Якщо ж ЕРС зовнішнього елемента буде на нескінченно малу величину менша за ЕРС елемента Якобі–Данієля, то останній даватиме нескінченно малий струм, тобто працюватиме в рівноважних (оборотних) умовах.

Зважаючи на сказане вище, елемент Якобі–Данієля відноситься до оборотних гальванічних елементів.

Прикладом необоротного кола може бути елемент, в якому обидва електроди занурені в розчин сульфату міді:



При прикладанні напруги, що перевищує ЕРС елемента, на лівому електроді виділятиметься мідь, а не цинк, тобто реакція, що проходить в елементі, необоротна.

Вираз для ЕРС оборотного гальванічного елемента можна отримати, виходячи з того, що робота, яка здійснюється в такому елементі, дорівнює максимальній корисній роботі, тобто дорівнює зменшенню енергії Гіббса, яка визначається за рівнянням ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа (див. розділ I «Основи хімічної термодинаміки», лекцію №4). Якщо в елементі перебігає реакція:



то:

$$W_{\text{ел}} = zFE = -\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}}.$$

Звідси:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}}.$$

При початкових активностях, що дорівнюють одиниці, отримуємо:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K = E^0,$$

де E^0 — стандартна ЕРС, тобто ЕРС елемента при активностях реагентів, що дорівнюють одиниці.

Підставивши величину E^0 і переходячи до десяткових логарифмів, отримаємо:

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}}.$$

За умови, що $T = 298$ К рівняння набуває вигляду:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}} \quad \text{або} \quad E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_1^{v_1} a_2^{v_2}}{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}.$$

ЕРС гальванічного елемента може бути визначена як різниця електродних потенціалів кола в стані рівноваги. Від потенціалу правого електрода (позитивного) віднімають значення потенціалу лівого електрода (негативного), тобто ЕРС — це алгебраїчна сума величин рівноважних електродних потенціалів. Вона завжди додатня величина і вимірюється в СІ у вольтах (В).

1.2. Кола без перенесення і з перенесенням

У колі без перенесення обидва електроди занурені в один розчин, рідинна межа відсутня:

$\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}|\text{AgCl,Ag}$ — воднево-хлорсрібний елемент;

$\text{Ag,AgCl}|\text{HCl}|\text{скл. мембр.}|\text{HCl}|\text{AgCl,Ag}$ — скляно-хлорсрібний елемент.

У колі з перенесенням електроди занурені в різні розчини:

$\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{CuSO}_4|\text{Cu}$,

$\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}|\text{KCl}|\text{AgCl, Ag}$,

$\text{Ag, AgCl}|\text{HCl}|\text{скл. мембр.}|\text{CH}_3\text{COOH}|\text{KCl}|\text{AgCl, Ag}$.

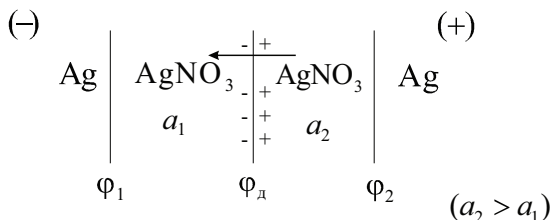
У колах з перенесенням на межі між розчинами виникає дифузійний потенціал ϕ_D , а між двома різними розчинниками — рідинний потенціал ϕ_P .

1.3. Хімічні і концентраційні кола

Хімічне коло — це система, що складається з двох різних електродів, джерелом електричної енергії є хімічна реакція, яка перебігає в колі.

Концентраційне коло складається з двох однакових електродів в розчинах з різною активністю. Джерелом електричної енергії є енергія перенесення речовини з концентрованого розчину у розбавлений.

Прикладом концентраційного кола може бути елемент, складений з двох срібних електродів:



Електрод, занурений у розбавлений розчин, надсилає в нього іони срібла і заряджається негативно. На електроді, зануреному в більш концентрований розчин, іони срібла осідають, заряджаючи його позитивно, тобто на обох електродах відбуваються процеси у напрямку вирівнювання активностей. Ці процеси спонтанні і тому супроводжуються зменшенням енергії Гіббса. Електрична робота здійснюється за рахунок зменшення енергії Гіббса.

У концентраційному колі виникає три стрибки потенціалу: два електродних і дифузійний (в колах з переносом). *Дифузійний потенціал* виникає унаслідок різної швидкості руху катіона і аніона. Іони NO_3^- , що мають більшу рухливість, дифундують в розбавлений розчин швидше, ніж іони Ag^+ , і межа розділу двох розчинів заряджається негативно з боку

розбавленого розчину і позитивно — з боку більш концентрованого. Виникає подвійний електричний шар і скачок потенціалу. Виникаюча різниця потенціалів прискорює рух іонів срібла і уповільнює переміщення нітрат-іонів, поки не настане стан, при якому швидкості іонів зрівняються, і речовина почне дифундувати як єдине ціле. З цієї миті величина дифузійного потенціалу не буде змінюватись.

Дифузійний потенціал можна обчислити за таким рівнянням:

$$\varphi_D = \frac{u_{\text{NO}_3^-} - u_{\text{Ag}^+}}{u_{\text{NO}_3^-} + u_{\text{Ag}^+}} 0,059 \lg \frac{a_2}{a_1},$$

а ЕРС кола:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_D.$$

Після підстановки величин відповідних потенціалів:

$$\begin{aligned} E &= 0,059 \lg a_2 - 0,059 \lg a_1 + \frac{u_{\text{NO}_3^-} - u_{\text{Ag}^+}}{u_{\text{NO}_3^-} + u_{\text{Ag}^+}} 0,059 \lg \frac{a_2}{a_1} = \\ &= 0,059 \lg \frac{a_2}{a_1} \left(1 + \frac{u_{\text{NO}_3^-} - u_{\text{Ag}^+}}{u_{\text{NO}_3^-} + u_{\text{Ag}^+}} \right) = \frac{2u_{\text{NO}_3^-}}{u_{\text{NO}_3^-} + u_{\text{Ag}^+}} 0,059 \lg \frac{a_2}{a_1}. \end{aligned}$$

При рівних рухливостях іонів

$$E = 0,059 \lg \frac{a_2}{a_1}.$$

Дифузійний потенціал на практиці прагнуть зменшити, поміщаючи між розчинами *сольовий міст*, тобто концентрований розчин солі з близькими рухливостями катіона і аніона (KCl , NH_4NO_3 , NH_4Cl). Проте залишковий дифузійний потенціал існує завжди, тому для прецизійних вимірювань вважають за краще використовувати кола без перенесення.

2. Потенціометрія

Потенціометрія — це фізико-хімічний метод дослідження, що ґрунтується на вимірюванні різниці потенціалів електродів гальванічного елемента за умови відсутності струму в колі.

Існує два види потенціометричних вимірювань: *пряма потенціометрія* і *потенціометричне титрування*. Прямою потенціометрією визначають активність іонів, що містяться в розчині; всі розрахунки базуються на рівнянні Нернста. При потенціометричному титруванні визначається загальний вміст електроліту в розчині, незалежно від того, знаходиться він у вигляді іонів або у вигляді сполук.

Для будь-якого потенціометричного визначення необхідно скласти гальванічний елемент, який би вміщував *індикаторний електрод*, оборотний до досліджуваних іонів, і *електрод порівняння*. До індикаторного електрода в прямій потенціометрії ставляться певні вимоги: *оборотність* до іонів, що визначаються, висока *селективність*, *стійке і відтворюване* значення потенціалу, простота у використанні і доступність. Електрод порівняння повинен мати стійкий і відтворюваний потенціал. Зазвичай електродами порівняння служать електроди другого роду (див. лекцію №2).

При потенціометричному титруванні до індикаторних електродів не ставляться такі високі вимоги. Індикаторний електрод повинен давати закономірну зміну потенціалу зі змінною концентрації іонів, що визначаються для того, щоб забезпечити надійне визначення *кінцевої точки титрування* (КТТ).

Пряма потенціометрія дає найбільш точні результати при використанні кіл без переносу у зв'язку з відсутністю в них дифузійного (рідинного) потенціалу. У колах без переносу визначають термодинамічні характеристики реакцій, коефіцієнти активності, константи дисоціації, іонні добутки розчинників.

За допомогою кіл з переносом визначають іонний показник (водневий, металевий, аніонний) $pA = -\lg a_A$, константи дисоціації, добутки розчинності, константи стійкості комплексних іонів та ін.

Потенціометричне титрування дозволяє вирішувати як аналітичні задачі — визначення концентрації, так і фізико-хімічні — визначення добутку розчинності, констант стійкості, констант дисоціації.

2.1. Визначення термодинамічних характеристик реакцій

В оборотному гальванічному елементі здійснюється максимальна корисна робота zFE , яка дорівнює зменшенню енергії Гіббса:

$$-\Delta G = zFE.$$

Вимірявши ЕРС гальванічного елемента, можна визначити зміну енергії Гіббса для хімічної реакції, що перебігає в ньому.

Якщо початкові активності реагентів рівні одиниці, то отримуємо:

$$-\Delta G^0 = zFE^0,$$

де ΔG^0 — стандартна зміна енергії Гіббса, а E^0 — стандартна ЕРС. Із стандартної зміни енергії Гіббса обчислюють константу рівноваги реакції:

$$-\Delta G^0 = RT \ln K.$$

Вивчивши температурну залежність ЕРС гальванічного елемента, можна визначити зміну ентропії ΔS . Як відомо,

$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$. Диференціюючи, отримуємо:

$$-\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_p = \Delta S^0 = zF \left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p.$$

Зміну ентальпії розраховують за рівнянням Гіббса–Гельмгольца (див. розділ I «Основи хімічної термодинаміки»):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

2.2. Визначення рН

Величина рН — дуже важлива характеристика, що суттєво впливає на кінетику реакцій, розчинність речовин, характер

перебігу виробничих і біологічних процесів тощо. Велику роль відіграє рН у ферментативних процесах. Незначне відхилення від нормальних показників рН порушує роботу живих організмів, призводить до різних захворювань. Величина рН служить критерієм якості низки лікарських препаратів: алкалоїдів, вітамінів, антибіотиків, гормонів та ін.

З існуючих методів визначення рН найбільш точним і універсальним є потенціометричний. *Потенціометричний метод вимірювання* рН включений в ДФУ. Сутність потенціометричного методу полягає у вимірюванні ЕРС кола з перенесенням, складеного з електрода, оборотного до іонів водню (скляного), і електрода порівняння (переважно хлорсрібного або каломельного):



Практичне визначення рН передбачає щонайменше два вимірювання: один раз у стандартному розчині з відомим значенням рН і другий раз — у досліджуваному розчині, тобто по суті вимірюється ЕРС такого кола:



При 298 К ЕРС кола дорівнює:

$$E = 0,059 \lg \frac{a_{\text{H}^+}^{\text{досл}}}{a_{\text{H}^+}^{\text{ст}}} = 0,059 (\text{pH}_{\text{ст}} - \text{pH}_{\text{досл}}).$$

Враховуючи, що $E = E_{\text{досл}} - E_{\text{ст}}$, одержуємо:

$$\text{pH}_{\text{досл}} = \text{pH}_{\text{ст}} - \frac{E_{\text{досл}} - E_{\text{ст}}}{0,059}.$$

Точність визначення рН залежить від точності визначення рН стандартного розчину і можливості елімінування дифузійного потенціалу (як правило, $\pm 0,02$ – $0,05$ од. рН).

Стандарти для вимірювання рН оброблені і зберігаються в Держстандарті України.

2.2.1. Вимірювання рН у неводних середовищах

При вимірюванні рН неводного розчину за допомогою водного стандарту вимірюють ЕРС кола:



ЕРС кола дорівнює:

$$E = E^M - E^{\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{скл}}^{0(\text{H}_2\text{O})} - \varphi_{\text{скл}}^{0(M)} + 0,0591 \text{g} \frac{a_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}^+}^M} + \varphi_{\text{р}}^{\text{H}_2\text{O}-M},$$

де $\varphi_{\text{скл}}^{0(\text{H}_2\text{O})}$ і $\varphi_{\text{скл}}^{0(M)}$ — стандартні потенціали скляного електрода у воді і неводному розчині, $\varphi_{\text{р}}^{\text{H}_2\text{O}-M}$ — різниця рідинних потенціалів на межах водний насичений розчин КСl–неводний досліджуваний розчин і водний стандартний буфер–водний насичений розчин КСl.

Звідси:

$$\text{pH}^M = \frac{E^M - E^{\text{H}_2\text{O}}}{0,059} + \text{pH}_{\text{ст}} - \frac{\Delta\varphi_{\text{скл}}^{0(\text{H}_2\text{O}-M)} + \varphi_{\text{р}}^{\text{H}_2\text{O}-M}}{0,059}.$$

Таким чином, рН можна визначити, тільки знаючи суму $\Delta\varphi_{\text{скл}}^{0(\text{H}_2\text{O}-M)} + \varphi_{\text{р}}^{\text{H}_2\text{O}-M} = \Delta$.

Численні дослідження показали, що величина Δ має постійне значення для даного неводного розчинника. Були розроблені методи визначення Δ і табульовані ці величини для багатьох розчинників. Працюючи з неводним розчинником, при налаштуванні рН-метра за водним стандартом на шкалі приладу виставляють не табличне значення рН стандарту, а величину $\text{pH}_{\text{ст}} - \frac{\Delta}{0,059}$, тоді з приладу зчитується безпосередньо величина pH^M .

2.3. Визначення активності (концентрації) іонів за допомогою іонселективних електродів (ІСЕ)

Іонселективні електроди дозволяють специфічно і кількісно визначати дуже велику кількість речовин, зокрема прості неорганічні іони, гази, складні органічні сполуки. Невелика

витрата досліджуваної речовини і простота процесу вимірювання дозволяють використовувати ІСЕ в дослідженнях з фізіології, медицини, фармації, біології, при вивченні навколишнього середовища та ін.

ІСЕ (мікроелектроди) застосовують при фізіологічних дослідженнях безпосередньо в біологічних клітинах, коли досліджують розподіл іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} .

Розроблені мікроелектроди для визначення амінокислот. І особливо цінно, що при цьому визначається не концентрація, а активність речовини, яка впливає на фізіологічні процеси.

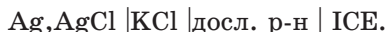
При використанні ІСЕ виключаються такі трудомісткі операції, як фільтрування, дистиляція або екстракція.

Аналітичні датчики з ІСЕ використовуються при проведенні безперервних вимірювань в потоці, наприклад, післяопераційний контроль значень рН, рNa, рK крові і при кінетичних вимірюваннях. При контролі технологічних процесів в промисловості особливо цінні такі властивості ІСЕ, як швидкодія (швидкість встановлення потенціалу) і можливість роботи в широкому інтервалі концентрацій.

ІСЕ застосовуються для аналізу фармпрепаратів як неорганічного, так і органічного ряду (димедрол, новокаїн, аміназин та ін.).

2.3.1. Методика роботи з ІСЕ

Визначення активності іонів за допомогою ІСЕ полягає у вимірюванні ЕРС кола:



ЕРС кола:

$$E = \varphi_{\text{ІСЕ}} - \varphi_{\text{пор}}.$$

Потенціал ІСЕ за відсутності заважаючої дії інших іонів буде дорівнювати:

$$\varphi_{\text{ІСЕ}} = \text{const} + \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{A}^+}.$$

Звідси:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z} \lg a_{A^+},$$

(потенціал електрода порівняння має постійне значення).

Для побудови калібрувальної прямої вимірюють ЕРС у стандартних розчинах з точно відомою активністю іона A^+ (зазвичай приймають, що $a_{A^+} = a_{\pm} = m\gamma_{\pm}$). За графіком залежності $E - \lg a_{A^+}$ визначають наявність A^+ -функції у ІСЕ, її протяжність і крутизну θ , що дорівнює кутовому коефіцієнту градуовальної прямої. Потім вимірюють ЕРС кола в досліджуваних розчинах і за градуовальним графіком знаходять активності іона A^+ у цих розчинах.

Якщо потрібно визначити концентрацію розчину, градуовальний графік будують у координатах $E - pm_A$. Для отримання лінійної залежності готують стандартні розчини з однаковою іонною силою, близькою до іонної сили досліджуваних розчинів. Зазвичай однакову іонну силу створюють додаванням концентрованого розчину індиферентного електроліту (*регулятора іонної сили*). У розчинах з однаковою іонною силою коефіцієнти активності однакові і рівняння для ЕРС має вигляд:

$$\begin{aligned} E &= \text{const} + \frac{0,059}{z} \lg m_{A^+} \gamma_{A^+} = \text{const} + \frac{0,059}{z} \lg m_{A^+} + \\ &+ \frac{0,059}{z} \lg \gamma_{A^+} = \text{const} + \frac{0,059}{z} \lg m_{A^+}. \end{aligned}$$

3. Потенціометричне титрування

3.1. Визначення концентрації

Потенціометричне титрування засноване на різкій зміні потенціалу індикаторного електрода у момент досягнення кінцевої точки титрування (КТТ).

Практично для знаходження КТТ будують графік залежності ЕРС від об'єму доданого титранту. Графік має S-подібну

форму і називається *інтегральною кривою* потенціометричного титрування. Точка перегину на кривій відповідає КТТ.

Точніше визначення КТТ можна здійснити за допомогою *диференціальної кривої*, побудованої в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$.

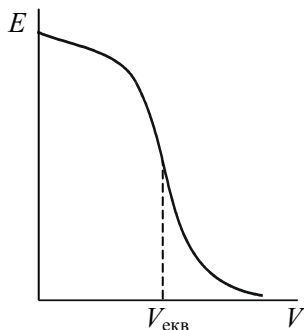


Рис. 2. Інтегральна крива потенціометричного титрування (потенціограма)

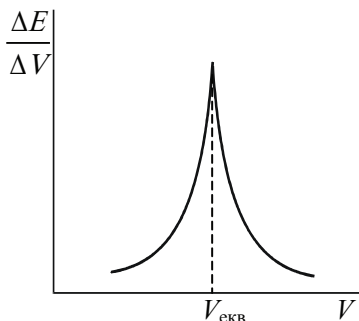


Рис. 3. Диференціальна крива потенціометричного титрування

Потенціометричне титрування, засноване на реакціях нейтралізації, осадження, комплексоутворення, окиснення-відновлення, широко застосовується в кількісному аналізі для визначення концентрації електролітів.

При титруванні суміші електролітів або багатоосновних електролітів на кривих титрування з'являється декілька перегинів.

Слід зазначити, що для здійснення потенціометричного титрування суміші електролітів необхідно, щоб електроліти значно відрізнялися за силою (3–4 од. рК). У цьому відношенні перспективними є диференціючі неводні розчинники. Вони змінюють співвідношення в силі електролітів. Наприклад, хлорна і соляна кислоти мають константи дисоціації в крижаній оцтовій кислоті — $1,1 \cdot 10^{-5}$ та $4,5 \cdot 10^{-10}$ відповідно, тобто відрізняються приблизно на 4,5 од. рК.

Особливу цінність неводне потенціометричне титрування має для аналізу лікарських препаратів. Багато з них є слабкими кислотами, основами або їх солями, які, крім того,

ще й погано розчиняються у воді. Використання неводних розчинників значно спростило методики аналізу багатьох лікарських препаратів. Наприклад, в крижаній оцтовій кислоті добре титруються алкалоїди і вітаміни. Для титрування речовин кислотного-основного характеру відповідним розчинником є ацетон. Так, в ацетоні легко можуть бути розтитровані суміші глюконової і лимонної кислот. У крижаній оцтовій кислоті можна аналізувати лікарські суміші кофеїн—бензоат натрію, кофеїн-саліцилат натрію, кофеїн—амідопирин та ін. Потенціометричне титрування — фармакопейний метод, широко вживаний у фармацевтичному аналізі.

3.2. Визначення константи дисоціації

Методом потенціометричного титрування знаходять зазвичай змішану константу дисоціації, що відрізняється від концентраційної константи тим, що замість концентрації іонів водню використовують їх активність:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Логарифмуємо:

$$pK_a = \text{pH} - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Отримане рівняння (*рівняння Гендерсона–Хассельбаха*) застосовують для розрахунку константи дисоціації за результатами потенціометричного титрування.

В процесі титрування вимірюють величину pH, розраховують $[\text{A}^-]$ і $[\text{HA}]$ і за рівнянням Гендерсона–Хассельбаха знаходять кілька значень pK_a , з яких визначають середнє значення pK_a .

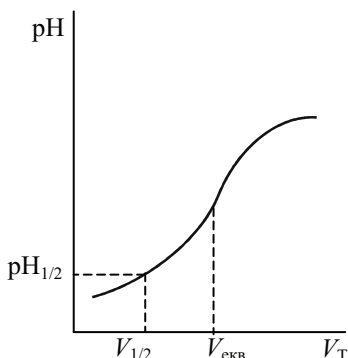


Рис. 4. Визначення константи дисоціації за кривою титрування

Приблизно величину pK_a можна визначити як рН в точці напівнейтралізації. Як видно з рівняння Гендерсона–Хасельбаха, в цій точці, коли $[A^-] = [HA]$, $pK_a = pH_{1/2}$.

Будують криву титрування в координатах рН– V титранту, знаходять еквівалентний об'єм, об'єм напівнейтралізації $V_{1/2}$ і відповідне йому значення $pH_{1/2} = pK_a$ (рис. 4).

Слід зазначити, що константа дисоціації використовується для стандартизації і контролю виробництва певного лікарського препарату, встановлення його чистоти, вибору умов кількісного визначення, встановлення структури, а також закономірностей зв'язку між кислотно-основними властивостями і біологічною активністю. Вивчивши зв'язок між рН і фармакологічною активністю, можна здійснювати *направлений пошук інших біологічно активних речовин*.

Тема лекції № 4:

НЕРІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ

П л а н л е к ц і ї :

1. Електроліз. Закони Фарадея. Поняття про електрохімічний еквівалент.
2. Поляризація при електролізі.
3. Перенапруга.
4. Полярографічний аналіз.
5. Амперометричне титрування.
6. Поняття про електросинтез.
7. Електроосадження металів.
8. Анодне розчинення і пасивність металів.
9. Корозія металів.

Л і т е р а т у р а :

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 176–188.
2. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 201–217.

Додаткова:

1. Товбин М.В. Физическая химия / М.В. Товбин. — Киев : Вища шк., 1975. — 488 с.
2. Справочник по электрохимии / под ред. проф. А.М. Сухотина. — Л. : Химия, 1981. — 486 с.
3. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам : пер. с англ. / Р. Чанг ; под ред. проф. Ю.Ш. Машковского. — М. : Мир, 1980. — 660 с.

1. Електроліз. Закони Фарадея. Поняття про електрохімічний еквівалент

Рівноважні електродні процеси характеризуються відсутністю електричного струму. Якщо в системі проходить електричний струм, то вона нерівноважна. Електричний струм може проходити, якщо до системи електроди–електроліт прикладена зовнішня різниця потенціалів. У цьому випадку явища, які відбуваються на межах електрод–електроліт, називаються електролізом і складаються з виділення речовин з електроліту на електродах, розчинення речовини електрода і зміни складу електроліту поблизу поверхні електрода. Найбільш загальною є така схема електролізу.

Іони електроліту переміщуються до відповідних електродів (катіони — до катода, аніони — до анода). На катоді відбувається процес відновлення, а на аноді — окиснення. Речовини, які при цьому утворюються, або виділяються на електродах, або, якщо вони нестійкі, реагують між собою, з молекулами розчинника, з іншими розчиненими речовинами або з матеріалом електрода.

Наприклад, при електролізі розчину хлориду міді з інертними електродами на катоді відновлюються іони міді, на аноді окиснюються хлорид-іони, атоми хлору, що утворюються при цьому, з'єднуються у двохатомні молекули. Таким чином, на катоді осаджується мідь, а на аноді виділяється газоподібний хлор.

Якщо замість інертного анода взяти мідний, то при електролізі розчину CuCl_2 анод розчиняється, тобто мідь переходить у розчин, а на катоді, навпаки — виділятиметься з розчину, в результаті загальна кількість електроліту в розчині не змінюється.

Існують чітко визначені співвідношення між кількістю струму, що пройшов, і масою речовини, яка виділилася при електролізі, відомі як *закони Фарадея*.

Відповідно до *першого закону Фарадея*

маса речовини, яка виділилася при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла через електроліт:

$$m = K_e q, \quad (1)$$

де K_e — *електрохімічний еквівалент*, що дорівнює масі речовини, яка виділилася при протіканні одиниці кількості електрики (г/Кл).

Згідно з *другим законом Фарадея*:

при пропусканні однакової кількості електрики через розчини різних електролітів маси речовин, які виділилися на електродах, пропорційні їх хімічним еквівалентам:

$$m_1 : m_2 : m_3 = E_1 : E_2 : E_3. \quad (2)$$

Для виділення одного еквівалента будь-якої речовини потрібно 96485 кулонів. Ця величина називається *числом Фарадея*.

При практичному проведенні електролізу внаслідок перебігу побічних реакцій витрата струму перебільшує кількість електрики, розраховану за законом Фарадея.

Відношення маси речовини, одержаної в результаті електролізу, до тієї, що мала утворитися за розрахунком, називається *виходом за струмом*.

Електроліз широко використовується в техніці для одержання металів, водню, лугів, персульфату, перманганату, окиснення та відновлення органічних речовин (одержання йодоформу, електрохлорування бензолу, електровідновлення нітробензолу та ін.).

Слід зазначити, що можливості електросинтезу більш широкі, ніж можливості хімічного синтезу, тому що необхідна вільна енергія надається системі іззовні у вигляді енергії електричного струму.

2. Поляризація при електролізі

Проведення процесу електролізу завжди викликає виникнення певної різниці потенціалів кола за знаком протилежної до накладеної зовні. Це явище одержало назву *поляризації*.

Розрізняють *концентраційну* і *хімічну* поляризації.

Концентраційна поляризація пов'язана з тим, що в процесі електролізу концентрації електроліту в катодному і анодному

просторах змінюються і стають різними. Наприклад, при електролізі розчину міді з двома мідними електродами концентрація розчину в катодному просторі зменшується, а в анодному — збільшується. Виникає концентраційний елемент, ЕРС якого за знаком протилежна накладеній різниці потенціалів.

Хімічна (електрохімічна) поляризація виникає внаслідок того, що виділення продуктів електролізу призводить до утворення гальванічного елемента.

Розглянемо залежність сили струму I , який протікає крізь розчин, від величини прикладеної різниці потенціалів U , так звану *вольт-амперну криву* (рис. 1).

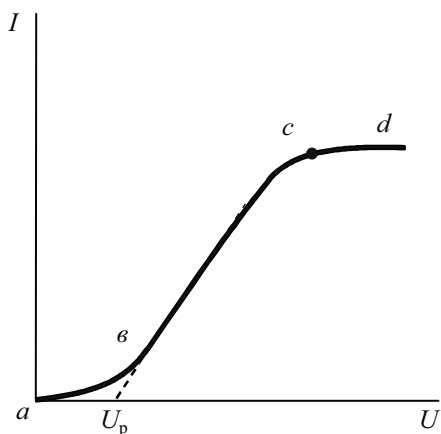


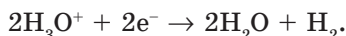
Рис. 1. Залежність величини струму від напруги для провідників другого роду

Для пояснення такого характеру залежності величини струму від напруги розглянемо приклад. Два платинові електроди занурені в електролітичну ванну з розчином хлороводневої кислоти. При відсутності напруги від зовнішнього джерела потенціали обох електродів рівні. При подачі навіть невеликої напруги у зовнішньому колі між електродами потече електричний струм — до одного з електродів будуть надходити електрони з другого елек-

трода. Але електрони не можуть безпосередньо пройти через розчин електроліту, тому при відсутності електрохімічних процесів на одному з електродів відбувається збільшення числа електронів (електрод заряджається від'ємно), на іншому — зменшення (електрод заряджається додатньо). Виникає різниця потенціалів між електродами, яка спрямована проти напруги від зовнішнього джерела. Коли ця різниця потенціалів стає рівною прикладеній зовні різниці

потенціалів, струм у колі припиниться. При збільшенні зовнішньої напруги відбувається подальший процес зарядження і зміни потенціалів електродів доти, поки поляризація не призведе до виникнення електрохімічних процесів, що супроводжуються виділенням і поглинанням електронів. Починається власне електроліз, і через систему проходить стаціонарний струм. У цьому випадку повністю проявляється електрохімічна (хімічна) поляризація, ЕРС якої спрямована проти зовнішньої різниці потенціалів.

У прикладі, що розглядається, на від'ємно зарядженому електроді (катоді) електрохімічним процесом є процес розряду іонів гідроксонію:



Ця реакція характерна для водневого електрода.

На аноді при досягненні певного потенціалу відбувається виділення хлору.

Таким чином, при електролізі виникає електрохімічне коло



ЕРС якого спрямована проти зовнішньої різниці потенціалів. Це і призводить до уявної суперечності із законом Ома, який у цьому випадку має бути записаний у формі:

$$I = \frac{E - E_n}{R}, \quad (3)$$

де E — прикладена ЕРС, E_n — ЕРС поляризації.

Обчислити величину E_n можна за рівнянням Нернста (у відсутності концентраційної поляризації):

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \varphi_2^0 - \varphi_1^0 + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_+ + \frac{RT}{z_- F} \ln a_-. \quad (4)$$

Таким чином, розкладання речовин шляхом електролізу може відбуватися лише при певній напрузі, що залежить від природи електроліту і умов проведення електролізу.

Мінімальна різниця потенціалів U_p , яку треба створити між електродами, щоб почався електроліз, називається *напругою розкладання* електроліту.

Після досягнення цього значення різниці потенціалів U_p починається стаціонарний процес електролізу, на вольтамперній кривій (рис. 1) з'являється лінійна ділянка *bc*. Екстраполюючи цю ділянку до перетину з віссю абсцис, знаходять значення U_p . При достатньо високих значеннях напруги біля електрода повністю розряджаються іони, різниця концентрацій в об'ємі і приелектродному шарі стає максимальною, швидкість дифузії теж стає максимальною і струм досягає граничної величини, яку називають *граничним дифузійним струмом* (ділянка *cd*).

Напруга розкладання електроліту дорівнює сумі *потенціалів розряду* іонів на електродах (*потенціалів виділення*). Потенціали виділення визначають експериментально, вимірюючи різницю потенціалів між електродом, що поляризується, і будь-яким електродом порівняння. Наприклад, напруга розкладання для розчинів усіх мінеральних кисневих кислот і лугів приблизно однакова і дорівнює при 20 °C ~ 1,7 В. Це пояснюється тим, що в розчинах цих електролітів ідуть однакові електродні процеси (виділення водню на катоді і кисню на аноді).

Поляризація електродів збільшує витрату електричної енергії при електролізі, тому її намагаються якомога знизити. Концентраційна поляризація може бути значно зменшена при перемішуванні розчину або при обертанні електродів. Але цілком позбутися концентраційної поляризації не можна, тому що біля електрода завжди є дуже тонкий шар розчину, в якому рідина практично не перемішується. Щоб зменшити концентраційну поляризацію, електроліз проводять у насичених розчинах з надлишком твердої фази.

Для усунення хімічної поляризації необхідно повністю видаляти з електродів продукти електролізу, що призводять до виникнення елемента з протилежною ЕРС. З цією метою використовують хімічні депольаризатори. Так, для депольаризації катода застосовують окисники, які зв'язують водень, що виділяється на катоді (MnO_2 , $K_2Cr_2O_7$ та ін.). Для депольаризації анода, навпаки, необхідні відновники,

що зв'язують кисень (наприклад етанол, який окиснюється на аноді до оцтової кислоти).

3. Перенапряга

У зв'язку з поляризацією електродів електроліз не може початися раніше, ніж прикладена ззовні різниця потенціалів досягне величини, рівноважної ЕРС гальванічного елемента, що утворюється при електролізі. Якби процес електролізу був оборотним, то напруга розкладання лише на нескінченно малу величину перебільшувала б рівноважну ЕРС. Однак, як правило, напруга розкладання виявляється на скінченну величину більшою, ніж різниця рівноважних потенціалів електродів, які утворюються при електролізі.

Різниця між напругою розкладання і рівноважною ЕРС називається *перенапрягою*:

$$\eta = U_p - E. \quad (5)$$

Перенапряга на електроді дорівнює різниці між потенціалом виділення і рівноважним потенціалом даного електрода:

$$\eta = \varphi_p - \varphi. \quad (6)$$

Величина перенапряги на електроді залежить від природи електроліту, густини струму (сила струму, віднесена до одиниці поверхні електрода), складу розчину та інших факторів.

Перенапряга при виділенні металів значно нижча, ніж при виділенні газів. Із значною перенапрягою виділяється водень і кисень на різних металах.

При електролізі водних розчинів солей Zn, Fe, Ni, розташованих у ряду напруги до водню, на катоді повинен виділятися не метал, а водень. Однак на цих електродах водень виділяється із значною перенапрягою, тому під час електролізу розчинів їх солей відбувається виділення активних металів.

Перенапряга виділення водню на ртуті настільки велика, що при електролізі розчину NaCl на ртутному катоді розряджаються не іони водню, а іони натрію, причому металічний натрій, що утворюється, розчиняючись у ртуті, дає амальгаму. Водневу і кисневу перенапрягу широко використовують

в органічному електросинтезі. Перенапруга водню підвищує його відновний потенціал і робить можливими такі процеси, які в умовах рівноваги не змогли б відбуватися (відновлення CO до HCOOH, ацетону до спирту, нітробензолу до аніліну та ін.). Киснева перенапруга підвищує оксидаційний потенціал кисню, що також дозволяє здійснити ряд процесів, які не проходять при рівноважних умовах.

Практично найбільш важливе значення має воднева перенапруга, тому вона особливо ретельно вивчалась. У результаті численних досліджень було встановлено, що перенапруга водню залежить від природи металічного електрода, густини струму, що проходить крізь розчин, температури, наявності в розчині поверхнево-активних речовин. Наприклад, залежність між водневою перенапругою η і густиною струму i виражається емпіричною формулою Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i, \quad (7)$$

де a і b — тафелевські сталі.

Перенапруга є наслідком малої швидкості електрохімічного процесу. Електрохімічні реакції — складні процеси з послідовними стадіями, і мала швидкість будь-якої з них призводить до появи перенапруги.

Так, розряд іонів гідроксонію, який призводить до виділення молекулярного водню, є складною електрохімічною реакцією і відбувається в кілька стадій:

1. *Дифузія*. Електрохімічний процес проходить на електроді, тому необхідне швидке постачання іонів H_3O^+ до поверхні, що здійснюється в результаті дифузії.

2. *Дегідратація*. В іоні гідроксонію протон міцно зв'язаний з молекулою води, розряд гідроксонію неможливий без попередньої дегідратації: $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

3. *Розряд і адсорбція протона*. Це і є власне електрохімічний процес: $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$. Утворені атоми водню адсорбуються металом.

4. *Молізація, або рекомбінація*. При насиченні поверхні електрода адсорбований водень молізується і переходить у розчин: $2\text{H}_{(\text{адс})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{р-н})}$.

5. *Виділення газу.* Утворені молекули водню перенасичують розчин і виділяються у вигляді бульбашок газу: $\text{H}_{2(\text{р-н})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{газ})}$.

Існує кілька теорій водневої перенапруги, які відрізняються залежно від того, яка із вказаних стадій вважається найповільнішою і, отже, лімітує швидкість загального електрохімічного процесу.

Нині найбільше визнання одержала теорія уповільненого розряду іонів, відповідно до якої найбільш повільною стадією є процес розряду іонів.

Перенапруга є проблемою, що має як теоретичне, так і дуже важливе практичне значення. Наявність перенапруги призводить до того, що при промисловому електролізі непродуктивно витрачаються значні кількості електричної енергії. Отже, зниження перенапруги на електроді — одне з найважливіших завдань прикладної електрохімії. Розв'язати це завдання неможливо без встановлення істинного механізму складного електрохімічного процесу, без встановлення його лімітуючої стадії. Завданням електрохімічної кінетики є знаходження способів збільшення швидкості цієї найбільш повільної стадії.

4. Полярографічний аналіз

Дослідження вольт-амперних кривих (рис. 1) лежить в основі *полярографічного методу аналізу*, запропонованого Я. Гейровським (1922).

При полярографічних вимірюваннях використовують *краплинний ртутний електрод* як катод, і нерухомий шар ртуті з великою поверхнею, що служить анодом. Потенціал анода практично не змінюється при проходженні невеликих струмів ($\sim 10^{-6}$ А). У розчин, що аналізують, додають індиферентний електроліт для елімінування міграції іонів.

Головними перевагами краплинного ртутного електрода є оновлення поверхні електрода з кожною новою краплиною, завдяки чому розряд іонів відбувається на електроді зі сталими властивостями, і мала поверхня краплини, яка

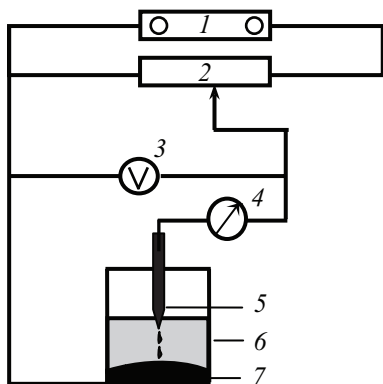


Рис. 2. Схема найпростішої полярографічної установки:
 1 — джерело напруги,
 2 — змінний опір, 3 — вольтметр, 4 — амперметр,
 5 — ртутний краплинний електрод, 6 — полярографічна комірка, 7 — допоміжний електрод (Hg)

полярографічною хвилею даної речовини. Початок хвилі (A) відповідає початку реакції відновлення, а висота хвилі, яка визначається величиною граничного струму, характеризує дифузію речовини до електрода. Внаслідок того, що швидкість дифузії пропорційна концентрації, висота хвилі безпосередньо пов'язана з концентрацією реагуючих частинок. Потенціал, який відповідає половині граничного струму дифузії (точка B), називається *потенціалом півхвилі*.

Величина потенціалу півхвилі залежить тільки від при-

збільшує поляризацію катода. Крім того, витрата речовини при електролізі на малому електроді мала, і навіть при багаторазовому електролізі концентрація її практично не змінюється.

Схема найпростішої полярографічної установки наведена на рис. 2. Змінюючи напругу, вимірюють силу струму, який проходить через розчин, і на основі одержаних даних будують вольт-амперну криву (полярограму).

У сучасних полярографах криві записуються автоматично. Така полярограма представлена на рис. 3. Ділянка полярографічної кривої між точками A і C називається

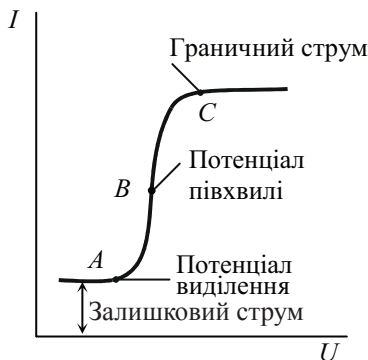


Рис. 3. Загальний вигляд полярографічної кривої

роди реагуючої речовини. Таким чином, потенціал півхвилі служить основою якісного, а висота полярографічної хвилі — кількісного полярографічного аналізу. Величина дифузійного струму I_d зв'язана з концентрацією речовини c , що відновлюється, *рівнянням Ільковича*:

$$I_d = 627zFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c, \quad (8)$$

де z — число електронів, які беруть участь у процесі відновлення одного іона (молекули), F — число Фарадея, Кл·моль⁻¹, D — коефіцієнт дифузії, м²·с⁻¹, m — швидкість витікання ртуті, мг·с⁻¹, t — період утворення краплини, с.

Для даної речовини на даному фоні при роботі з тими самими електродами рівняння набуває вигляду:

$$I_d = Kc. \quad (9)$$

Для визначення концентрації зазвичай користуються калібрувальними графіками.

Якщо в розчині присутні кілька здатних до відновлення речовин, то кожна з них дає свою хвилю і полярограма має вигляд ступінчастої кривої (рис. 4). Тепер відомі потенціали півхвиль для багатьох простих і комплексних іонів у водних і неводних розчинах.

Полярографію застосовують не лише для аналізу катіонів, але й аніонів, а також органічних речовин, які можуть відновлюватися на катоді. Полярографічна активність молекул органічних речовин пов'язана з наявністю в них певних функціональних груп, які можуть відновлюватися на краплинному ртутному електроді: карбонільної, нітро- і нітрозогруп, подвійних і потрійних зв'язків, —S—S—, —O—O— та ін. Потенціал півхвилі залежить не лише від природи групи, яка відновлюється, але й від природи зв'язаних з нею радикалів і замісників. Тому полярографічні дані

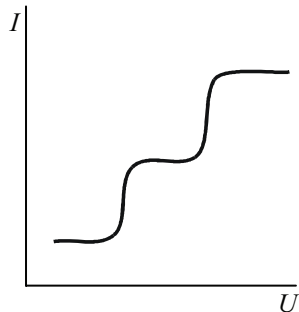


Рис. 4. Полярограма розчину, який містить кілька полярографічно активних речовин

можна використовувати для дослідження структури органічних сполук.

Полярографія належить до фармакопейних методів. Її використовують для визначення фенолів, амінокислот, аміноспиртів, похідних піразолону, барбітуратів, алкалоїдів, гормонів, вітамінів та ін.

5. Амперометричне титрування

В основі методу амперометричного титрування лежить лінійна залежність між граничним дифузійним струмом і концентрацією полярографічно активної речовини. Вимірюють величину граничного дифузійного струму (при сталому потенціалі краплинного електрода на ділянці досягнення граничного струму) після кожного додавання титранту і будують графік залежності граничного струму від об'єму доданого титранту. При цьому можуть бути одержані різні типи кривих амперометричного титрування (рис. 5). Крива 1 відповідає випадку, коли визначається речовина полярографічно активна, а титрант не дає полярографічних хвиль.

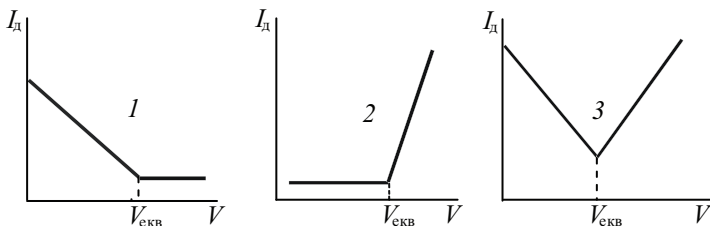


Рис. 5. Криві амперометричного титрування

Крива 2 характерна для полярографічно неактивної речовини, яка титрується розчином реагенту, що дає дифузійний струм. Крива 3 відповідає амперометричному титруванню, коли і речовина, яку визначають, і титрант полярографічно активні.

Амперометричне титрування має низку переваг порівняно з прямим полярографуванням: можливість застосування твердих мікроелектродів, більша точність, можливість визначення полярографічно неактивних речовин (крива 2).

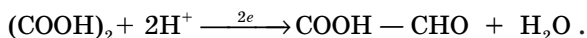
6. Поняття про електросинтез

Електрохімічні реакції широко застосовують в неорганічній і особливо в органічній хімії для одержання цілого ряду продуктів. Анодним окисненням сірчаної кислоти одержують надсірчану кислоту, яку використовують для виробництва пероксиду водню. Електровідновленням нітробензолу одержують анілін. У лужному розчині на платиновому аноді синтезують мурашину кислоту з ацетилену. При електролізі з гладкими платиновими електродами водного розчину ацетону або спирту, що містить галогенід калію, можна одержати хлороформ або йодоформ.

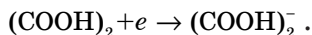
Механізм реакцій електроокиснення і електровідновлення дуже складний, особливо за участю органічних молекул. Спочатку припускали, що електровідновлення і електроокиснення, зокрема, органічних сполук, відбувається виключно за рахунок атомарних водню або кисню, які утворюються на електродах при електролізі.

Така точка зору підтверджувалась багатьма експериментальними фактами. Однак надалі було показано, що механізм процесів електроокиснення і електровідновлення складніший. Роль атомарного водню (при електровідновленні), або атомарного кисню (при електроокисненні) не виключається, але можливі й інші, суто електрохімічні стадії реакцій. У деяких випадках доведена можливість безпосереднього приєднання електрона катода до молекули речовини, яка відновлюється. Такий механізм реакції називається електронним.

Так, наприклад, добре вивчена реакція електровідновлення щавлевої кислоти, яка відбувається за рівнянням:

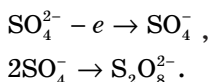


Лімітуючою стадією в цьому випадку є приєднання електрона до молекули щавлевої кислоти:



Десятки років досліджувалась реакція електровідновлення нітробензолу, однак механізм її і досі точно не встановлений у зв'язку з винятковою складністю процесу. На різних катодах і в різних електролітах одержують різні проміжні продукти.

Доведений електронний механізм електроокиснення сульфат-іона в персульфат-іон:



7. Електроосадження металів

Важливе практичне значення мають процеси електроосадження металів. Багато металів одержують електролізом розчинів їх солей (*гідроелектрометалургія*), широко застосовують в промисловості також процеси електролітичного покриття одного металу іншим (*гальванопластика*).

Властивості катодних осадів залежать від природи металу, умов проведення електролізу, складу електроліту, домішок поверхнево-активних речовин.

Метали при електролізі виділяються з деякою перенапругою, величина якої залежить від природи металу, складу електроліту та умов проведення процесу.

Головними причинами перенапруги є повільне утворення кристалічної фази й уповільненість розряду металічних іонів. Утворення кристалічної фази складається з двох процесів — утворення на поверхні металу кристалічних зародків і зростання кристалів, що виникли. Кожен з цих процесів може відбуватися повільно і бути причиною перенапруги. При виділенні одних металів кінетика визначається кристалізаційними явищами, інших — актом розряду іонів.

Усі фактори, які гальмують розряд іонів, зменшують роль кристалізаційних явищ. Це досягається, зокрема, додаванням до електроліту поверхнево-активних речовин, використанням розчинів, які містять стійкі комплексні іони металу, що виділяють. Уповільнення розряду іонів дозволяє одержувати щільні високодисперсні катодні осад.

8. Анодне розчинення і пасивність металів

Поряд з катодним осадженням металів в електрохімічній промисловості широко використовують і процеси анодного розчинення. Наприклад, рафінування міді, нікелювання, цинкування базуються на процесах анодного розчинення. Анодне розчинення металів також характеризується деякою перенапругою, яка може бути пов'язана з уповільненням процесів відведення іонів від поверхні електрода, руйнування кристалічної решітки металу, іонізації його атомів.

Здатність до анодного розчинення різко знижується після обробки поверхні перехідних металів окисниками. Такий стан металів називається *пасивним*, а процес — *пасавацією*. Якщо залізо занурити в концентровану азотну кислоту, то воно стає пасивним і не розчиняється в соляній кислоті, в розведеній азотній кислоті, не витісняє мідь із розчинів її солей. Можна перевести в пасивний стан залізо, хром, нікель, обробивши їх розчинами дихроматів, нітратів та ін.

У пасивний стан метали можуть бути переведені також електрохімічним способом. Якщо при анодному розчиненні металів надати аноду потенціал, який перевищує деяку визначену величину, то метал пасивується.

Пасивність зумовлена утворенням на поверхні металів міцних дуже тонких оксидних плівок, які можна виявити різними методами (електронографія, електронна емісія, фотоефект).

Причиною пасивації металів іноді буває утворення плівок інших нерозчинних сполук ($PbSO_4$, $AgCl$), а також адсорбція кисню і деяких органічних речовин.

Для пасивування металу часто достатньо утворення дуже тонкої плівки не на всій поверхні, а лише на найбільш активних її ділянках.

Стан пасивності металів нестійкий. Механічною дією або катодною поляризацією можна перевести метал з пасивного до активного стану.

9. Корозія металів

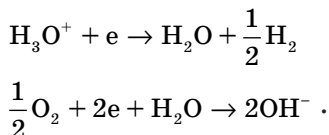
Корозією називається процес самочинного руйнування металів під впливом навколишнього середовища.

Корозія полягає в окисненні металу з утворенням тих чи інших його сполук.

Розрізняють корозію хімічну та електрохімічну. *Хімічна корозія* спостерігається при дії на метал різних речовин (рідин, газів) при високих температурах. Прикладом може бути окиснення заліза на повітрі при високих температурах з утворенням окалини.

Більш поширеною і небезпечною є електрохімічна корозія, яка відбувається із значною швидкістю при низьких температурах, коли хімічна корозія не виявляється.

Електрохімічна корозія пов'язана з виникненням на поверхні вологого металу локальних короткозамкнених гальванічних елементів, в яких більш активний метал окиснюється, а на менш активній домішці виділяється водень або відновлюється кисень:



Домішками можуть бути включення інших металів, сульфідів, оксидів і багато інших речовин, що мають достатню провідність. Такого роду корозія відбувається і на поверхні надчистого металу, тому що завжди є ділянки поверхні, які відрізняються за електрохімічною активністю. Наприклад, маленькі кристали активніші за великі, навіть різні грані металічних кристалів відрізняються за своєю активністю. Різниця активностей може бути пов'язана з механічною обробкою металу і наявністю в кристалах дефектів. Завжди існують на поверхні металу більш активні ділянки — катоди, на яких відбувається окиснення, і аноди, де електрони зв'язуються киснем (киснева деполяризація) або іонами водню (воднева деполяризація).

Корозія є процесом самочинного розчинення металів, а пасивування пов'язане із втратою металом цієї здатності. Отже, для захисту металу від корозії необхідно перевести його в пасивний стан. Деякі метали пасивуються в окис-

нювальних середовищах, наприклад, залізо в концентрованих азотній і сірчаній кислотах. Тому ці кислоти зберігають у залізних цистернах. Залізо, нікель, кобальт і магній пасивні і в лужних розчинах, в яких утворюються пасивуючі плівки основного характеру.

Стійкими до корозії є нержавіючі сталі, що містять, крім заліза, хром, нікель, марганець, добавки титану і ніобію. На виробках із таких сплавів під дією повітря і води виникає хімічно і механічно стійка оксидна плівка, яка повністю пасивує метал. Іони хлору, бромиду та йоду, як правило, є депасиваторами нержавіючих сталей і хрому в кислих і нейтральних середовищах, а нікелю і заліза — в лужних. Отже, ці іони сприяють корозії.

Як уповільнювачі (інгібітори) корозії знайшли застосування різні речовини, які добре адсорбуються, частіше органічні сполуки.

Захисний антикорозійний шар зазвичай створюють шляхом нанесення суцільного шару стійкої фарби або іншого, більш корозійностійкого металу. В останньому випадку краще захисну дію буде мати більш активний метал. Наприклад, залізо краще покривати цинком, а не міддю. За таких умов при руйнуванні покриття корозії буде піддаватися більш активний метал — цинк, а не залізо. Це використовують для захисту стінок парових котлів, корпусів морських суден, водопровідних труб та ін. Подібний метод називається *методом протекторів*. Він полягає в тому, що до поверхні, яку захищають, припаюють достатньо велику пластину більш активного металу, який поступово руйнується, захищаючи при цьому конструкцію від корозії.

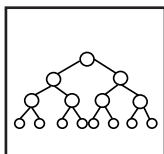
Для забезпечення від корозії кабелю і підземних труб застосовують *катодний захист*: конструкцію, яку захищають, приєднують до катода зовнішнього джерела струму, що перешкоджає процесу окиснення у зв'язку з підвищенням концентрації електронів у поверхневому шарі металу.

Помітне руйнування багатьох конструкцій, зокрема трубопроводів різного призначення, викликає *біокорозія* (від грецьк. *bios* — життя та *pidnholat. corrosio* — роз'їдання).

Біокорозією називається процес руйнування конструкційних матеріалів і протикорозійних захисних покриттів під дією мікроорганізмів (бактерій, грибів, водоростей, дріжджів), які присутні у середовищі.

Перші відомості про участь мікроорганізмів у корозії матеріалів з'явилися наприкінці XIX ст. Загальної теорії біокорозії немає, але вважають, що у процесі життєдіяльності мікроорганізмів утворюються продукти обміну речовин, які підвищують корозійну активність середовища (мінеральні та органічні кислоти, луги, пероксиди, H_2S та ін.). Зокрема, сульфатвідновлювані бактерії підвищують агресивність ґрунту і ґрунтових вод унаслідок утворення H_2S . Деякі види тіонових бактерій виробляють H_2SO_4 , знижуючи рН ґрунту до $\sim 0,5$. Біокорозія полімерних матеріалів пов'язана з ферментами, які виробляють мікроорганізми, внаслідок чого різко прискорюється деструкція макромолекул.

Для боротьби з біокорозією застосовують бактерицидні препарати (хлор та його сполуки, формалін тощо). Але така обробка технологічних середовищ не завжди можлива з економічних та санітарних причин. Тому перспективним є додавання до складу конструкційних матеріалів і захисних покриттів речовин, які пригнічують або знищують мікрофлору, а також електрохімічний захист.



Розділ IV

ХІМІЧНА КІНЕТИКА

ЛЕКЦІЯ №1

Основні поняття та закономірності хімічної кінетики

ЛЕКЦІЯ №2

Основи кінетики складних гомогенних реакцій

ЛЕКЦІЯ №3

**Залежність швидкості реакції від температури.
Кінетичні теорії**

ЛЕКЦІЯ №4

**Ланцюгові реакції. Фотохімічні реакції.
Гетерогенні реакції**

ЛЕКЦІЯ №5

Каталіз

Тема лекції № 1:

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНОМІРНОСТІ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

П л а н л е к ц і ї :

1. Предмет хімічної кінетики.
2. Теоретичне й прикладне значення хімічної кінетики у фармації.
3. Швидкість хімічних реакцій і методи її вимірювання.
4. Фактори, що впливають на швидкість хімічних реакцій.
5. Класифікація хімічних реакцій.
6. Молекулярність і порядок реакції.
7. Кінетичні закономірності простих необоротних реакцій.
 - 7.1. Реакції нульового порядку.
 - 7.2. Реакції першого порядку.
 - 7.3. Реакції другого порядку.
 - 7.4. Реакції третього порядку.
 - 7.5. Реакції дробового порядку.
8. Методи визначення порядку реакції.
 - 8.1. Інтегральні методи.
 - 8.2. Диференціальні методи.

Л і т е р а т у р а :

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 190–196.
2. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 206–211; С. 215–217.
3. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 260–269.

Додаткова:

1. Киреев В.А. Курс физической химии / В.А. Киреев. — М. : Химия, 1978. — С. 456–465.
2. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.
3. Уильямс В. Физическая химия для биологов / В. Уильямс, Х. Уильямс. — М. : Мир, 1976. — С. 456–465.

1. Предмет хімічної кінетики

Слід зазначити, що саме факт бурхливого розвитку хімічної промисловості вимагав відповіді на цілу низку питань: які зміни відбуваються під час реакцій; яка структура реагуючих речовин і продуктів реакції; як прискорити або сповільнити швидкість реакції, щоб підвищити продуктивність підприємства й уникнути вибухів і пожеж; від яких факторів залежать хімічні перетворення?

У пошуках відповідей на поставлені питання наприкінці ХІХ сторіччя почав розвиватися новий розділ фізичної хімії — хімічна кінетика.

Хімічна кінетика вивчає швидкості й механізми перебігу хімічних процесів, а також вплив на них різних факторів (температури реагуючих речовин, концентрації, тиску, присутності каталізатора, природи розчинника та ін.).

2. Теоретичне й прикладне значення хімічної кінетики у фармації

Теоретичне значення кінетичних досліджень полягає в тому, що вивчення швидкості хімічних процесів дозволяє з'ясувати особливості й закономірності реакцій на молекулярному рівні, тобто проникнути в сутність механізму хімічної взаємодії молекул.

Прикладне значення хімічної кінетики визначається тим, що тільки знання законів і встановлення механізмів хімічних процесів створює реальну можливість керування ними.

Потреба керування швидкістю реакції виникає як у промислому масштабі, так і в лабораторній практиці. Практично

це досягається за допомогою зміни умов проведення реакцій (тиску, температури, природи розчинника), введенням у реакційне середовище каталізаторів або інгібіторів.

У цілеспрямованому синтезі лікарських препаратів широко використовують каталізatori, які істотно прискорюють перебіг реакцій, збільшуючи вихід і чистоту кінцевого продукту: залізни ошурки, нікель Геннея, цинковий пил та ін. Так, для запобігання природного окиснювання киснем повітря активної субстанції або мазевої основи різних лікарських препаратів, до них додають антиоксиданти — речовини, що виконують роль інгібіторів окиснювання (наприклад 1,3-дитретбутил-фенол-2).

При зберіганні лікарських препаратів можуть проходити різні реакції, швидкість яких визначає термін придатності ліків.

Знання кінетичних законів і закономірностей дає можливість інтенсифікувати виробництво, що збільшує продуктивність хімічної апаратури, звільнює значну кількість обслуговуючого персоналу.

Вибір оптимальних умов проведення хімічних процесів дозволить хімічній промисловості одержати нові матеріали й істотно розширити виробництво відомих, знизити їх енерго- і матеріалоємність.

Зараз важко назвати таку галузь народного господарства, де не використовувалася б хімічна продукція. В повній мірі це стосується фармації, де з кожним роком зростає частка синтетичних лікарських засобів. У цій галузі народного господарства досягнення хімічної кінетики можуть використовуватися у двох напрямках — для розробки теоретичних основ цілеспрямованого синтезу нових груп лікарських препаратів, а також для оптимізації методів синтезу найцінніших лікарських засобів.

Хотілося б зазначити, що в цей час хімічна кінетика переступила традиційні рамки й одержала якісно новий напрямок розвитку. Одним з найсучасніших аспектів застосування кінетичних досліджень у медицині є фармакокінетика, що вивчає процеси розподілу в органах, механізми взаємодії лікарських речовин з елементами організму на молекулярному рівні, метаболізм і виведення їх з живого організму.

Дія різних лікарських речовин обумовлюється значною мірою швидкістю реакції, що проходить в організмі. Вивчення цих процесів створює теоретичний базис для пошуку високоєфективних препаратів спрямованої дії.

Таким чином, застосування й подальший розвиток законів хімічної кінетики дасть можливість підвищити забезпеченість народної охорони здоров'я ефективними лікарськими препаратами й буде сприяти досягненню основної мети — підвищенню добробуту людини.

Оскільки основною характеристикою реакції в кінетичних дослідженнях є її швидкість, насамперед, визначимось в понятті, що таке швидкість реакції, і які методи її вимірювання. Хімічні перетворення відбуваються з дуже різними швидкостями: одні — миттєво, інші — повільно. З високими швидкостями протягом порядку мілі- (10^{-3} с), мікро- (10^{-6} с) або навіть наносекунди (10^{-9} с) відбуваються вибухи, характерним прикладом чого може служити реакція кисню з воднем при підпалюванні. Прикладами повільних хімічних перетворень є процеси іржавіння заліза, вивітрювання скель, що відбуваються протягом місяців і десятків років. Деякі процеси в земній корі тривають тисячі років.

3. Швидкість хімічної реакції та методи її вимірювання

Швидкість хімічної реакції визначається зміною концентрації реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу. Виходячи з даного визначення, розмірність швидкості реакції може виражатися в моль·м⁻³·с⁻¹ або кмоль·м⁻³·с⁻¹. Швидкість реакції змінюється з часом, тому розрізняють *середню* та *істинну* швидкості реакції.

Середньою швидкістю реакції \bar{v} за даний проміжок часу називають відношення зміни концентрації речовин до часу, протягом якого ця зміна відбулася:

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (1)$$

Істинна швидкість реакції v — це нескінченно мала зміна концентрації, віднесена до нескінченно малого проміжку часу, тобто похідна від концентрації за часом:

$$v = \pm \frac{dc}{dt}. \quad (2)$$

Швидкість реакції завжди вважається позитивною. Тому знак «+» у рівнянні відноситься до випадку, коли швидкість контролюють за зміною концентрації продукту реакції (тому що концентрація останнього в часі зростає), а знак «-» — якщо швидкість вимірюють за реагентами (тому що концентрація їх у часі зменшується).

Зміну концентрації вихідних речовин і продуктів реакції в часі можна представити графічно (рис. 1).

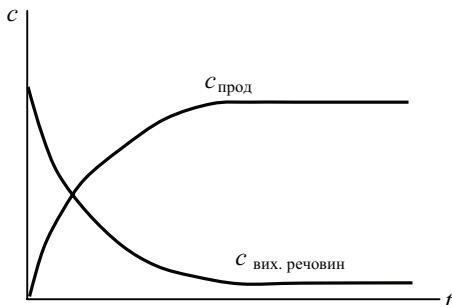


Рис. 1. Зміна концентрації вихідних речовин і продуктів реакції з часом

Вихідні речовини витрачаються, а продукти реакції утворюються в еквівалентних кількостях (згідно зі стехіометричними коефіцієнтами), тому швидкість реакції може бути виражена як похідна концентрації за часом для будь-якої вихідної речовини або продукту реакції.

Існують два основних методи контролю зміни концентрації: метод безперервних спостережень і метод відбору проб.

Метод безперервних спостережень полягає в тому, що визначення концентрації речовин ведеться безпосередньо в самій реакційній суміші за зміною будь-якої фізико-хімічної властивості: показника заломлення, кута обертання площини поляризації, в'язкості, електричної провідності, об'єму, тиску, густини, інтенсивності забарвлення та ін., що змінюється прямо пропорційно концентрації. Оскільки концентрація під час реакції безперервно змінюється, необхідно дуже швидко її вимірювати. Зазвичай це виконується за допомогою різних

методів фізико-хімічного аналізу, вибір яких визначається природою речовин, які беруть участь у досліджуваній реакції. Якщо сполуки, що утворюються в ході реакції, поглинають ІЧ- або УФ-випромінювання, то користуються спектроскопією в інфрачервоних, видимих або ультрафіолетовій областях. У цьому випадку показником є інтенсивність поглинання, що пропорційна концентрації. *Перевага* методу безперервних спостережень полягає в тому, що методи аналізу не впливають на реагуючу систему й здійснюються швидко. *Недолік* полягає в тому, що всі методи є непрямими, що може призвести до похибок, особливо при перебігу побічних реакцій.

Якщо для визначення зміни концентрації використовують прямі аналітичні методи, наприклад, титрування, то більш прийнятним є *метод відбору проб*. Він полягає в тому, що в різні проміжки часу з реакційної посудини відбирають окремі проби, у яких різко гальмують реакцію й вимірюють концентрацію. Гальмування або зупинка реакції може бути досягнута охолодженням, різким зменшенням концентрації, видаленням каталізатора та ін.

Серйозний *недолік* цього методу полягає в тому, що в процесі дослідження видаляється частина реагуючої суміші, й тому поступово змінюються її властивості. Крім того, не завжди вдається зупинити реакцію в зразку, виділеному для аналізу, що знижує його точність.

Слід зазначити, що вищевикладені методи застосовні до порівняно повільних реакцій. Для дослідження швидкостей дуже швидких реакцій застосовують спеціальні методи й апаратуру.

Визначившись у понятті швидкості реакції та методи її вимірювання, розглянемо, що впливає на основний кінетичний показник.

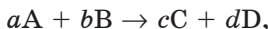
4. Фактори, що впливають на швидкість реакції:

- природа реагуючих речовин і їх концентрація;
- наявність каталізатора і його концентрація;
- природа розчинника (тобто середовища, де реакція відбувається);
- зовнішні умови (T , p , опромінення та ін.).

Зупинимось більш докладно на питанні про залежність швидкості реакції від концентрації.

Відповідно до закону дії мас, з яким ви вже знайомі (див. розділ I «Основи хімічної термодинаміки»), швидкість хімічних реакцій пропорційна концентраціям вихідних речовин у цей момент часу, взятих у певних степенях.

Наприклад, якщо перебігає реакція:



де a , b , c , d — стехіометричні коефіцієнти, то:

$$v = k \cdot [A]^{n_a} [B]^{n_b}, \quad (3)$$

де $[A]$ і $[B]$ — концентрації реагуючих речовин.

Розрізняють *повний або загальний кінетичний порядок* (n) реакції й *частинний порядок* реакції щодо даного реагенту.

Загальний порядок реакції визначається сумою показників ступенів концентрацій у кінетичному рівнянні реакції, тобто в рівнянні, що виражає залежність швидкості реакції від концентрації.

Частинний порядок реакції за конкретним реагентом (n_a , n_b і т.д.) визначається за показником ступеня при концентрації даного реагенту в кінетичному рівнянні реакції.

Звідси витікає, що загальний порядок реакції дорівнює сумі частинних порядків.

Для нескінченно малого проміжку часу рівняння (3) записують у диференціальному вигляді:

$$v = -\frac{d}{dt} = k[A]^{n_a} [B]^{n_b}. \quad (4)$$

Коефіцієнт k називають *константою швидкості реакції, або питомою швидкістю реакції*, що більш точно підкреслює її фізичний сенс. Дійсно, якщо концентрації реагуючих речовин дорівнюють одиниці ($[A] = [B] = 1$), то k дорівнює швидкості реакції. Такий фізичний сенс константи швидкості вказує на те, що величина її має залежати від усіх факторів, які впливають на швидкість реакції, за винятком концентрації.

5. Класифікація хімічних реакцій

1. За ступенем складності реакції бувають:
 - прості або елементарні (необоротні) — це реакції, що перебігають в одному напрямку й до кінця;
 - складні: оборотні, паралельні, спряжені, послідовні (або консекутивні).
2. За природою частинок, що беруть участь у реакції:
 - реакції за участю молекул, називаються молекулярними;
 - реакції, у яких беруть участь атоми й вільні радикали, — ланцюговими;
 - реакції за участю іонів — іонними.
3. За числом фаз, що беруть участь у реакції, вони поділяються:
 - на гомогенні — перебігають в одній фазі;
 - гетерогенні — відбуваються на межі розподілу фаз.
4. За числом частинок, що беруть участь у первинному акті хімічного перетворення, визначають молекулярність реакцій (моно-, бі-, тримолекулярні).
5. За характером залежності швидкості реакції від концентрації реагентів розрізняють реакції:
 - нульового;
 - першого;
 - другого;
 - третього;
 - дробового порядків.

Зупинимось більш докладно на тлумаченні понять молекулярність і порядок реакції.

6. Молекулярність і порядок реакції

Молекулярність реакції визначається числом молекул, що беруть участь в первинному елементарному акті хімічної взаємодії. Залежно від цього бувають реакції:

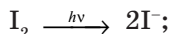
а) *мономолекулярні*, у яких тільки один вид молекул знає перетворення, причому, стехіометричний коефіцієнт дорівнює 1. Це реакції типу:



Наприклад, кровоспинний засіб — водний розчин пероксиду водню, що застосовується у медицині також і як дезінфікуючий засіб, при підвищеній температурі, розкладається за схемою:



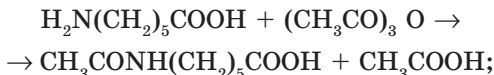
До такого ж типу реакцій можна віднести дисоціацію молекули йоду, що відбувається при зберіганні спиртового розчину йоду на світлі:



б) *бімолекулярні* — це реакції, у яких беруть участь два різних види молекул або молекули одного виду (стехіометричний коефіцієнт = 2):



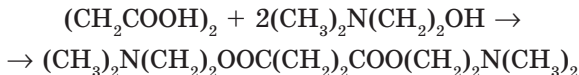
Наприклад, синтез ранозагоюючого препарату «Ацемін» можна представити схемою:



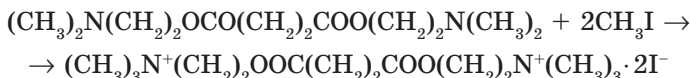
в) *тримолекулярні реакції*, у яких беруть участь три молекули одного або різних видів:



Як приклад можна навести синтез міорелаксанту «Дитилін», що за першою стадією



і за другою стадією



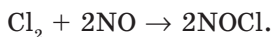
характеризується як тримолекулярний процес.

Реакції більш високої молекулярності не існують, тому що основною умовою взаємодії молекул є їх одночасне зіткнення. Відповідно до теорії ймовірності зіткнення чотирьох реагуючих молекул мало ймовірне. Навіть тримолекулярні

реакції нечисленні. Найбільш часто зустрічаються бімолекулярні реакції. У тих випадках, коли рівняння хімічної реакції вказує на те, що в ній бере участь більше, ніж 3 молекули, хімічний процес практично відбувається більш складним шляхом, у декілька стадій.

Але багато хімічних реакцій є *складними*, тому для встановлення їх *істинної молекулярності* необхідне детальне вивчення механізму реакції. Первинну інформацію про механізм процесу дає *експериментальне встановлення порядку реакції*.

Наприклад, розглянемо реакцію:

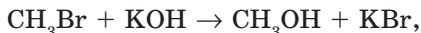


Експериментальне вимірювання швидкості цієї реакції укажує на те, що вона пропорційна концентрації Cl_2 і концентрації NO у квадраті:

$$v = k [\text{Cl}_2] \cdot [\text{NO}]^2,$$

тобто реакція має перший порядок за Cl_2 і другий за NO , загальний порядок реакції $n = 3$.

Наведемо інший приклад. Відома з курсу органічної хімії реакція омилення бромистого метилу:



$$v = k [\text{CH}_3\text{Br}] \cdot [\text{KOH}] \text{ (вірніше } [\text{OH}^-]).$$

Виходить, що порядок реакції за $\text{CH}_3\text{Br} = 1$, за $[\text{OH}^-] = 1$, загальний порядок дорівнює двом.

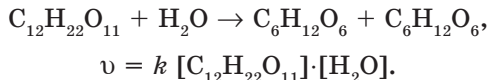
Підкреслимо, що порядок реакції може бути встановлений тільки *експериментальним шляхом*. Він може дорівнювати молекулярності, якщо реакція проста (елементарна). Наприклад, у реакції лужного гідролізу бромистого метилу молекулярність і порядок співпадають та дорівнюють двом.

У більшості випадків унаслідок того, що багато реакцій є складними, спостерігається розбіжність між *молекулярністю та порядком*. Причини таких розбіжностей бувають різними.

Причини розбіжності порядку та молекулярності

1. У тих випадках, коли один з реагентів беруть у великому надлишку в порівнянні з іншим і його концентрація залишається практично постійною величиною.

Прикладом цього може бути реакція інверсії тростинного цукру або гідролізу складного ефіру. У цьому випадку в надлишку беруть воду. У процесі реакції її концентрація залишається практично незмінною:



$[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, тому її можна включити до константи швидкості:

$$k' = k [\text{H}_2\text{O}],$$

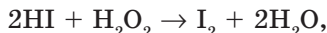
і тоді

$$v = k' [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}].$$

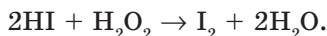
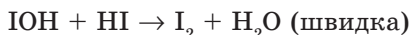
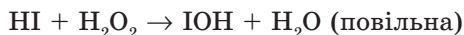
Такі реакції, по суті, є бімолекулярними, але вони перебігають за кінетичним рівнянням першого порядку (загальний порядок перший, порядок за сахарозою перший, за H_2O нульовий, і тому ці реакції називаються реакціями *псевдопершого порядку*).

2. У випадку складних реакцій, що відбуваються у декілька стадій, загальна швидкість реакції визначається швидкістю найбільш повільної стадії, яка називається *лімітуючою*.

Наприклад, реакція:



з якою ви знайомі з курсу аналітичної хімії, є складною реакцією, що перебігає у дві стадії:



Сумарна реакція є формально тримолекулярною. У дійсності ж вона являє собою реакцію другого порядку, тому що її швидкість лімітується повільною бімолекулярною стадією.

Із розглянутих прикладів можна зробити висновок, що експериментальне визначення порядку реакції дозволяє судити про механізм перебігу реакції. Наприклад, якщо порядок, знайдений експериментально, не відповідає кількості речови-

ни (числу моль), що бере участь у реакції, то говорять, що реакція не є елементарною й відбувається за складним механізмом. І навпаки, співпадіння порядку та молекулярності дозволяє вважати реакцію елементарним процесом.

Перейдемо до розгляду кількісних співвідношень між швидкістю реакції й концентраціями реагентів.

7. Кінетичні закономірності простих необоротних реакцій

7.1. Реакції нульового порядку

Реакції нульового порядку спостерігаються тоді, коли швидкість реакції постійна, тобто не залежить від концентрації (рис. 2).

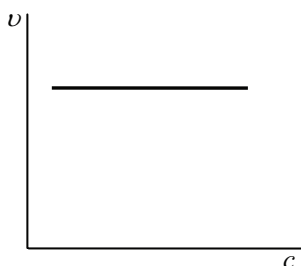


Рис. 2. Залежність швидкості реакції від концентрації для реакцій нульового порядку

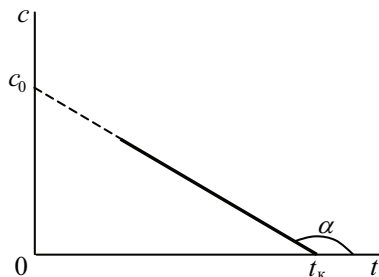


Рис. 3. Залежність концентрації від часу перебігу для реакцій нульового порядку

Нульовий порядок мають, головним чином, гетерогенні реакції. Такі реакції зустрічаються також у випадках, якщо швидкість реакції визначається не концентрацією, а іншими факторами, наприклад, кількістю поглиненого світла у фотохімічних реакціях або кількістю каталізатора в каталітичних реакціях (див. лекції №4, 5). Каталітичні реакції можуть мати перший порядок за каталізатором та нульовий за реагуючою речовиною.

Кінетичне рівняння для реакції нульового порядку одержуємо прирівнявши

$$v = -\frac{dc}{dt}$$

та

$$v = k,$$

і змінивши k на k_0 , (константа швидкості реакції нульового порядку):

$$-\frac{dc}{dt} = k_0.$$

Інтегруємо для умови $c = c_0$ при $t = 0$:

$$-\int_{c_0}^c dc = k_0 \int_0^t dt. \quad (5)$$

Звідси

$$c = c_0 - k_0 \cdot t. \quad (6)$$

Рівняння (6) виражає лінійну залежність концентрації від часу (рис. 3) і дозволяє визначити константу швидкості як $k_0 = -\operatorname{tg}\alpha$. З рівняння (6) маємо:

$$k_0 = \frac{1}{t}(c_0 - c). \quad (7)$$

Розмірність константи швидкості реакції нульового порядку:

$$[k_0] = c \cdot t^{-1}.$$

Знаючи величину константи, можна розрахувати час закінчення реакції (t_{κ}) (рис. 3). При $t = t_{\kappa}$ і $c = 0$

$$t_{\kappa} = \frac{c_0}{k_0}. \quad (8)$$

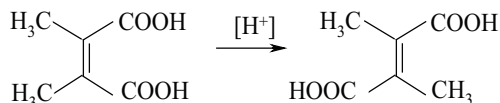
Період напівперетворення для реакцій нульового порядку прямо пропорційний початковій концентрації:

$$\tau = \frac{c_0}{2k_0}. \quad (9)$$

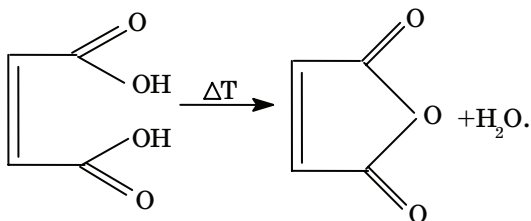
7.2. Реакції першого порядку

До реакцій першого порядку відносять реакції ізомеризації, термічного розкладання речовин, реакції радіоактивного розпаду й розглянуті раніше реакції псевдопершого порядку. Наприклад:

1. Реакція ізомеризації диметилмалеїнової кислоти в диметилфумарову кислоту (застосовується в офтальмологічній практиці):



2. Реакції циклодегідратації, типовим прикладом яких є синтез малеїнового ангідриду, що застосовується як антидіарейний засіб:



Відповідно до закону дії мас, швидкість реакції першого порядку пропорційна концентрації реагенту

$$v = k \cdot c, \quad (10)$$

$$-\frac{dc}{dt} = kc. \quad (11)$$

Розділяємо у рівнянні (11) змінні:

$$-\frac{dc}{c} = kdt \quad (12)$$

і беремо невизначений інтеграл:

$$-\int \frac{dc}{c} = k \int dt, \quad (13)$$

$$-\ln c = k \cdot t + \text{const.} \quad (14)$$

Визначаємо значення const інтегрування. Задавши початкові умови $t = 0$, $c = c_0$ після підстановки у рівняння (14) одержимо $\text{const} = -\ln c_0$. Тоді рівняння (14) набуває вигляду:

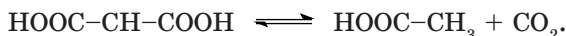
$$-\ln c = k \cdot t - \ln c_0 \quad (15)$$

або
$$kt = \ln \frac{c_0}{c}, \quad (16)$$

звідки
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}, \quad (17)$$

де c_0 — початкова концентрація реагуючої речовини, c — його концентрація у момент часу t (*поточна концентрація*).

У деяких випадках кінетичні вимірювання набагато простіше проводити за продуктом, що утворюється, ніж за реагентом, що витрачається. Наприклад, при термічному декарбоксилюванні маленової кислоти за реакцією можна стежити, вимірюючи об'єм CO_2 , що виділився:



Якщо вихідну концентрацію дикарбонової кислоти позначити c_0 , кількість CO_2 , що виділився за час t — x , то концентрацію кислоти можна виразити як $c_0 - x$. Рівняння швидкості в інтегральній формі набуває вигляду:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x}. \quad (18)$$

Така форма запису рівняння константи швидкості реакції першого порядку може бути дуже зручною для рішення цілого ряду практичних завдань. Із рівняння (18) виходить, що константа швидкості реакції першого порядку має розмірність, зворотну часу: $[k] = t^{-1}$ (виходячи з того, що $\ln \frac{c_0}{c}$ — величина безрозмірна). Так як у розмірність констант швидкості реакції першого порядку не входить концентрація, то в процесі визначення k замість концентрації в кінцеве рівняння можна

підставити будь-які пропорційні їй величини: показник заломлення (n_D), об'єм (V), тиск (p), кут обертання площини поляризованого світла (α) та ін.

Рівняння (14) лінійне в координатах $\ln c - t$, значення k чисельно дорівнює тангенсу кута нахилу прямої, яка взята з протилежним знаком (рис. 4).

Для характеристики швидкості реакції поряд з константою швидкості часто використовують величину, названу *періодом напівперетворення* — це проміжок часу, протягом якого прореагує половина взятої речовини. Приймаючи $c = c_0/2$ і підставляючи в рівняння (17), одержуємо:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0/2} = \frac{\ln 2}{\tau}, \quad (19)$$

або
$$\tau = \frac{0,639}{k}, \quad (20)$$

де τ — період напівперетворення.

Отже, константа швидкості реакції першого порядку обернено пропорційна періоду напівперетворення, а τ не залежить від початкової концентрації.

7.3. Реакції другого порядку

До цих реакцій належить більшість бімолекулярних. Наприклад:

1. Одержання бактеріостатичного препарату сукцинілсульфаніламиду:

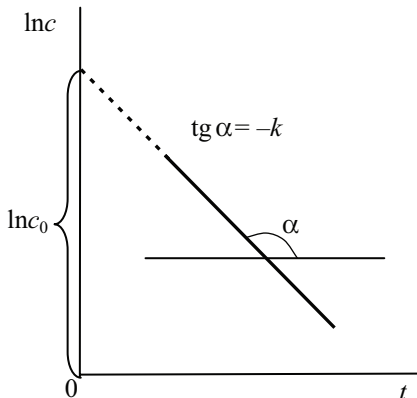
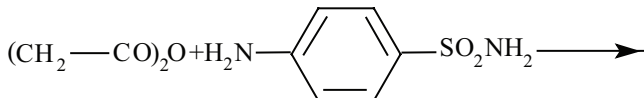
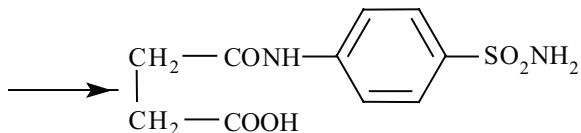
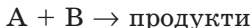


Рис. 4. Графічна залежність $\ln c$ від часу для реакцій першого порядку



2. Розглянута вище реакція окиснювання йодиду водню пероксидом водню (с. 218) та ін.

Загальна схема реакції:



або



Швидкість реакції другого порядку пропорційна концентраціям двох речовин:

$$v = k [c_1] [c_2].$$

Наведемо розрахунок k за умови, що $c_1 = c_2$, тоді можна записати:

$$v = kc^2,$$

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2.$$

Розділяємо змінні

$$-\frac{dc}{c^2} = kdt \tag{21}$$

й інтегруємо рівняння (21)

$$\frac{1}{c} = kt + \text{const}. \tag{22}$$

Задаємо початкові умови: $t = 0$, $c = c_0$, тоді $\text{const} = 1/c_0$:

$$kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}, \tag{23}$$

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right). \tag{24}$$

Позначимо $c_0 = a$, $c = a - x$, де x — кількість речовини, що прореагувала, і одержимо:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}. \quad (25)$$

Розмірність константи швидкості другого порядку: $[k] = c^{-1} \cdot t^{-1}$, тобто чисельне значення k залежить від способу вираження концентрації.

З рівняння (22) випливає, що залежність $1/c$ від часу для реакції другого порядку є лінійною (рис. 5).

Для випадку, коли концентрації реагуючих речовин не рівні між собою ($c_1 \neq c_2$), рівняння константи швидкості має більш складний вигляд:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \quad (26)$$

де a й b — вихідні концентрації реагуючих речовин.

За аналогією з реакціями першого порядку розрахуємо період напівперетворення:

$$k\tau = \frac{1}{c_0/2} - \frac{1}{c_0}, \quad (27)$$

$$\tau = \frac{1}{c_0 k}. \quad (28)$$

Як видно з рівняння (28), період напівперетворення реакції другого порядку обернено пропорційний початковій концентрації.

7.4. Реакції третього порядку

Ці реакції зустрічаються дуже рідко. У газовій фазі відомо всього п'ять таких реакцій: взаємодія NO з O_2 , H_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . У розчинах відома більша кількість реакцій такого

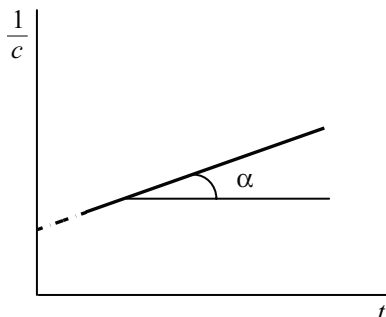
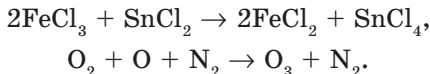


Рис. 5. Графічна залежність $1/c$ від часу для реакцій другого порядку

типу. Це, головним чином, реакції окиснювання-відновлення й реакції рекомбінації. Наприклад:



За умови, що концентрації реагуючих речовин однакові, для реакції третього порядку диференціальне рівняння швидкості набуває вигляду:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3. \quad (29)$$

Після розділення змінних та інтегрування знаходимо k :

$$-\frac{dc}{c^3} = kdt,$$

$$\frac{1}{2c^2} = kt + \text{const},$$

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right). \quad (30)$$

Розмірність $[k] = t^{-1} \cdot c^{-2}$.

Для реакції третього порядку залежність $1/c^2$ від часу лінійна (рис. 6).

Обчислимо період напівперетворення:

$$k\tau = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{(c_0/2)^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) =$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{4}{c_0^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{c_0^2},$$

$$\tau = \frac{3}{2kc_0^2}, \quad (31)$$

тобто період напівперетворення для реакцій третього порядку обернено пропорційний квадрату початкової концентрації.

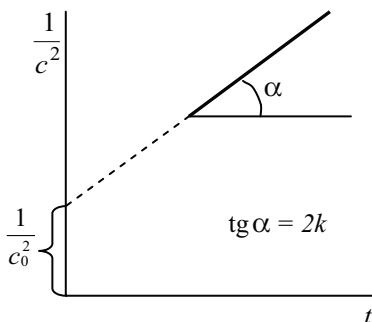


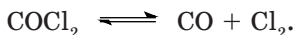
Рис. 6. Графічна залежність $1/c^2$ від часу для реакцій третього порядку

Поряд з вище названими реакціями нульового, першого, другого й третього порядків існують також реакції дробового порядку.

7.5. Реакції дробового порядку

Дробовий порядок можна спостерігати при перебігу оборотних реакцій (див. лекцію №2), а також у тих випадках, коли в реакціях поряд з молекулами беруть участь атоми.

Типовим прикладом такого роду реакцій є реакція розкладання фосгену, що утворюється з медичного хлороформу при неправильному зберіганні:



Тому вам, майбутнім провізорам, варто пам'ятати, що хлороформ потрібно зберігати у темному й прохолодному місці й у добре закупореній тарі.

Було встановлено, що швидкість цього процесу описується рівнянням:

$$v = k \cdot [\text{COCl}_2] \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2},$$

тобто загальний порядок реакції дорівнює 1,5.

8. Методи визначення порядку реакцій

Порядок реакції — це важлива кінетична характеристика. Для визначення загального порядку реакції необхідно спочатку встановити порядок реакції за кожною реагуючою речовиною (частинний порядок). Сума порядків реакції за кожною речовиною дає загальний порядок. Для визначення порядку реакції за даною речовиною необхідно створити такі умови, щоб у процесі реакції змінювалася концентрація тільки даної речовини. Для цього концентрації всіх інших учасників мають бути настільки великими, щоб зміною їх в часі можна було знехтувати. Отже, значення цих концентрацій можна ввести в константу швидкості, тоді кінетичне рівняння реакції матиме вигляд:

$$v = kc^n, \tag{32}$$

де n — порядок реакції за даною речовиною. Розрізняють інтегральні та диференціальні методи визначення порядку реакції.

8.1. Інтегральні методи

Метод підбору кінетичного рівняння. Експериментальні значення поточної концентрації і часу підставляють в рівняння для констант швидкостей реакцій різних порядків (17, 24, 30). Рівняння, за яким одержують сталі значення константи швидкості, описує кінетику досліджуваного процесу.

Графічний метод є іншим варіантом методу підбору кінетичного рівняння. Експериментальні значення c і t подаються у координатах, що дають лінійні залежності. Для реакції першого порядку графік буде лінійним у координатах $\ln c-t$ (рис. 4), другого порядку — у координатах $1/c-t$ (рис. 5), третього порядку — у координатах $1/c^2-t$ (рис. 6).

Метод періоду напівперетворення. Вивчають залежність періоду напівперетворення від початкової концентрації реагуючої речовини. Для реакцій першого порядку τ не залежить від c_0 (20), для реакцій другого порядку він обернено пропорційний c_0 (28), для реакцій третього порядку — обернено пропорційний c_0^2 (31).

8.2. Диференціальні методи

Диференціальні методи засновані на використанні кінетичних рівнянь у диференціальній формі. До них відносять:

1. *Метод Вант-Гоффа.* Сутність методу полягає в тому, що проводять два досліди при двох різних початкових концентраціях реагентів c_1 і c_2 . Виведення розрахункової формули робиться в такий спосіб.

Відповідно до закону дії мас

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n,$$

де n — порядок реакції.

Тоді для 2-х дослідів можна записати:

$$-\frac{dc_1}{dt_1} = kc_1^n \quad \text{і} \quad -\frac{dc_2}{dt_2} = kc_2^n.$$

Оскільки перше й друге рівняння описують той самий процес при одній температурі, то ми маємо право розділити одне рівняння на інше:

$$\frac{\frac{dc_1}{dt_1}}{\frac{dc_2}{dt_2}} = \frac{c_1^n}{c_2^n}.$$

Прологарифмуємо:

$$\lg \frac{dc_1}{dt_1} - \lg \frac{dc_2}{dt_2} = n \lg \frac{c_1}{c_2},$$

звідси:

$$n = \frac{\lg \frac{dc_1}{dt_1} - \lg \frac{dc_2}{dt_2}}{\lg \frac{c_1}{c_2}}.$$

Рівняння можна спростити, замінивши диференціальні величини малими кінцевими:

$$n = \frac{\lg \frac{\Delta c_1}{\Delta t_1} - \lg \frac{\Delta c_2}{\Delta t_2}}{\lg \frac{c_1}{c_2}}.$$

Можна спростити також, якщо задати умови, що $\Delta c_1 = \Delta c_2$.

Тоді

$$n = \frac{\lg \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}}{\lg \frac{c_1}{c_2}}$$

або

$$n = \frac{\lg \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}}{\lg 2}$$

при

$$c_2 = \frac{1}{2} c_1.$$

Графічний варіант методу Вант-Гоффа. Прологарифмуємо рівняння швидкості реакції n -ного порядку:

$$\ln v = \ln k + n \ln c.$$

Одержуємо лінійне рівняння в координатах $\ln v - \ln c$, тангенс кута нахилу прямої дає значення порядку реакції n . Отже, визначивши швидкість реакції при різних концентраціях реагуючої речовини, можна знайти порядок реакції.

Для визначення швидкості реакції будують кінетичну криву в координатах $c-t$ (рис. 7). Швидкість реакції, згідно

$$v = \pm \frac{dc}{dt},$$

дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної до кривої в даній точці, що відповідає певному часу.

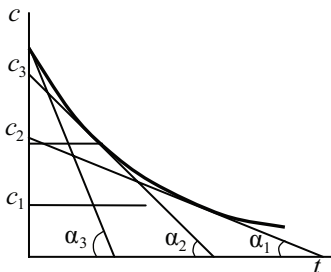


Рис. 7. Визначення швидкості реакції графічним методом

2. *Метод ізолювання Ост-вальда* не відноситься до диференціальних методів, але широко застосовується для визначення порядків реакції.

Нехай за даною речовиною в реакцію вступає 3 речовини: А, В, С у кількості n_1, n_2, n_3 . Тоді диференціальне кінетичне рівняння матиме вигляд:

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1^{n_1}c_2^{n_2}c_3^{n_3}.$$

Проводимо реакцію у великому надлишку В і С:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1c_1^{n_1}$$

та визначаємо частинний порядок за речовиною А. При надлишку А і С рівняння має вигляд:

$$-\frac{dc}{dt} = k_2c_2^{n_2},$$

а при надлишку А і В:

$$-\frac{dc}{dt} = k_3c_3^{n_3}.$$

Загальний порядок реакції визначається як сума частинних порядків.

Тема лекції № 2:

ОСНОВИ КІНЕТИКИ СКЛАДНИХ ГОМОГЕННИХ РЕАКЦІЙ

П л а н л е к ц і ї:

1. Поняття про складні реакції.
2. Типи складних реакцій.
 - 2.1. Паралельні реакції.
 - 2.2. Послідовні реакції.
 - 2.3. Оборотні реакції.
 - 2.4. Спряжені реакції.

Л і т е р а т у р а:

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 196–199; С. 208–211.
2. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 226–234.
3. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 270–282.

Додаткова:

1. Товбин М.В. Физическая химия / М.В. Товбин. — К. : Вища шк., 1978. — С. 323–330; С. 346–359.
2. Киреев В.А. Краткий курс физической химии / В.А. Киреев. — М. : Химия, 1978. — С. 465–469; С. 476–480.
3. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.

1. Поняття про складні реакції

Сьогодні ми приступаємо до вивчення кінетики складних реакцій, тобто тих, що складаються із двох або більшого числа простих реакцій у тій або іншій формі зв'язаних між собою.

Вся теорія складних реакцій будується на *принципі незалежності перебігу окремих стадій*, тобто кожна стадія реакції має таку швидкість, з якою б вона проходила у відсутності інших стадій: «при проходженні у системі одночасно декількох реакцій, кожна з них перебігає незалежно від інших і підпорядковується основному закону кінетики».

Розрізняють такі типи складних реакцій:

- паралельні;
- послідовні (консекутивні, багатоступінчасті);
- спряжені;
- оборотні.

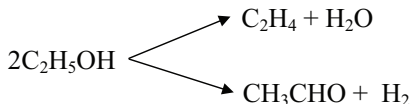
2. Типи складних реакцій

2.1. Паралельні реакції

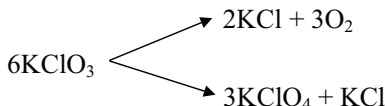
Реакції називають паралельними, якщо вихідна речовина одночасно реагує в двох або декількох напрямках.

Конкретними прикладами цього типу реакцій є:

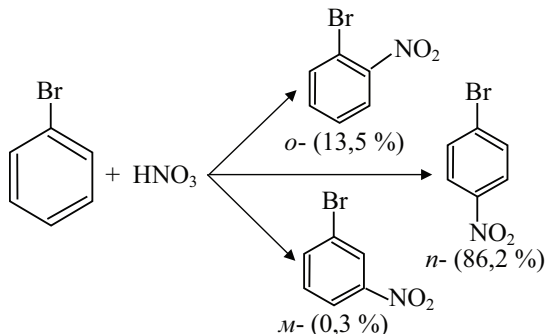
- розкладання пари спирту при високій температурі:



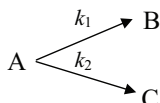
- реакція розкладання хлорату калію при повільному нагріванні:



- процес нітрування бромбензолу, що веде до утворення *о*-, *м*-, *п*-ізомерів нітробромбензолу:



Розглянемо дві паралельні необоротні реакції першого порядку:



Очевидно, що сумарна швидкість цієї складної реакції буде дорівнювати сумі швидкостей окремих її реакцій:

$$v = v_1 + v_2. \quad (1)$$

Для такого випадку:

$$v = k_1 c + k_2 c \quad (2)$$

та

$$-\frac{dc}{dt} = (k_1 + k_2)c, \quad (3)$$

де k_1 і k_2 — константи швидкості паралельних реакцій, c — концентрація реагуючої речовини.

Неважко помітити, що отримано кінетичне рівняння реакції першого порядку в диференціальній формі, де замість $k_{\text{шв}}$ має місце сума $k_{\text{шв}}$ окремих реакцій. Таким чином, правильним є й інший (інтегральний) вираз:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (4)$$

Оскільки у рівнянні є два невідомих (k_1 і k_2), для практичних розрахунків потрібне допоміжне рівняння, яке можна одержати з таких міркувань. Швидкість будь-якої реакції

можна виразити кількість речовини (x), що утворилась в одиницю часу. Тоді для першої реакції маємо:

$$v_1 = k_1 c = x_1, \quad (5)$$

для другої:

$$v_2 = k_2 c = x_2. \quad (6)$$

Розділивши одне рівняння на друге, одержимо:

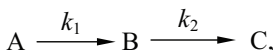
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2}. \quad (7)$$

Використовуючи рівняння (4) та (7), можна розрахувати k_1 і k_2 .

2.2. Послідовні реакції

Їх називають ще *багатоступінчастими*, або *консекутивними*. Проходять вони по стадіях, кожна з яких є простою реакцією.

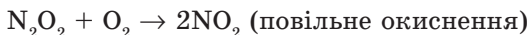
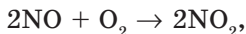
У найпростішому випадку схему двоступінчастого процесу, що включає необоротні одномолекулярні реакції, можна виразити в такому вигляді:



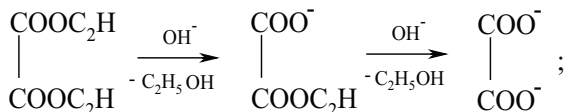
де A — вихідна речовина, B — проміжна речовина, C — продукти реакції, k_1 і k_2 — константи швидкості 1 і 2 стадій.

Цей тип складних реакцій є дуже розповсюдженим. Прикладом можуть служити реакції, відомі вам з курсу неорганічної та органічної хімії:

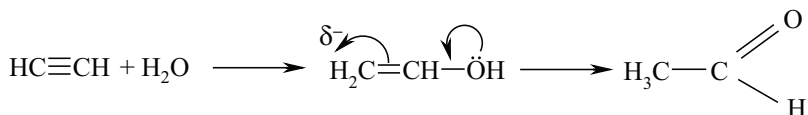
- процес окиснення оксиду азоту (II) в оксид азоту (IV):



- реакція омилення складних ефірів полікарбонових кислот:



– реакція Кучерова:



і ціла низка інших хімічних процесів.

Особливості перебігу послідовних реакцій

У зв'язку з тим, що кінетичні рівняння консекутивних процесів складні й важко піддаються математичній обробці відзначимо лише найбільш важливі з них.

1. Багато реакцій перебігає в кілька стадій.

2. Якщо одна зі стадій реакції характеризується значно меншою швидкістю, ніж інші, то загальна швидкість процесу визначається швидкістю саме цієї стадії процесу.

Якщо проміжні продукти в послідовних і послідовно-паралельних процесах мають високу реакційну здатність, для кінетичних розрахунків можна застосовувати метод *стаціонарних концентрацій*, запропонований Боденштейном.

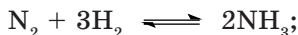
Сутність цього методу складає припущення, що концентрація проміжних сполук, які перебувають у системі в незначних кількостях у порівнянні з вихідними речовинами й продуктами реакції, не змінюється в ході реакції, тобто швидко досягає максимуму й зберігається на цьому рівні протягом деякого часу. Такий режим процесу називається *стаціонарним*. Вважається, що швидкість зміни концентрації проміжних частинок дорівнює нулю, а це дозволяє зневажити кінетикою швидких реакцій, що істотно спрощує розрахунок кінетики складного процесу.

2.3. Оборотні реакції

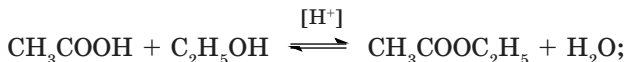
Це такі хімічні процеси, які йдуть одночасно у двох протилежних напрямках. Хотілося б звернути увагу на той факт, що теоретично всі реакції в тій чи іншій мірі є оборотними.

Класичними прикладами оборотних реакцій є:

– синтез аміаку:

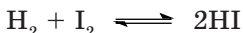


- утворення складних ефірів:



у якій в реакцію вступає близько 2/3 кислоти й спирту;

- утворення йодиду водню:



та багато інших.

Проаналізуємо хід оборотної реакції за двома експериментально побудованими графіками (рис. 1 та 2).

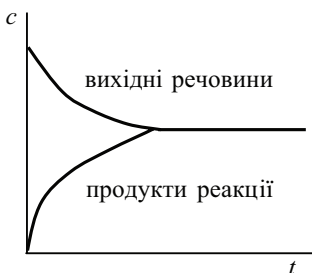


Рис. 1. Залежність концентрації вихідних речовин та продуктів реакції від часу

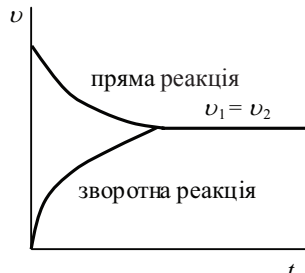


Рис. 2. Залежність швидкості реакції від часу для прямої та зворотної реакції

Як видно з рис. 1 концентрація вихідних речовин зменшується, що, відповідно до постулату хімічної кінетики, призводить до зменшення швидкості прямої реакції (рис. 2). При цьому зростає концентрація продуктів реакції й, відповідно, швидкість їхньої взаємодії. Очевидно, що ці зміни будуть тривати доти, поки не встановиться рівновага прямого й зворотного процесів, що відповідає точкам перетину кривих на обох графіках.

Звідси можна зробити висновок, що швидкість оборотного процесу дорівнює різниці між швидкостями прямої й зворотної реакції, тобто:

$$-\frac{dc}{dt} = v_1 - v_2, \quad (8)$$

де v_1 — швидкість прямої реакції, v_2 — швидкість зворотної реакції.

У найпростішому випадку — перебігу одномолекулярної оборотної реакції загального виду $A \rightleftharpoons B$, для швидкості можна записати вираз:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B . \quad (9)$$

Для практичних розрахунків нескінченно малі величини (dc і dt) замінюють звичайно малими (Δc і Δt). Тоді рівняння набуває вигляду:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = k_1 c_A - k_2 c_B . \quad (10)$$

У рівнянні (10) дві невідомі величини — k_1 і k_2 .

Допоміжне рівняння для розв'язання вже встановленої рівності одержуємо з таких міркувань. У момент рівноваги $v_1 = v_2$, а значить $k_1 c_A^{\text{рівн}} = k_2 c_B^{\text{рівн}}$. Звідки:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B^{\text{рівн}}}{c_A^{\text{рівн}}} . \quad (11)$$

Розв'язуючи систему рівнянь (10) та (11), розраховуємо k_1 і k_2 . Для цього визначають концентрації вихідних речовин і продуктів реакції в момент часу t (c_A і c_B), а також їхні рівноважні концентрації ($c_A^{\text{рівн}}$ і $c_B^{\text{рівн}}$) і спостережувану швидкість оборотної реакції $\left(\frac{\Delta c}{\Delta t} \right)$.

2.4. Спряжені реакції

Хотілося б відразу зазначити, що такий тип реакцій є найбільш складним для вивчення й розрахунку кінетичних залежностей, тому що для них порушується постулат про незалежність кінетики окремих стадій реакції. Тому на конкретних прикладах ми лише познайомимося із сутністю й термінологією цього розділу хімічної кінетики.

Отже, *спряженими реакціями* називають спільні реакції типу:



тобто одна речовина B бере участь у двох паралельних реакціях. Таку речовину називають *актором*. Характерно, що завжди

одна зі спряжених реакцій може перебігати самостійно, а друга не може йти при відсутності речовини А, яку називають *індуктором*, тому що вона індукує другу реакцію. Речовина С називається *акцептором*.

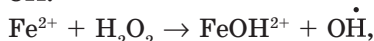
Звернемося до конкретного прикладу і розглянемо реакцію одночасного окиснення сульфату заліза (II) (FeSO_4) і йодиду водню (HI) пероксидом водню (H_2O_2). При цьому FeSO_4 окиснюється незалежно від присутності HI. Останній же в чистому виді пероксидом водню (H_2O_2) не окиснюється, але разом з FeSO_4 — окиснюється. Тобто FeSO_4 є індуктором реакції, H_2O_2 — актором, HI — акцептором.

Явище передачі реакційної здатності від даної реакції до іншої називають *хімічною індукцією*.

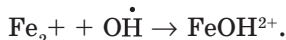
Фундаментальні дослідження цього типу реакцій були проведені М.О. Шиловим. Він пояснив хімічну індукцію тим, що спряжені реакції перебігають через загальні активні проміжні речовини.

Наприклад, бензол у водному розчині не може безпосередньо взаємодіяти з H_2O_2 , однак при додаванні в розчин солі двовалентного заліза в системі поряд з окисненням іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} починається окиснення бензолу до фенолу й дифенілу.

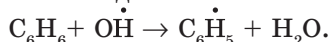
Це пов'язане з тим, що в реакції H_2O_2 з Fe^{2+} утворюються вільні радикали $\text{OH}\cdot$:



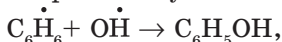
які реагують з іншими іонами Fe^{2+} :



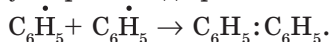
У присутності бензолу вільні радикали $\text{OH}\cdot$ взаємодіють з ним, відриваючи атом водню за схемою:



Фенільні радикали рекомбінують $\text{OH}\cdot$, утворюючи фенол:



або один з одним, утворюючи дифеніл:



Таким чином, явище індукції обумовлене тим, що обидві реакції (окиснення C_6H_6 і Fe^{2+}) йдуть через однакові активні проміжні частинки — вільні радикали $\text{OH}\cdot$.

Тема лекції № 3:

ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ. КІНЕТИЧНІ ТЕОРІЇ

П л а н л е к ц і ї:

1. Залежність константи швидкості від температури.
 - 1.1. Правило Вант-Гоффа.
 - 1.2. Рівняння Арреніуса.
2. Кінетичні теорії.
 - 2.1. Теорія ефективних зіткнень.
 - 2.2. Теорія абсолютних швидкостей реакцій (теорія перехідного стану).

Л і т е р а т у р а:

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осипенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 200–208.
2. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 217–226.
3. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 269–270; С. 282–290.

Додаткова:

1. Киреев В.А. Краткий курс физической химии / В.А. Киреев. — М. : Химия, 1975. — С. 469–474.
2. Товбин М.В. Физическая химия / М.В. Товбин. — Киев : Вища шк., 1975. — С. 330–345.
3. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.

1. Залежність константи швидкості від температури

1.1. Правило Вант-Гоффа

Залежність константи швидкості гомогенної реакції від температури приблизно описується емпіричним правилом Вант-Гоффа, відповідно до якого при підвищенні температури на 10° константа швидкості збільшується в 2–4 рази (у деяких випадках до 6). Дане правило діє також для реакцій, що відбуваються у живих організмах.

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma = 2 \div 4, \quad (1)$$

де γ — температурний коефіцієнт швидкості реакції, або коефіцієнт Вант-Гоффа, k_T — константа швидкості реакції при температурі T , k_{T+10} — константа швидкості реакції при підвищенні температури на 10° .

При підвищенні температури на кілька десятків градусів рівняння приймає вигляд:

$$\frac{k_{T+n \cdot 10}}{k_T} = \gamma^n, \quad (2)$$

де n — число десятків градусів.

Варто звернути увагу на те, що правило Вант-Гоффа є наближеним і виправдовується при не дуже високих температурах (з підвищенням температури величина γ зменшується і наближається до одиниці).

Однак задовільна сталість цієї величини (γ) у широкому інтервалі середніх температур дозволяє успішно використовувати правило Вант-Гоффа для вирішення цілої низки практичних завдань.

Наприклад: на скільки градусів необхідно підвищити температуру реакції, щоб її швидкість зростає в 3 рази, якщо $\gamma = 2$?

$$\frac{k_{T+n \cdot 10}}{k_T} = \gamma^n, \quad \gamma = 2, \quad \gamma^n = 3, \quad 2^n = 3,$$

$$n \ln 2 = \ln 3, \quad n = 1,58.$$

Отже, температуру реакції необхідно підвищити на $1,58 \cdot 10 = 15,8$ °.

На підставі рівняння (1) або (2) можна також розрахувати:

- у скільки разів збільшиться швидкість хімічного процесу при заданому збільшенні температури;
- константу швидкості при температурі $k_{T+n \cdot 10}$, якщо відомі k_T і температурний коефіцієнт γ .

Правило Вант-Гоффа лежить в основі методу «прискореного старіння ліків», який застосовують для визначення строків придатності лікарських засобів, що дозволяє:

- скоротити час, необхідний для встановлення строку придатності ліків в умовах зберігання їх при відомій температурі складу;
- визначити температуру зберігання, при якій забезпечується заданий строк придатності.

Для того, щоб вивести робочу формулу для цього методу, міркують у такий спосіб: припустимо, при температурі T_1 m препарату розкладлося за час t_1 . Тоді швидкість реакції розкладання можна записати так:

$$\frac{m}{t_1} = k_1 c_0, \quad (3)$$

де c_0 — вихідна концентрація.

При температурі T_2 ця ж кількість препарату буде розкладатися за час t_2 :

$$\frac{m}{t_2} = k_2 c_0. \quad (4)$$

Розділивши перше рівняння на друге, одержимо:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (5)$$

Враховуючи, що $\frac{k_1}{k_2} = \gamma^n$ (за рівнянням Вант-Гоффа), одержуємо остаточну формулу для методу «прискореного старіння ліків»:

$$t_2 = t_1 \gamma^n. \quad (6)$$

1.2. Рівняння Арреніуса

Більш точно залежність константи швидкості реакції від температури описується емпіричним рівнянням Арреніуса (1889):

$$\ln k = B - \frac{A}{T}, \quad (7)$$

де A і B — сталі величини.

Для встановлення фізичного сенсу сталих A і B виведемо рівняння (7) з термодинамічної залежності константи рівноваги від температури (рівняння ізобари реакції) (див. розділ «Основи хімічної термодинаміки»):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (8)$$

де K — константа рівноваги, ΔH — тепловий ефект реакції.

Оскільки K можна представити у вигляді відношення констант швидкості прямої та зворотної реакцій $\frac{k_1}{k_2}$, а тепловий ефект ΔH — як різницю двох енергетичних величин ($E_1 - E_2$) прямої та зворотної реакцій, рівняння (8) можна записати в такому вигляді:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}, \quad (9)$$

що дозволяє розкласти його на два рівняння:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B \quad \text{і} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B,$$

які відносяться до прямої та зворотної реакцій і містять у собі однаковий член B .

Як показав Арреніус, при звичайних температурах $B = 0$. Зважаючи на це, запишемо рівняння Арреніуса в диференціальній формі:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (10)$$

Проінтегруємо його:

$$\int d \ln k = \frac{E_a}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad (11)$$

і одержимо:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{const} . \quad (12)$$

Як видно з рівняння (12), залежність $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ є лі-

нійною (рис. 1).

Порівнюючи рівняння (12) з емпіричним рівнянням Арреніуса (7) неважко помітити, що вони ідентичні. При цьому A у рівнянні Арреніуса дорівнює $\frac{E_a}{R}$, а $\text{const} = B$.

За умов, що $E_a = 0$, $k = k_0$, маємо $\text{const} = \ln k_0$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 , \quad (13)$$

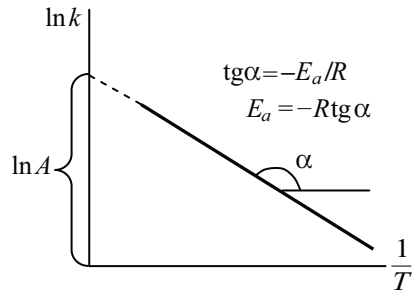


Рис.1. Графік залежності $\ln k = f(1/T)$

звідки після потенціювання одержуємо експонентну форму рівняння Арреніуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} , \quad (14)$$

де k_0 — передекспоненціальний множник.

Проінтегруємо диференціальне рівняння Арреніуса (10) в межах від T_1 до T_2 , вважаючи, що E_a не залежить від T . Одержуємо:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (15)$$

або

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) . \quad (16)$$

У такій формі рівняння найбільш часто застосовують для вивчення температурної залежності константи швидкості реакції.

Воно дозволяє вирішувати такі завдання:

1. Розрахувати константу швидкості k_2 при T_2 , якщо відомі константа швидкості k_1 при T_1 і E_a .

2. Розрахувати E_a , якщо відомі константи швидкості при декількох температурах.

А тепер давайте ще раз уважно розглянемо різні види рівняння Арреніуса. До них входить величина E_a , яку називають *енергією активації*.

Який фізичний сенс цієї величини?

Перш ніж відповісти на це питання, наведемо основні положення теорії активних зіткнень, запропонованої Арреніусом у 1889 році.

2. Кінетичні теорії

2.1. Теорія активних зіткнень

Основні положення даної теорії можна сформулювати так:

1. Необхідною умовою здійснення елементарного акту хімічної реакції є *зіткнення частинок*, що беруть участь у ньому.

2. Елементарний акт хімічної реакції відбувається тільки при *ефективних зіткненнях частинок*, число яких суттєво менше за загальне число зіткнень.

3. Для того, щоб зіткнення активних частинок привело до взаємодії, вони повинні зіштовхнутися своїми реакційними центрами.

Розглянемо більш докладно перше положення: необхідною умовою здійснення елементарного акту хімічних реакцій є зіткнення частинок, що беруть участь у ньому.

Однак практика й теорія свідчать, що для здійснення хімічної реакції зіткнення частинок є необхідною, але не достатньою умовою. Це підтверджують такі факти:

– число зіткнень у газовій фазі дуже велике (порядку 10^{28} в 1 см^3 за секунду за звичайних умов). Якби кожне зіткнення приводило до взаємодії, то всі реакції закінчували-

ся б зі швидкістю вибуху. У той час, як відомі газові реакції, що перебігають дуже повільно, наприклад, утворення HI з I_2 і H_2 при $0^\circ C$ тривають мільярди років;

– швидкості однотипних реакцій повинні були б бути однаковими, але це суперечить дійсності, тому що швидкості реакції залежать від природи реагентів;

– залежність швидкості реакції від температури повинна бути меншою, тому що відповідно до молекулярно-кінетичної теорії число зіткнень пропорційне кореню квадратному з абсолютної температури (\sqrt{T}). Тому підвищення температури на 10° збільшило б швидкість на 2 %, а не на 100–200 %, як це спостерігається в дійсності;

– і, нарешті, вплив каталізатора на швидкість реакції був би неоясненим, тому що введення каталізатора не може призвести до збільшення числа зіткнень.

Аналізуючи перераховані факти, Арреніус висловив друге положення своєї теорії: елементарний акт хімічної реакції відбувається тільки при *ефективних зіткненнях частинок*, число яких становить тільки малу частку від загального числа зіткнень.

До ефективних Арреніус відносив зіткнення між *активними частинками*. *Активними* називаються молекули, які мають підвищений запас енергії (у порівнянні з середнім її запасом у реагуючих молекул). Звідси випливає *фізичний сенс енергії активації*.

Поняття про енергію активації

Енергія активації E_a — це мінімальна надлишкова енергія (у Дж·моль⁻¹) порівняно з середнім запасом енергії реагуючих молекул, що необхідна реагуючим частинкам для хімічної взаємодії.

Для ілюстрації цих міркувань розглянемо діаграму зміни енергії в оборотній хімічній реакції:



Енергія активації прямої ($E_a^{\text{пр}}$) і зворотної ($E_a^{\text{звор}}$) реакцій зв'язана з тепловим ефектом реакції ΔH співвідношенням $E_a^{\text{пр}} - E_a^{\text{звор}} = \Delta H$.

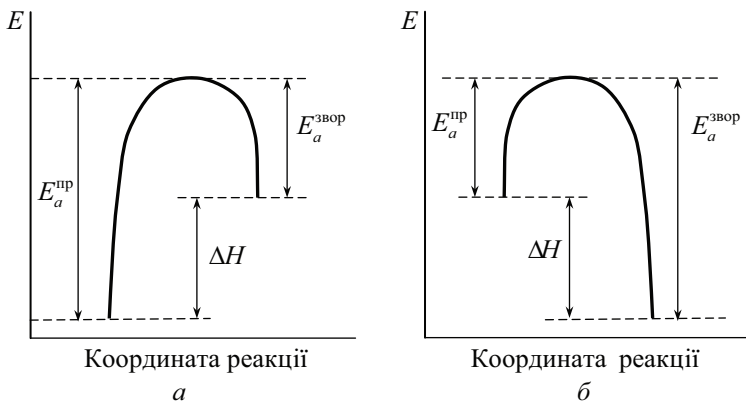


Рис. 2. Взаємозв'язок між енергією активації прямої і зворотної реакції та тепловим ефектом реакції:
 а — ендотермічна реакція, б — екзотермічна реакція

Якщо реакція ендотермічна і $\Delta H < 0$, то $E_a^{\text{пр}} > E_a^{\text{звор}}$ і енергія активації прямої реакції більше зворотної (рис. 2а). Якщо реакція екзотермічна, то $E_a^{\text{пр}} < E_a^{\text{звор}}$, тобто енергія активації прямої реакції менша, ніж зворотної (рис. 2б).

Зв'язок між константою швидкості реакції та енергією активації

Ізотермічну роботу переведення молекул з неактивного стану в активний можна виразити рівнянням:

$$-W = RT \ln \frac{N}{N_0}, \quad (18)$$

де N — число активних молекул, N_0 — загальне число молекул у реагуючій суміші.

Однак робота, яку необхідно затратити на активацію молекул, — це і є енергія активації. Тому можна записати:

$$-E_a = RT \ln \frac{N}{N_0} \quad (19)$$

або
$$-\frac{E_a}{RT} = \ln \frac{N}{N_0}. \quad (20)$$

Потенціюючи це рівняння, одержуємо:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (21)$$

де $\frac{N}{N_0}$ — доля активних молекул.

Якщо Z_0 — загальне число зіткнень, то число активних зіткнень можна виразити:

$$Z = Z_0 \frac{N}{N_0}, \quad (22)$$

отже:

$$Z = Z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (23)$$

Виходячи з того, що:

– швидкість реакції буде визначатися числом активних зіткнень, то $v = Z$;

– константа швидкості реакції має фізичний смисл швидкості реакції при концентраціях рівних одиниці, то можна записати рівняння, що зв'язує константу швидкості й енергію активації:

$$k = Z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (24)$$

Після того, як ми встановили фізичний смисл енергії активації, доречно буде з'ясувати, які бувають *способи активації*:

- нагрівання;
- дія електромагнітного випромінювання (лазер);
- проведення реакції у вибуховій хвилі;
- дія електричного розряду;
- дія частинок високої енергії (α -частинки, нейтрони та ін.).

Для вирішення цілого ряду практичних завдань необхідно вміти визначати енергію активації.

Основні способи визначення енергії активації

Всі способи розрахунку енергії активації ґрунтуються на експериментальному вивченні залежності константи швидкості від температури:

1. Аналітичний метод

Полягає в тому, що експериментально отримані значення констант k_1 і k_2 при температурах T_1 і T_2 підставляють у відоме вам рівняння Арреніуса (16) і розв'язують його відносно E_a :

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}.$$

2. Графічний метод

Заснований також на використанні рівняння Арреніуса в лінійній формі (12). Для побудови графіка $\ln k = f(1/T)$ необхідно визначити ряд констант швидкостей при різних температурах. Побудувавши графік у координатах $\ln k - 1/T$ (рис. 1), знаходимо за тангенсом кута нахилу $E_a = -Rt\alpha$.

Отже, ми познайомилися із двома основними положеннями теорії активних зіткнень. Однак для об'єктивної оцінки всього різноманіття хімічних процесів цього явно недостатньо. Тому було сформульоване третє положення теорії Арреніуса: *для того, щоб зіткнення активних частинок привело до взаємодії, вони повинні зіштовхнутися своїми реакційними центрами.*

Експериментальні дані свідчать, що константа швидкості, знайдена дослідним шляхом, значно менша, ніж розрахована із рівняння (24). Для того, щоб розрахункові дані відповідали дійсності, вводиться поправочний коефіцієнт і рівняння (24) набуває такого вигляду:

$$k = PZ_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (25)$$

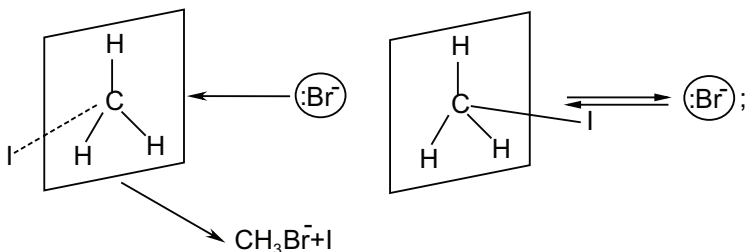
де P — стеричний фактор.

Значення P може змінюватися в межах від 1 до 10^{-9} ($1 > P > 10^{-9}$).

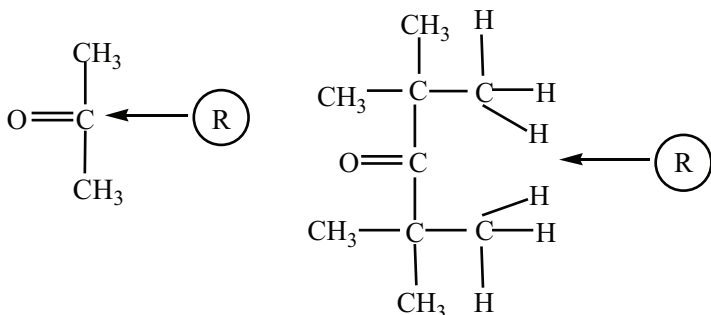
Фізичний смисл стеричного фактора полягає в тому, що для здійснення акту хімічної взаємодії частинок, що зіштовхуються, вони повинні мати необхідну просторову орієнтацію. По суті це і є *третє положення* теорії ефективних зіткнень.

Якщо розглядати більш детально фізичний смисл стеричного фактора, то його вважають за *поправку, яка урахує зменшення константи швидкості реакції внаслідок:*

- зіткнення активних частинок нерекційними центрами



- стеричної недоступності реакційних центрів



Наближення реагенту до карбонільної групи ацетону можливе, тому що реакційний центр відкритий.

Зовсім інша справа з дитретбутилкетонем, у якого реакційний центр (C=O-група) екранований метильними групами. У такому випадку молекули реагуючих речовин, хоча й мають необхідну енергію активації, при зіткненні не взаємодіють;

- короткочасності зіткнення, у результаті яких не встигає відбутися перерозподіл енергії між частинками і взаємодія не відбувається.

Здавалося б, *теорія активних зіткнень* ураховує багато факторів взаємодії реагентів, однак вона недосконала й має певні *недоліки*:

– не дозволяє розрахувати передекспоненціальний множник (PZ_0) і стеричний фактор (P). Ці величини можуть бути знайдені тільки експериментально, якщо будуть відомі константи швидкості при декількох температурах. Обчисливши енергію активації, можна за значенням константи швидкості розрахувати p ;

– елементарний акт хімічної взаємодії вважається миттєвим, хоча в дійсності він продовжується деякий проміжок часу, адже валентні сили починають проявлятися ще до моменту зіткнення молекул і продовжують діяти якийсь час після нього.

Ці недоліки враховуються кількісною теорією, яку запропонували Г. Ейрінг та М. Полянї (1935).

2.2. Теорія абсолютних швидкостей реакцій (теорія перехідного стану)

Оскільки деякі положення теорії вимагають викладень із залученням елементів математичного апарату статистичної термодинаміки, ми обмежимося формулюванням основних ідей.

Теорія перехідного стану або теорія активованого комплексу заснована на тому, що елементарний акт взаємодії молекул складається з поступової перебудови хімічних зв'язків, при якій початкова конфігурація атомів у вихідних молекулах переходить у кінцеву у продуктів реакції при безперервній зміні міжатомних відстаней.

Розглянемо механізм реакції:

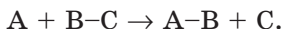
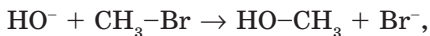


Тобто, проміжним станом будь-якого елементарного акту хімічного перетворення є утворення *активованого комплексу* (ABC^*). При цьому він розглядається не як просте угруповання атомів, а як *проміжний продукт*, що існує протягом дуже короткого проміжку часу (10^{-12} – 10^{-13} сек)

і характеризується не тільки необхідним запасом енергії, але й певною конфігурацією.

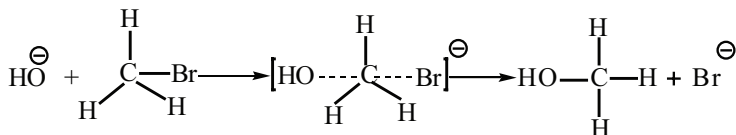
ABC* ще називають *перехідним станом*.

Проілюструємо поняття активованого комплексу конкретним прикладом. Розглянемо класичну реакцію SN² заміщення (лужний гідроліз бромистого метилу):



Реакція відбувається внаслідок атаки іона гідроксилу OH⁻ на атом вуглецю з боку, протилежного бромові. Зустріч молекули CH₃Br з іонами OH⁻ призводить до утворення активованого комплексу A-B-C, що являє собою *проміжний продукт, створення якого вимагає витрати енергії*. В активованому комплексі зв'язок $\text{HO}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Br}$ починає утворюватися при наближенні іона гідроксилу до вуглецю. Одночасно відбувається видалення атома Br і ослаблення зв'язку C-Br, що ще не розірваний.

Механізм реакції можна зобразити в такий спосіб:



Якщо енергія активації досягнута, то зіткнення ефективне, бром відділяється з електронами зв'язку, утворюючи Br⁻, гідроксил з'єднується з вуглецем, даючи метиловий спирт. Відповідно до теорії перехідного стану між реагентами й активованим комплексом встановлюється рівновага. Потім активований комплекс руйнується, причому швидкість його руйнування винятково велика, тому що зв'язки в активованому комплексі дуже нестійкі. Швидкість утворення продуктів реакції пропорційна концентрації активованих комплексів, що руйнуються в одиницю часу. Відповідно

до теорії перехідного стану константу швидкості утворення активованого комплексу можна розрахувати за рівнянням:

$$k = \frac{RT}{N_a h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (26)$$

де N_A — число Авогадро, h — стала Планка ($6,6262 \times 10^{-34}$ Дж·с), ΔS^\ddagger — ентропія активації (тобто зміна ентропії при утворенні 1 моль активованих комплексів у стандартних умовах), E_a — енергія активації.

Так за допомогою запропонованої теорії можна пояснити велику швидкість багатьох мономолекулярних реакцій, у яких ентропія активації позитивна, що обумовлене меншою упорядкованістю активованого комплексу порівняно з молекулою вихідної речовини. Тобто, якщо процес активації характеризується великим позитивним значенням ΔS^\ddagger , то може перебігати з більшою, не дивлячись на високу енергію активації.

Порівнюючи рівняння (26) та (25), одержуємо вираз для стеричного фактора:

$$PZ_0 = \frac{RT}{Nh} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}. \quad (27)$$

Теорія перехідного стану дозволяє обчислити передекспоненціальний множник, якщо відома конфігурація реагуючих молекул. Однак у більшості випадків будова активованого комплексу і його властивості невідомі, що ускладнює й обмежує розрахунки.

Тема лекції № 4:

ЛАНЦЮГОВІ РЕАКЦІЇ. ФОТОХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ. ГЕТЕРОГЕННІ РЕАКЦІЇ

П л а н л е к ц і ї:

1. Ланцюгові реакції.
2. Фотохімічні реакції.
3. Гетерогенні реакції.

Л і т е р а т у р а:

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 196–199; С. 208–211.
2. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — С. 226–234.
3. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 270–279.

Додаткова:

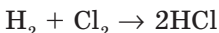
1. Товбин М.В. Физическая химия / М.В. Товбин. — Киев : Вища шк., 1978. — С. 323–330; С. 346–359.
2. Киреев В.А. Краткий курс физической химии / В.А. Киреев. — М. : Химия, 1978. — С. 465–469; С. 476–480.
3. Лебідь В.І. Фізична хімія / В.І. Лебідь. — Х. : Гімназія, 2008. — 480 с.

1. Ланцюгові реакції

Ланцюгові реакції — це процеси, у яких перетворення вихідних речовин у продукти реакції здійснюється шляхом регулярного чергування декількох елементарних реакцій за участю активних частинок (радикалів, атомів або іонів).

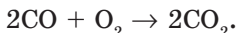
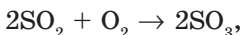
Розглянемо найбільш характерні особливості цього типу реакцій.

По-перше, вони надзвичайно чутливі навіть до малих кількостей каталізаторів, наприклад реакція



різко прискорюється, якщо в реакційну суміш внести навіть дуже невеликі кількості металічного натрію.

Різко зростає швидкість окиснення SO_2 і CO киснем у присутності NO_2 :



По-друге, такі реакції дуже чутливі до зовнішніх умов (температури, світла, опромінення та ін.). Так, у відсутності світла, суміш H_2 і Cl_2 практично не взаємодіє. Однак, якщо реакційну суміш нагріти або виставити на сонячне світло, реакція відбувається з вибухом.

З іншого боку, сліди деяких сполук можуть значно сповільнити реакцію.

По-третє, названі реакції швидко перериваються у вузьких трубках, що не відповідає дії стінок реакційної посудини, які, як правило, або каталізують процеси, або не діють взагалі.

По-четверте, температурна залежність швидкості цього типу реакції не узгоджується з рівнянням Арреніуса.

По-п'яте, для них характерні так звані критичні явища, тобто різка зміна швидкості процесу з досягненням певної маси або величини зовнішнього фактора (T , p та ін.).

Перш ніж перейти до розгляду теорії ланцюгових реакцій, хотілося б підкреслити велику практичну й теоретичну важливість досліджень, проведених школою М.М. Семенова (лауреат Нобелівської премії з хімії 1956 року). Відкривши

завісу над механізмом ланцюгових реакцій, вони дали можливість керувати важливими технологічними процесами, а саме:

- згорянням пального у двигунах внутрішнього згоряння;
- одержанням енергії на атомних електростанціях;
- крекінгом нафтопродуктів;
- одержанням полімерних матеріалів тощо.

Основні елементи механізму ланцюгових реакцій

Будь-яка ланцюгова реакція включає три основні стадії: зародження, розвиток й обрив ланцюга.

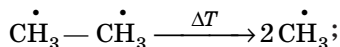
1. Зародження (ініціювання) — це первинна реакція утворення валентноненасичених активних частинок — атомів або радикалів, які відрізняються високою хімічною активністю.

Радикали можуть бути як органічної, так і неорганічної природи, але й ті, й інші є валентноненасиченими, тобто мають неспарений електрон. Позначають їх у такий спосіб:

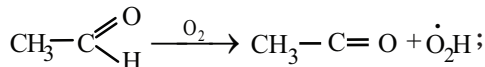


Вільні радикали виникають:

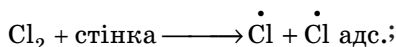
– при термічному розкладанні молекул. Так, термічний крекінг починається з розпаду на два радикали за схемою:



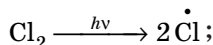
– при хімічній взаємодії (ланцюгова реакція окиснювання оцтового альдегіду починається з утворення вільних радикалів у реакції з киснем):



– при ударі молекули об стінку реактора:



– при поглинанні світла:

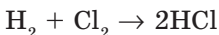


– під дією іонізуючого випромінювання;

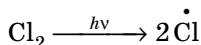
– при додаванні речовин-ініціаторів, які легко утворюють вільні радикали (наприклад: $R-O-O-R$ — перекиси, $R-N\equiv N$ — азосполуки).

2. Продовження або розвиток ланцюга — це періодичне повторення групи реакцій. Ланцюгом називається послідовність елементарних стадій, які перебігають одна за одною.

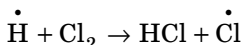
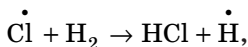
Наприклад, у реакції:



після утворення радикалів



відбувається розвиток ланцюга:



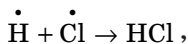
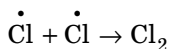
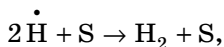
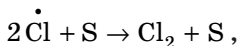
і далі ланцюг повторюється:



Природно, що довжина ланцюга сильно залежить від умов проведення реакції.

3. *Обрив ланцюга* — це акт, унаслідок якого зникають активні частинки, що призводить до припинення реакції.

Обрив відбувається при рекомбінації (з'єднанні) атомів або радикалів у неактивні молекули за схемою:



де S — ділянка поверхні реактора або інертна речовина. Звідси стає зрозумілим вплив на швидкість ланцюгових реакцій

форми реактора, а також присутності сторонніх речовин (навіть порохин).

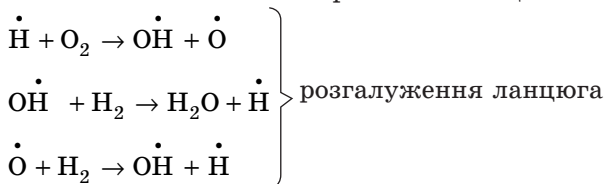
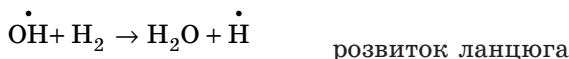
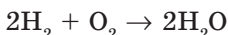
Однією з найважливіших характеристик ланцюгових реакцій є довжина ланцюга (тобто число молекул вихідної речовини, що прореагували у результаті одного акту зародження ланцюга).

Відповідно до характеру ланцюга всі ланцюгові реакції поділяють:

– на нерозгалужені — де кожна активна частинка призводить до утворення однієї нової активної частинки. Наведена вище реакція синтезу HCl є нерозгалуженою, бо атом хлору дає тільки одну активну частинку — атом водню;

– розгалужені — де кожна активна частинка дає дві або більше активних частинок. У цьому випадку число активних частинок збільшується в геометричній прогресії, а реакції супроводжуються горінням і вибухом.

Процес утворення води розгалужений:



M позначає інертну частинку, зіткнення з якою двох активних атомів водню призводить до утворення молекули водню й обриву ланцюга.

2. Фотохімічні реакції

Фотохімічними називають реакції, що ініціюються електромагнітним випроміненням (видиме світло, УФ- та ІЧ-

випромінення з довжиною хвиль від 100 до 1000 нм). Закономірності перебігу фотохімічних процесів вивчає *фотохімія*.

Слід зазначити, що фотохімічні реакції відіграють винятково важливу роль у природі. Досить згадати лише про основний біопроцес, що призводить до накопичення органічних речовин на земній кулі — процес фотосинтезу рослин.

До практично важливих фотохімічних процесів належать також реакції розкладання галогенідів срібла, що застосовуються у фотографії.

В основі будь-якої фотохімічної реакції лежить поглинання молекулами квантів світла $h\nu$, де $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — стала Планка, ν — частота світлової електромагнітної хвилі.

У зв'язку із цим доречно розглянути, які процеси можуть перебігати в реакційній системі в момент поглинання кванта світла, тобто в момент первинного фотохімічного процесу:

а) світлова енергія може бути перетворена в теплоту, у результаті чого температура системи підвищується;

б) світлова енергія може викликати розпад молекул на атоми або радикали, які ініціюють подальші хімічні перетворення;

в) одержавши додаткову енергію, молекули можуть збуджуватися, що призводить або до флуоресценції (здатність випромінювати світло після припинення опромінення), або до активізації (підвищення енерговміщення);

г) поглинання світлової енергії може призвести до переходу електронів на більш високі енергетичні рівні, аж до втрати атомом електрона, у результаті чого він іонізується.

У результаті первинного фотохімічного процесу частинки, що поглинули квант електромагнітної енергії, здатні до подальших хімічних перетворень, що не вимагають додаткового електромагнітного випромінення. Такі процеси називають вторинними фотохімічними процесами.

Розглянемо основні закони фотохімії.

1. У 1817 р. І.Ф. Гротгус у Росії, а в 1939 р. Драйпер у США незалежно один від одного сформулювали закон:

*хімічно активні лише ті промені,
які поглинаються реакційною сумішшю.*

Слід звернути увагу на такий факт: зворотне твердження, що промені, поглинуті реакційною сумішшю, є хімічно активними, не завжди справедливе, тому що не всі промені, які поглинаються, викликають фотохімічну реакцію, тобто вторинний фотоэффект.

2. У 1874 році, узагальнюючи результати експериментів, К.А. Тімірязев довів, що кількість хімічно зміненої речовини, тобто кількість продуктів фотохімічної реакції прямо пропорційна кількості поглиненої світлової енергії.

3. Однак найбільш важливим законом, що дозволив розібратися в механізмі фотохімічних реакцій, є закон фотохімічної еквівалентності Штарка–Ейнштейна (1912):

кожна частинка (молекула або атом), що бере участь у первинному фотохімічному процесі, поглинає тільки один квант світла.

Зі сказаного очевидно, що число частинок (N), які беруть участь у первинному фотохімічному процесі, дорівнює відношенню кількості поглиненої енергії до величини кванта:

$$N = \frac{E}{hv}; \quad E = Nhv; \quad v = \frac{c}{\lambda}$$

$$i \quad E = \frac{Nhc}{\lambda}, \quad (1)$$

де v — частота, c — швидкість світла, λ — довжина хвилі, E — кількість поглиненої світлової енергії, hv — енергія одного кванта світла.

Цей закон є по суті вираженням закону збереження енергії стосовно фотохімічних реакцій.

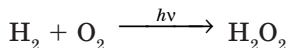
Із рівняння (1) випливає, що кількість енергії, що поглинається молекулою, залежить від довжини хвилі. Більші енергії та хімічна активність мають коливання з меншою довжиною хвилі. У видимому світлі найбільш активними є фіолетові промені з $\lambda = 400$ нм; для них $E = 297$ кДж·моль⁻¹. Найменш активна червона частина спектра, де $\lambda = 750$ нм, для неї $E = 159$ кДж·моль⁻¹.

Для характеристики фотохімічних реакцій введено поняття *квантового виходу* (γ), який дорівнює *відношенню дійсного числа молекул, що прореагували, до числа поглинутих квантів (або до числа частинок, що брали участь у первинному фотохімічному процесі)*:

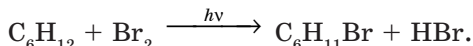
$$\gamma = \frac{n}{N}, \quad N = \frac{E}{h\nu}, \quad \gamma = \frac{n}{E/h\nu}.$$

Величина квантового виходу варіює в широкому інтервалі від 10^{-3} до 10^6 .

Відповідно до закону фотохімічної еквівалентності повинна дотримуватися рівність $\gamma = 1$. І дійсно, деякі реакції підпорядковуються цій закономірності. Наприклад, утворення пероксиду водню:



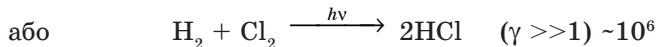
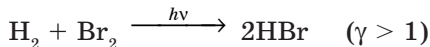
або утворення бромциклогексану:



Однак поряд із цим зустрічаються реакції, у яких:

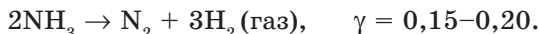
$$1 < \gamma < 10^6.$$

Якщо $\gamma > 1$ або $\gamma \gg 1$, то такі реакції зазвичай перебігають за ланцюговим механізмом, тобто поглинання кванта світла приводить до утворення валентноненасичених частинок, які й викликають бурхливу реакцію, для яких подальше опромінення не обов'язкове. Наприклад:



Відхилення убік $\gamma < 1$ спостерігається тоді, коли, кванти світла, що поглинаються, витрачаються на інші побічні явища (поглинання молекулами розчинника, рекомбінації радикалів та ін.).

Наприклад:



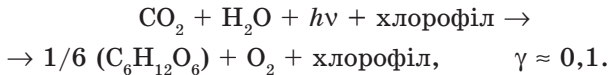
У вас може виникнути природне запитання: у якому середовищі відбуваються фотохімічні реакції?

Вони можуть перебігати в розчинах, газах і твердих речовинах. Багато з них відбувається у живих тканинах і виконує важливу біохімічну роль.

Так, з курсу фізіології ви пам'ятаєте, що вітамін D, що сприяє нормальному метаболізму кальцію, утворюється під дією світла. Тому для профілактики й лікування такого захворювання, як рахіт необхідно пацієнта піддавати УФ-опроміненню.

До фотохімічних процесів відноситься й реакція фотосинтезу вуглеводів із CO_2 і H_2O , що відбувається в рослинах за рахунок енергії сонця, і яка була детально вивчена російським вченим К.А. Тімірязевим.

Механізм цієї реакції остаточно не встановлений, однак схематично його можна представити так:



Однак, крім біологічного значення, ця реакція заслуговує на те, щоб про неї поговорити докладніше.

1. Насамперед, вона відноситься до групи фотохімічних процесів, які починаються під впливом *сенсibilізаторів*, тобто речовин, які поглинають випромінювання й передають його реагуючим речовинам, які самі по собі не здатні до поглинання світла. У реакції фотосинтезу таким сенсibilізатором є хлорофіл.

2. Крім відзначеного, ця реакція має велике світоглядне значення, а саме її вивчення дозволило підтвердити, що для процесів, які відбуваються у живих організмах, залишається справедливим закон збереження енергії.

3. Гетерогенні реакції

Усі розглянуті раніше закономірності і одержані кінетичні рівняння можуть бути успішно застосовані до гомогенних реакцій в газах і розчинах.

А чи будуть вони справедливими для гетерогенних процесів?

У кожному гетерогенному процесі взаємодія відбувається на межі поділу двох фаз або в безпосередній близькості від неї.

Прикладами можуть бути процеси розчинення, кристалізації, випаровування, конденсації, хімічні реакції на межі двох фаз, електрохімічні процеси на межі електрод–розчин електроліту та гетерогенний катализ. Усі гетерогенні процеси перебігають у декілька стадій. Першою стадією є перенесення реагуючих речовин з глибини фази до межі поділу, на якій відбувається друга стадія — хімічна реакція. Третя стадія полягає у відведенні продуктів, що утворилися, із зони реакції. Перша і третя стадії здійснюються шляхом дифузії.

Якщо швидкість дифузії відрізняється від швидкості хімічної реакції, то сумарна швидкість гетерогенного процесу визначається повільною стадією. Залежно від того, яка стадія — хімічна взаємодія або дифузія — є лімітуючою, розрізняють гетерогенні реакції, що проходять у кінетичній або дифузійній області.

Припустимо, що відбувається гетерогенна реакція першого порядку. Для простоти вважатимемо, що перенесення реагуючих речовин з глибини фази до межі поділу і відведення продуктів реакції здійснюється достатньо швидко. Тоді швидкість реакції (v_p):

$$v_p = kc, \quad (1)$$

де c — концентрація вихідної речовини в зоні реакції. Лімітуючою стадією є хімічна взаємодія, отже гетерогенний процес перебігає в кінетичній області.

У гетерогенному процесі може бути досягнутий стаціонарний стан. Він характеризується тим, що кількість речовини, яка підводиться в результаті дифузії до поверхні розділу за певний проміжок часу, дорівнює кількості тієї ж речовини, яка встигає за цей час прореагувати, тобто

$$v_p = v_d, \quad (2)$$

де v_d — швидкість дифузії.

Рівняння швидкості дифузії або перенесення реагуючих речовин з глибини фази до межі поділу, на якій протікає реакція, на підставі законів Фіка має вигляд:

$$v_d = \beta (c_0 - c), \quad (3)$$

де c_0 — концентрація в глибині фази, β — коефіцієнт масопередачі. Підставляючи в рівняння $v_p = v_d$ значення v_p і v_d , одержимо:

$$kc = \beta (c_0 - c). \quad (4)$$

Виразивши з цього рівняння c і підставивши його в рівняння v_p , знаходимо:

$$v_p = \frac{k\beta c_0}{k + \beta} \quad (5)$$

або

$$v_p = \frac{k\beta c_0}{c + \beta}, \quad (6)$$

де v — швидкість всього гетерогенного процесу, включаючи і швидкість реакції, і швидкість дифузії.

У двох граничних випадках, коли $k \gg \beta$ і $\beta \gg k$, рівняння приймає відповідно такий вигляд:

$$v_p = \beta c_0 \quad (7)$$

та

$$v_p = kc_0. \quad (8)$$

Таким чином, якщо швидкість гетерогенного процесу визначається коефіцієнтом масопередачі (дифузії), то процес відбувається в дифузійній області, якщо ж величиною константи швидкості хімічної реакції — в кінетичній області. Якщо v_p і v_d близькі між собою, то швидкість сумарного гетерогенного процесу залежить від швидкості обох стадій. В цьому випадку процес йде в перехідній області і при зміні умов може переходити в кінетичну або дифузійну область.

Швидкість гетерогенних реакцій можна значно збільшити:

– по-перше, за рахунок інтенсивного перемішування, яке зменшує роль дифузійних процесів;

- по-друге, за рахунок збільшення поверхневої межі поділу;
- по-третє, за рахунок оновлення складу фаз.

Великий вплив на характер гетерогенного процесу чинять тиск реагуючих речовин, швидкість потоків, наявність каталізатора, температура.

*Приклади гетерогенних реакцій,
що мають значення для фармації*

Дослідження гетерогенних реакцій має величезне практичне значення. Випалення вапняків і доломіту, відновлення металів з оксидів і сульфідів, згоряння палива, виробництво цементів, вогнеупорів і кераміки, процеси сушки, упарювання, перегонки, розчинення, кристалізації — це далеко не повний перелік технологічних процесів, у яких використовуються гетерогенні реакції.

У численних синтезах лікарських препаратів і їх напівпродуктів дуже часто доводиться проводити реакцію на межі поділу фаз. Наприклад, у процесі одержання широко вживаних препаратів, таких як діакарб, бутамід, левоміцетин, піразидол, хлофосфол, дийодбензоцеф, на деяких стадіях синтезу рідку реакційну суміш обробляють газоподібними NH_3 , Cl_2 , Br_2 , I_2 .

Особливо велику роль відіграє вивчення гетерогенних каталітичних процесів, що відбуваються на поверхні поділу фаз (див. також лекцію №5).

У фармацевтичній промисловості синтез деяких препаратів проводять у присутності каталізаторів (Ni, Pd, Fe, Cu, Cr, Pt). При синтезі піроксану $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CN})_2$ гідрування проміжно-



го продукту проводять при 20–30 °С і тиску 5 атм у присутності нікелевого каталізатора. При отриманні метамізилу також використовують нікелевий каталізатор ($t = 20\text{--}70$ °С, $p = 5$ атм), а при виробництві темехіну гідрування проміжного продукту проводять в автоклаві з перемішуванням при тиску водню 15 атм і кімнатній температурі у присутності палладію, нанесеного на карбонат кальцію.

Тема лекції № 5:

КАТАЛІЗ

П л а н л е к ц і ї :

1. Каталіз. Основні поняття та визначення.
2. Гомогенний каталіз.
 - 2.1. Кисотно-основний каталіз.
3. Гетерогенний каталіз. Основи теорій гетерогенного каталізу.
4. Ферментативний каталіз.

Л і т е р а т у р а :

Основна:

1. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х. : Прапор, 1999. — С. 211–218.
2. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — К. : Вища шк., 1983. — С. 234–248.
3. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — С. 279–301.
4. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Х. : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — 200 с.

Додаткова:

1. Панченков Г.М. Химическая кинетика и катализ : учеб. пособие для вузов / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. — 3-е изд. испр. и доп. — М. : Химия, 1985. — 592 с.
2. Соколовский Д.В. Введение в теорию гетерогенного катализа : учеб. пособие для студ. хим. спец. вузов / Д.В. Соколовский, В.А. Друзь. — 2-е изд. перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 1981. — 214 с.
3. Горшков В.И. Физическая химия : учебник / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1986. — 264 с.

4. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; под ред. А.Г. Стромберга. — 4-е изд. — М. : Высш. шк., 2001. — 527 с.

5. Болдырев А.И. Физическая химия : учеб. для сельскохозяйственных вузов / А.И. Болдырев. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 1983. — 408 с.

1. Каталіз. Основні поняття та визначення

Каталізом називається явище зміни швидкості реакції або її збудження, що відбувається під дією речовин, названих *каталізаторами*, які беруть участь в процесі, а самі після закінчення реакції залишаються хімічно незміненими.

Перші поняття про каталізатори були дані Берцеліусом в 1835 році. Проте він не зміг дати пояснення каталітичної дії речовин, пов'язуючи цю дію з появою якоїсь «таємничої сили».

Коновалов (1884) вперше дав правильне визначення поняття «каталізатора», підкресливши, що каталізатор не впливає на рівновагу в системі, оскільки змінює швидкість як прямої, так і зворотної реакції в однакове число разів.

Менделєєв (1886) дав правильне пояснення механізму гетерогенного каталізу, пов'язуючи його з адсорбцією реагуючих речовин на поверхні каталізатора.

Велику роль для розвитку теорії каталізу та застосування різних каталізаторів відіграли роботи Зелінського, Фаворського, Лебедева, Шилова, Кучерова, Зайцева, Кобозева, Баландіна та інших вчених.

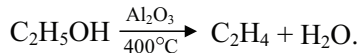
Каталіз є могутнім засобом дії на хімічні процеси. Він дає можливість інтенсифікувати виробництво, використовувати дешевші вихідні матеріали, одержувати нові речовини з необхідним поєднанням властивостей. Каталіз відіграє важливу роль для технічного прогресу хіміко-фармацевтичного виробництва. Досить сказати, що без застосування каталізаторів неможливі такі процеси, як виробництво азотної і сірчаної кислот, аміаку, неможливі реакції гідрогенізації, дегідрогенізації, крекінгу, багато реакцій полімеризації, неможливе виробництво твердих жирів, пального, синтетичного каучуку та ін.

Як відомо, вплив каталізаторів може бути досить суттєвим і в їх присутності швидкості реакцій можуть змінюватися в мільйони разів. Каталіз прийнято називати позитивним, якщо каталізатор збільшує швидкість реакції, і негативним, якщо каталізатор її зменшує.

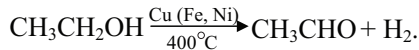
Реакції, які каталітично прискорюються продуктами цієї ж реакції, називаються *автокаталітичними*. Швидкість таких реакцій зростає в часі. Прикладом автокаталізу може служити реакція окиснення оксалатної кислоти або пероксиду водню перманганатом калію, яка каталізується іонами Mn^{2+} , що виділяються в процесі реакції. Спочатку ця реакція йде дуже повільно. Але по мірі накопичення іонів Mn^{2+} , які є каталізатором даної реакції, швидкість її все зростає. Автокаталітичними є також реакції гідролізу складних ефірів, швидкість яких зростає внаслідок утворення в процесі гідролізу іонів H^+ , які каталізують цей процес.

Для каталізаторів характерна *вибірковість*, або *специфічність дії*, яка полягає в тому, що у багатьох випадках каталізатори вибірково збільшують швидкість тільки однієї з будь-яких реакцій, можливих для тих же початкових речовин.

Так, наприклад, пара етилового спирту у присутності оксиду алюмінію (або оксиду вольфраму) при $t = 350-400\text{ }^\circ\text{C}$ розкладається з утворенням етилену і води:



При цій же температурі, але у присутності мідного, залізного або нікелевого каталізатора утворюються інші продукти, а саме — оцтовий альдегід і водень:



Особливу специфічність і вибірковість дії мають ферменти — біологічні каталізатори, але детальніше ми їх дію розглянемо в підрозділі 4 «Ферментативний каталіз».

У багатьох випадках каталізатор стає особливо активним, якщо він складається з суміші декількох речовин. Такі каталізатори називаються *змішаними*. Наприклад, при отриманні азотної кислоти окисненням аміаку використовується

каталізатор, що складається з платини і родію. Синтез аміаку здійснюється за допомогою змішаного каталізатора, що складається із заліза і молібдену, а при окисненні метанолу у формальдегід використовується суміш срібла і міді.

Часто активність каталізатора зростає у декілька разів при додаванні до нього малих кількостей іншої речовини, яка називається *промотором*. Наприклад, при синтезі метану із С і Н₂ каталізатором служить Ні. При додаванні до нього 0,5 % церію каталітична дія зростає в 10 разів. Розкладання пероксиду водню відбувається у присутності гідроксиду міді, промотором служить гідроксид заліза, причому швидкість реакції зростає у 10 разів. Механізм дії промоторів остаточно не з'ясований. При виготовленні такого каталізатора необхідно, щоб частинки промотору були вкраплені в кристалічну решітку каталізатора, тоді він проявлятиме вищу каталітичну активність.

Активність багатьох каталізаторів можна також збільшити, якщо нанести їх на інертну основу, яка називається *носієм каталізатора*. Вона не проявляє каталітичної дії, а тільки збільшує поверхню каталізатора, отже і загальне число його активних центрів, що приводить до прискорення реакції. Як носій найчастіше використовують речовини з пористою структурою, такі як азбест, цеоліти, пемзу, силікагель, гіпс, глини, вугілля, бентоніти та інші речовини.

Іноді додавання невеликих кількостей деяких речовин не підсилює, а навпаки, значно зменшує активність каталізатора. Такі речовини називають *каталітичними отрутами*. Наприклад, у виробництві сірчаної кислоти Н₂SO₄ контактним методом присутність невеликих кількостей миш'яку дуже сильно знижує каталітичну активність платини, оскільки на її поверхні утворюється арсеніт платини. Залізний каталізатор, що використовується в синтезі аміаку, діє менш ефективно у присутності 0,01 % сірки і повністю втрачає свою активність у присутності 0,1 % сірки.

Каталітичні отрути так само, як і каталізатори, мають специфічність дії. Тобто одна і та сама речовина може бути отрутою для одного каталізатора і не проявляти ніякої дії по відношенню до іншого каталізатора.

Отруєння каталізаторів можуть бути оборотними, якщо після отруєння отрутою активність каталізатора можна відновити, і необоротними, якщо її відновити неможливо. Приклад оборотного отруєння — дія O_2 на залізний каталізатор в процесі розкладання аміаку. Отруєння ванадієвого каталізатора сурмою у процесі контактного окиснення SO_2 до SO_3 є прикладом необоротного отруєння каталізатора.

Механізм отруєння каталізатора в одних випадках пов'язують з адсорбцією отрути на активних центрах каталізатора, в інших випадках причина отруєння може полягати в утворенні хімічних сполук між отрутою і каталізатором.

Зменшення активності каталізатора може бути викликане не тільки отрутами, але й старінням самого каталізатора. Старіння каталізатора обумовлюється або процесами перекристалізації в його поверхневому шарі, або відкладенням на поверхні каталізатора продуктів побічних реакцій, або зміною структури чи хімічного складу носія.

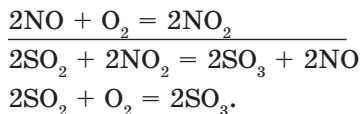
Розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз.

2. Гомогенний каталіз

Це тип каталізу, коли каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в одній фазі. Гомогенні каталітичні реакції можуть перебігати як у газовій фазі, так і в розчині. Добре відомим прикладом гомогенних газових каталітичних реакцій може бути окиснення діоксиду сірки за допомогою оксидів азоту, які застосовуються як каталізатор у камерному і баштовому методах виробництва сірчаної кислоти. Реакція окиснення SO_2 киснем йде дуже повільно:

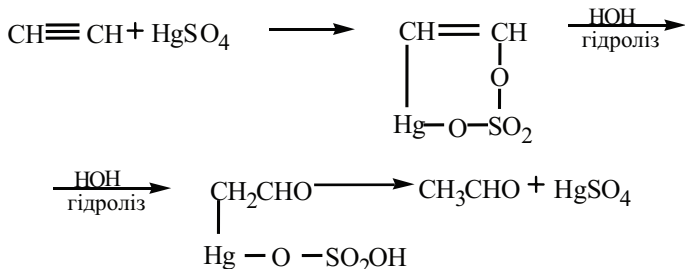


Прискорюючи дію оксиду азоту можна представити за схемою:



Таким чином, каталізатор поперемінно окиснюється киснем і діоксидом сірки.

Важливою гомогенно-каталітичною промисловою реакцією, що відбувається в розчині, є одержання ацетальдегіду з ацетилену (реакція Кучерова), яка здійснюється у присутності каталізатора — сірчаною кислотою ртуті:



В усіх процесах гомогенного каталізу згідно з теорією проміжних сполук роль каталізатора зводиться до утворення нестійкої проміжної сполуки АК, внаслідок чого реакція відбувається іншим шляхом з нижчою енергією активації, що призводить до її прискорення. Це положення теорії можна пояснити енергетичною схемою (рис. 1).

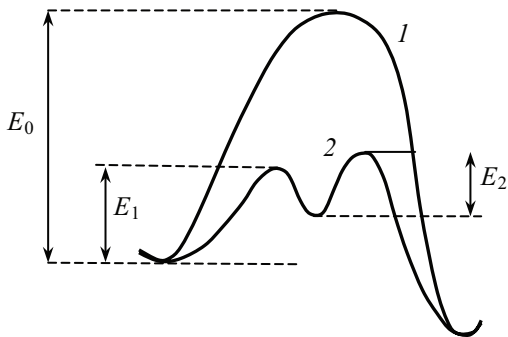
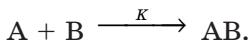


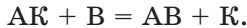
Рис. 1. Енергетична схема шляху реакції:
1 — звичайна, 2 — каталітична

Крива 1 зображує «шлях реакції» без каталізатора, коли процес має енергію активації E_0 . Крива 2 — «шлях реакції», який здійснюється каталітично і зв'язаний з подоланням двох енергетичних бар'єрів: у процесі утворення проміжної сполуки E_1 та її розкладання E_2 . Якщо E_1 і E_2 суттєво менші за E_0 , то двохстадійний процес перебігатиме швидше одностадійного.

Розглянемо реакцію в загальному вигляді:



Каталізатор утворює з однією з реагуючих речовин нестійку проміжну сполуку, яка далі взаємодіє з іншим реагентом, причому каталізатор звільняється у незмінному вигляді:



Вагомий внесок у теорію гомогенного каталізу зробили вітчизняні хіміки Шпитальський, Кобозев. Основні положення теорії гомогенного каталізу за Шпитальським полягають у наступному:

1. Каталізатор — це речовина, яка переводить реагент в реакційно здатний стан, що є нестійким комплексом або проміжною сполукою.

2. Утворення проміжної сполуки є оборотним і відносно швидким процесом.

3. Комплекс розпадається відносно поволі, при цьому утворюються продукти реакції і регенерується каталізатор.

4. Загальна швидкість процесу пропорційна концентрації активного комплексу.

У багатьох випадках присутність проміжних сполук може бути встановлена тонкими методами дослідження (спектральний та ін.).

2.1. Кисотно-основний каталіз

Гомогенний каталіз у розчинах найчастіше спричиняється дією водневих і гідроксильних іонів. Такий каталіз називається *кисотно-основним*.

Каталітичну дію кислот і основ було відкрито на початку ХХ сторіччя Кірхгофом, Арреніусом і Оствальдом. Інверсія сахарози, омилення складних ефірів, гідролітичне розкладання амідів, ацеталів і багато інших реакцій у розчинах прискорюються дією іонів водню, причому з підвищенням їх концентрації приблизно пропорційно збільшується і швидкість. Деякі реакції каталізуються іонами водню як такими, інші каталізуються кислотами незалежно від того, дисоційовані вони чи ні. Існує ряд реакцій, які каталізуються як кислотами, так і основами. Прикладом реакції такого типу

є гідроліз складних ефірів (див. Лабораторний практикум). Суть кислотно-основного каталізу була відкрита Бренстедом на основі його уявлень про природу кислот і основ.

3. Гетерогенний каталіз

При гетерогенному каталізі реагуючі речовини і каталізатор знаходяться в різних фазах. Найчастіше каталізатор перебуває в твердому стані, а реагуючі речовини — в рідкому або газоподібному. В даний час гетерогенний каталіз одержав дуже широке застосування, як у промисловості, так і в лабораторній практиці. Прикладами є реакції синтезу аміаку, окиснення аміаку до азотної кислоти, реакції гідрогенізації при синтезі лікарських речовин (бітіодину, меридилу, метамізилу та ін.) і багато інших. У всіх процесах гетерогенного каталізу реакція відбувається саме на поверхні каталізатора. Отже, величина і властивості поверхні, хімічний склад поверхневого шару, структура і стан його мають істотне значення для активності каталізатора.

В основі гетерогенного каталізу лежить адсорбція (див. лекції з колоїдної хімії) реагуючих речовин каталізаторами. Проте численні дослідження показали, що між адсорбційною здатністю каталізатора і його каталітичною активністю немає пропорційності. Це пояснюється неоднорідністю поверхні каталізатора. Каталітична активність матеріалу звичайно пов'язана з адсорбцією реагуючих речовин на активних ділянках його поверхні, тобто на його активних центрах. Такими активними ділянками каталізатора є різні виступи на його поверхні, тріщини і капіляри, а також ребра й вершини кристалічної ґратки каталізатора. Тому на активність каталізатора впливають не тільки його хімічний склад, але й спосіб його приготування, від якого залежать склад, структура і стан поверхні. Чим швидше кристалізується речовина в процесі виготовлення каталізатора, тим менш упорядкованою буде його ґратка, тим більше буде на ній активних центрів. Тому приготування каталізаторів здійснюють при достатньо високій температурі, яка сприяє швидкій кристалізації. Для збільшення активності каталізатора важливо зробити

його поверхню хімічно неоднорідною. З цією метою до кристалічної ґратки каталізатора додають промотори на відповідній стадії їх виготовлення.

Вчення про гетерогенний каталіз розвивалося на основі уявлення про те, що реакція відбувається через утворення поверхневих проміжних сполук у результаті хімічної взаємодії реагуючих речовин з атомами або іонами поверхневого шару каталізатора. Поверхневі сполуки повинні бути нестійкими. При цьому зв'язки між атомами і молекулами реагентів послаблюються або навіть розриваються, що призводить до зниження енергії активації і збільшення швидкості реакції. Важливо, щоб між будовою каталізатора (формою елементарної комірки на його поверхні та її міжатомними відстанями) і будовою реагуючих речовин (формою молекули та її міжатомними відстанями) була певна відповідність.

Найбільше визнання одержали дві теорії: теорія мультиплетів академіка О.О. Баландіна і теорія активних ансамблів професора М.І. Кобозєва.

Мультиплетна теорія каталізу була створена О.О. Баландіним у 1927 році і розвинена ним пізніше.

Основні положення:

1. Адсорбційний і каталітично активний центри не є рівнозначними. Різні каталізатори, що мають однакову адсорбційну здатність, можуть проявляти різну каталітичну дію. Дуже часто хороші адсорбенти є поганими каталізаторами і навпаки.

2. Молекула реагуючої речовини адсорбується на декількох адсорбційних центрах декількома ділянками, внаслідок чого відбувається ослаблення граничних зв'язків в молекулі і підвищення її реакційної здатності.

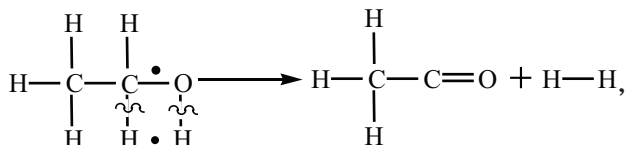
3. Каталітично активний центр є сукупністю певного числа адсорбційних центрів, розташованих в геометричній відповідності з розташуванням атомів у реагуючій молекулі. Така група атомів каталізатора, яка вступає в утворення поверхневої сполуки, називається мультиплетом.

Поверхнева сполука утворюється не завжди, а тільки в тому випадку, якщо речовина адсорбується на поверхні

певними атомами, причому ті атоми, між якими рветься зв'язок, адсорбуються різними атомами мультиплету. Ті атоми, між якими зв'язок виникає, адсорбуються однаковими атомами мультиплету.

Мультиплетна теорія ставить геометричне розташування адсорбційних центрів в мультиплеті в пряму залежність від геометричної будови молекул, що каталізуються. Цю теорію можна було б назвати теорією геометричної подібності активного центру і реагуючої молекули. Для різних реакцій число адсорбційних центрів у мультиплеті може бути 2, 3, 4, 6 тощо. Подібні активні центри були названі дублетами, триплетами, квадруплетами тощо, а в загальному випадку мультиплетами.

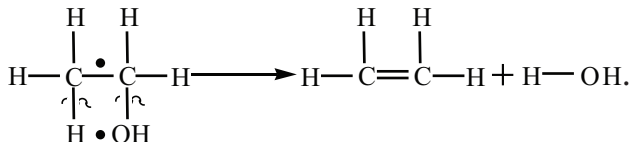
Висловлені міркування пояснюють специфіку дії каталізатора. Так, наприклад, розкладання пари етилового спирту відбувається на дублеті. Причому, якщо до одного атома дублету притягуються водневі атоми груп $-\text{CH}_2$ і OH , а до іншого — атом кисню і вуглецевий атом групи $-\text{CH}_2$, то в результаті відбувається розрив зв'язку $\text{C}-\text{H}$ і $\text{O}-\text{H}$ і виникнення зв'язку $\text{H}-\text{H}$ і $\text{C}=\text{O}$:



тобто утворюється ацетальдегід і водень.

(•) — атоми мультиплету (в даному випадку дублету).

Якщо відстані між атомами дублету будуть іншими, то можлива інша реакція. Водневий атом групи $-\text{CH}_3$ і кисень групи $-\text{OH}$ притягуються одним атомом дублету, тоді продуктами реакції будуть етилен і вода:



Для прояву каталітичної дії необхідно, щоб відстані між атомами кристалічної решітки каталізатора (r_m) перевищува-

ли відстань між атомами в реагуючій молекулі, тоді зв'язок з нею слабшає, енергія активації знижується і відбувається каталітичне прискорення реакції. У першій реакції, отже, каталізатором можуть бути метали, у яких $r_m > r_{c-H}$, $r_m > r_{o-H}$, а в другій реакції — каталізатори, у яких $r_m > r_{c-H}$, $r_m > r_{c=O}$.

Теорія Баландіна має велике практичне значення, оскільки дозволяє глибоко науково підійти до підбору каталізатора, виходячи з будови його кристалічної решітки і будови молекул реагуючих речовин.

Теорія активних ансамблів

Іншою поширеною теорією гетерогенного каталізу є теорія активних ансамблів М.І. Кобозєва (1939), яка застосовується для випадків, коли каталізатор наноситься на носій.

Згідно з цією теорією активним центром є активний ансамбль, тобто група з n атомів каталізатора, адсорбованих на поверхні носія, наприклад азбесту, який є інертною підкладкою. Активний ансамбль складається з двох–трьох атомів каталізатора. У разі сильного диспергування речовини, імовірність виникнення будь-яких ансамблів дуже мала. При високій концентрації виникають ансамблі з великого числа атомів. Отже, потрібна деяка середня (оптимальна) концентрація речовини для утворення ансамблів з двох–трьох атомів. Це явище можна проілюструвати графіком (рис. 2).

Для з'ясування механізму каталізу за методом Кобозєва вимірюють залежність питомої активності каталізатора від його концентрації на носії. Питомою активністю каталізатора називають збільшення константи швидкості реакції, віднесене до одиниці ваги каталізатора.

Разом з наведеними були розроблені й інші теорії

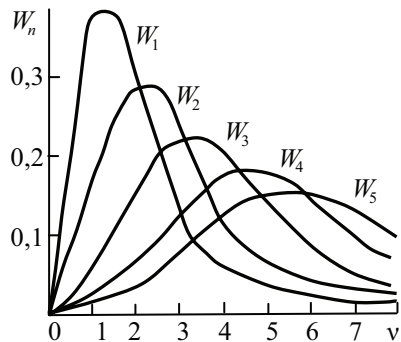


Рис. 2. Імовірність утворення n -атомного ансамблю у залежності від середнього числа атомів в області вільної міграції

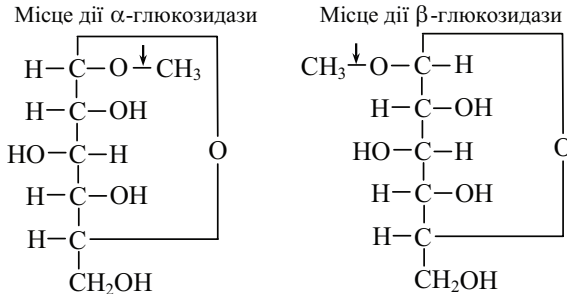
гетерогенного каталізу: електрохімічна, теорія ланцюгових реакцій тощо. Всі вони мають велике значення для розвитку наукових основ підбору каталізаторів із заданим поєднанням властивостей.

4. Ферментативний каталіз

Особливе місце займає *ферментативний каталіз*, який має велике значення для життєдіяльності організмів. *Ферменти* — це складні органічні речовини, з високою молекулярною вагою, зазвичай білки які входять до складу клітин та тканин живих організмів, і каталізують хімічні реакції, що перебігають у них. Ферменти виробляються в тваринних або рослинних організмах і мають колосальну каталітичну активність. Наприклад, 1 моль ферменту ката-лази при 0 °С розкладає за 1 с 200 тисяч молей H_2O_2 . Най-більш активні неорганічні каталізатори (наприклад платинова чернь) при 20 °С розкладають 10–80 молей H_2O_2 за 1 с на 1 моль атомів каталізатора.

Ферменти суттєво відрізняються від неорганічних ката-лізаторів тим, що при перебігу каталітичної реакції фермент поступово руйнується та втрачає свою активність. Це явище називається *інактивацією*. Дослідним шляхом було вста-новлено: чим більшу активність має фермент, тим сильніше він руйнується у процесі каталізу. Одні ферменти каталізу-ють велике число реакцій, інші ферменти — тільки одну ре-акцію, маючи високу хімічну специфічність. Так, наприклад пепсин, який міститься в шлунковому соці, розщеплює бі-лок на пептони і амінокислоти, що полегшує засвоєння його організмом. Ліпаза розкладає жири, уреаза каталізує гідро-ліз сечовини і не впливає на реакції гідролізу інших амідів.

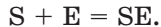
Стереохімічна специфічність полягає в тому, що фер-менти діють тільки на певні стереоізомери органічних спо-лук. Як приклад можна навести дію двох ферментів: α - та β -глюкозидази на глюкозиди. Фермент α -глюкозидаза діє тільки на α -глюкозиди, а β -глюкозидаза — на β -глюкозиди, що позначено на наступній схемі:



Причини такої специфічності ферментів до кінця ще не вивчені. Існує декілька теорій, які пояснюють механізм дії ферментів.

Механізм ферментативного каталізу

Каталітична дія ферменту (E) здійснюється шляхом утворення ним проміжної сполуки з вихідною речовиною — субстратом (S):



Фермент-субстратний комплекс SE, який утворився, розпадається, утворюючи потім продукт реакції (P) і вільний фермент:



Каталітичну активність має не вся молекула фермента, а лише певна її частина — активний центр.

Для пояснення специфічності дії фермента по відношенню до даного субстрата німецький хімік Фішер запропонував гіпотезу «замка і ключа». Згідно з цією гіпотезою молекула субстрата точно відповідає за своєю формою певній частині на молекулі фермента. Фішер вважав, що «ключ» — субстрат — точно підходить до фермента — «замка» — без порушення форми обох молекул. Але, як показали дослідження, в окремих випадках гіпотеза Фішера не пояснювала деякі факти.

Для того, щоб привести до відповідності цю теорію з дослідними даними, Кошланд децю змінив модель «ключ — замок». Згідно з його гіпотезою субстрат приєднується до активного центра, змінює його форму та забезпечує їх ідеальну

відповідність, тобто функціональні групи у активному центрі ферменту приймають специфічну просторову конфігурацію тільки у присутності субстрату.

Утворення фермент-субстратного комплексу SE може відбуватись за рахунок електрично заряджених груп як на ферменті, так і на субстраті. Такими групами можуть бути $R-C-O^-$ або $R-NH_3^+$ тощо.



Як результат подібної взаємодії в субстраті можуть відбуватись певні хімічні зміни, виникають нові функціональні групи з іншими полярними властивостями. Після реакції фермент і субстрат відштовхуються, і фермент знову готовий до взаємодії з іншою молекулою субстрату. Хімічно змінений субстрат відщеплює продукт реакції.

Нещодавно був відкритий принципово новий вид каталізу, заснований на застосуванні лазера. Підвищення температури викликає посилення коливань всіх атомів і атомних груп і при достатньому нагріванні призводить до розриву, в першу чергу, дуже слабких зв'язків. На відміну від цього, дія променем лазера, завдяки дуже швидкій установці його коливань, може використовуватися для резонансного посилення коливань певного виду атомів і в межі розриває саме цей (заданий) зв'язок. Цей вид каталізу можна також назвати *фотокаталізом*.

В останні роки проведені дослідження властивостей *імобілізованих ферментів*, тобто ферментів, які закріплені на твердих носіях, що дає змогу легко відокремлювати каталізатор від продуктів реакції і багаторазово використовувати його.

Питанням ферментативного каталізу присвячений розділ науки — біокаталіз. Багато досягнень біохімії зобов'язані дослідженню механізмів ферментативного каталізу.

Основна роль у вивченні каталітичних властивостей ферментів належить російським вченим О.М. Баху, В.О. Енгельгарду, О.І. Опаріну та ін.

Багато лікарських речовин, що використовуються у фармацевтичній практиці, є ферментами, оскільки багато захворювань пов'язано з тим, що той чи інший фермент синтезується в організмі в недостатній кількості (пепсин, лідаза, рибонуклеаза та ін.). Ферментативний каталіз широко застосовується в промисловості і побуті, особливо при переробці харчових продуктів (хлібопечення, квашення, винокуріння).

Навчальне видання

**Кабачний Володимир Іванович
Грицан Людмила Дмитрівна
Томаровська Тетяна Олександрівна
Осіпенко Лідія Кирилівна**

ЛЕКЦІЇ З ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

**Навчальний посібник для студентів
вищих фармацевтичних навчальних закладів**

За редакцією професора В.І. Кабачного

**Коректор Тетяна Дубіна
Комп'ютерний набір Олени Мозгової
Комп'ютерне верстання В'ячеслава Євлахова
Оформлення обкладинки Тетяни Пархоменко**

**Формат 60×84 1/16. Ум. друк. арк. 16,27.
Тираж 500 пр. Зам. № 817.**

**Національний фармацевтичний університет
вул. Пушкінська, 53, м. Харків, 61002
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3420 від 11.03.2009 р.**

**ТОВ «Золоті сторінки»
вул. Маршала Бажанова, 28, м. Харків, 61002
Тел./факс (057) 701-0-701
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 276 від 12.12.2000 р.**