

МІНІСТЕРСТВО АГРАРНОЇ ПОЛІТИКИ ТА ПРОДОВОЛЬСТВА УКРАЇНИ

ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА І ПЕРЕРОБКИ ПРОДУКЦІЇ
ТВАРИННИЦТВА

Кафедра фізіології сільськогосподарських тварин та хімії

ФІЗИЧНА І КОЛОЇДНА ХІМІЯ (СЛОВНИК-ДОВІДНИК)

Вінниця 2012

УДК: 541.1+541.18

Марчак Т. В., Румянцева Ж. О. Фізична і колоїдна хімія. Словник-довідник. – Вінниця: ВЦ ВНАУ, 2012. – 120 с.

Словник-довідник містить основні терміни, поняття, закони та теорії фізичної і колоїдної хімії та довідкові матеріали. Призначений для студентів напрямків 6.090101 – «Агрономія», 6 – 051701 – «Харчові технології та інженерія», 6.040601 – «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» денної і заочної форм навчання.

Рецензенти:

к.біол. н., доцент Прокопчук В.М. (Вінницький національний аграрний університет)

к.х.н., доцент Смірнова О. В. (Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова).

Рекомендовано науково-методичною радою
Вінницького національного аграрного університету

Протокол № _____ від «_____» _____ 2012 року

ПЕРЕДМОВА

Фізична хімія – самостійний науковий предмет, який розглядає у взаємозв'язку хімічні реакції і фізичні явища, що їх супроводжують, а також взаємозв'язок хімічного складу і будови речовин з їх фізичними властивостями.

Головне завдання фізичної хімії – передбачити проходження хімічного процесу в часі та кінцевий результат за різних умов на основі даних про будову і властивості молекул речовини, що створюють систему.

Великий самостійний розділ хімії складає колоїдна хімія - наука про отримання та властивості дисперсних систем, а також про явища, що відбуваються на міжфазній поверхні.

Дисперсні системи та високомолекулярні сполуки досить поширені у природі і набувають все більшого значення у практичній діяльності людини. Винятковою є їх роль у найрізноманітніших біологічних процесах. Виникнення життя на Землі, існування та життєдіяльність організмів зумовлені наявністю та властивостями мікрогетерогенних систем і високомолекулярних сполук. Такими системами є атмосфера Землі, світовий океан, земна кора тощо.

Дисперсними системами є всі живі організми – від бактерій до ссавців.

Особливу роль колоїдні системи відіграють у харчовій промисловості, продукти якої є дисперсними системами: молоко, молочні продукти (кефір, сметана, йогурт), желе, майонез, харчові добавки, емульсії, тощо.

Фізична і колоїдна хімії всебічно вивчають і узагальнюють матеріал по розділам хімії, виводять загальні закономірності розвитку матерії. Закони, які відкривають ці хімічні науки, широко використовуються загальною хімією, біологією, геологією, агрохімією, ґрунтознавством, фізіологією рослин і тварин, хімічним захистом рослин, екологією і багатьма іншими прикладними науками.

Фізична хімія як наука покликана відігравати певну роль у вирішенні проблеми хімізації сільського господарства. Питання впровадження хімічних методів боротьби з шкідниками і хворобами рослин, покращення водно-хімічних властивостей ґрунту можуть бути успішно розв'язані лише на основі знань фізичної хімії. Це переконливо показали праці видатних агрохіміків К. К. Гедройца і Д. М. Прянишнікова. На основі глибоких і всебічних досліджень із застосуванням методів фізичної хімії ними було створено вчення про ґрунтовий вбирний комплекс, яке одержало широке визнання.

Фізична і колоїдна хімія є однією з основних фундаментальних дисциплін в підготовці кваліфікованих фахівців напряму «Харчові технології та

інженерія», «Агрономія», «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування». Вона є зв'язувальною ланкою між дисциплінами фундаментального циклу і фаховими дисциплінами, визначає становлення кваліфікованого фахівця технолога, агронома, еколога, сприяє розвитку наукового та інженерного мислення у студентів та готує їх до вивчення спеціальних дисциплін.

Нажаль, багаторічний досвід викладання свідчить, що глибоке і осмислене опанування поняттями, законами та теоріями фізичної і колоїдної хімії пов'язане для студентів з певними труднощами.

Мета словника - довідника – допомогти студентами продуктивно засвоїти навчальний матеріал з дисципліни «Фізична і колоїдна хімія» та організувати ефективну самостійну роботу студентів, роль якої постійно зростає.

У словнику в алфавітному порядку наведені основні визначення, терміни, поняття, закони і теорії з фізичної і колоїдної хімії. В кінці довідника наведено список рекомендованої літератури. В додатку розміщені таблиці, в які включено числові значення певних фізичних констант.

Словник-довідник буде корисним для студентів напрямків «Харчові технології та інженерія», «Агрономія», «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» денної та заочної форм освіти.

А

АБСОРБЦІЯ

поглинання газоподібних речовин об'ємом капілярно – пористого твердого тіла, яке супроводжує поверхневу абсорбцію речовини на межі розподілу фаз газ /тверда речовина.

АБСОЛЮТНА ШВИДКІСТЬ РУХУ ЙОНІВ

відстань (в метрах), яку проходить йон за 1с при градієнті потенціалу $U/l=1\text{В/м}$.

АВТОКАТАЛІЗ – прискорення реакції під дією одного з продуктів перетворення.

АДСОРБАТ(адсорбтив)

речовина, яка концентрується в поверхневому шарі на межі розподілу фаз (газ/рідина, рідина/рідина, газ/ тверде тіло, рідина/тверде тіло).

АДСОРБЕНТ

тверда речовина, на поверхні якої відбувається процес абсорбції. Адсорбенти мають розвинуту питому поверхню за рахунок подрібнення, пористості. Як адсорбенти використовують капілярно - пористі тіла різної природи, наприклад, силікагелі, глини, глинисті мінерали, кремнеземи, ґрунти та ін. Властивості твердих адсорбентів.

- 1) висока питома поверхня;
- 2) близькі величини енергії адсорбції та десорбції;
- 3) висока селективність – здатність поглинати лише ті компоненти, що необхідно виділити або виділити із суміші;
- 4) хімічна інертність до речовин які адсорбуються;
- 5) екологічна безпечність використання і регенерації.

АДСОРБЦІЯ ПОВЕРХНЕВА

довільний перерозподіл речовини на межі розподілу фаз, пов'язаний зі збільшенням концентрації певної речовини в поверхневому шарі у порівнянні з її концентрацією в об'ємі системи.

Здатність речовини адсорбуватись на межі розподілу фаз забезпечується силами міжмолекулярного притягання до поверхні розподілу в гетерогенних системах (газ/рідина, рідина/рідина, газ/тверда речовина, рідина/тверда речовина). Кількісно адсорбцію характеризують числом молей або масою речовини що накопичуються на межі розподілу фаз, віднесених до одиниці площі поверхні розподілу або одиниці маси адсорбента (моль/м², моль/г, кг/м³)

Адсорбція супроводжується:

*зменшення енергії Гіббса поверхні ($\Delta G_s < 0$),

*зменшення поверхневого натягу на межі розподілу фаз;

*виділення теплоти ($\Delta H_s < 0$);

*зменшення ентропії ($\Delta S < 0$);

Швидкість адсорбції велика і процес перебігає практично миттєво, якщо молекули адсорбата мають легкий доступ до поверхні розподілу фаз.

Адсорбція фізична

обумовлена силами міжмолекулярного притягання – фізичними силами Ван - дер-Ваальса та слабкими водневими зв'язками.

Властивості фізичної адсорбції:

- 1) оборотність процесу адсорбції – речовина легко адсорбується на поверхні розподілу фаз і легко десорбується з неї;
- 2) концентрація адсорбата на межі розподілу фаз зменшується при підвищенні температури;
- 3) екзотермічний ефект при адсорбції незначний – 4...40 кДж/моль;
- 4) велика швидкість процесу адсорбції.

Адсорбція хімічна

перерозподіл речовини між поверхнею розподілу фаз та об'ємом середовища, який супроводжується перебігом хімічної реакції в поверхневій зоні і утворенням нових поверхневих хімічних сполук. Фізичну межу між об'ємом твердого адсорбента та поверхневими хімічними структурами, які утворились, провести неможливо. Класичним прикладом хімічної адсорбції є утворення оксидних плівок на поверхні металів (Fe, Cu, Ni, Al, ...), в результаті чого змінюється природа поверхневого шару адсорбента.

Властивості хімічної адсорбції:

- 1) значна енергія зв'язку між адсорбатом і адсорбентом, що проявляється у великих значеннях диференціальної теплоти адсорбції – в межах 40 ...400 кДж/моль;
- 2) велика енергія активації;
- 3) специфічність – адсорбція залежить від природи адсорбента та адсорбата;
- 4) збільшення концентрації адсорбата на межі розподілу фаз при нагріванні.

АДГЕЗІЯ – (прилипання, зчеплення) – зв'язок між різнорідними конденсованими тілами внаслідок їх молекулярного контакту.

Адгезія – це самочинне поверхнєве явище, яке призводить до зменшення поверхневої енергії. Адгезія впливає на продуктивність технологічного обладнання і визначає якість лакофарбових покриттів. Значну адгезію виявляють рідкі та сипучі маси, а особливо – пружнов'язкопластичні маси (тісто, бітуми, асфальт тощо).

АДСОРБАТ – речовина, що адсорбується на межі поділу фаз.

АДСОРБЕНТ – речовина, на яку адсорбується інша речовина.

АДСОРБТИВ – речовина, яка знаходиться в об'ємі та здатна адсорбуватися.

АЕРОЗОЛІ – дисперсні системи з газовим дисперсійним середовищем та твердою або (та) рідкою дисперсною фазою.

Аерозолі класифікують за трьома основними ознаками:

- За агрегатним станом дисперсної фази;
- За дисперсністю;
- За методами одержання.

За агрегатним станом аерозолі поділяють на *тумани*, *дими* і *пил*.

Тумани – це аерозолі з рідкою дисперсною фазою, **дими** – з твердою дисперсною фазою, **пил** – з твердою дисперсною фазою, але досить великими розмірами частинок.

Якщо тверді часточки дисперсної фази адсорбують на собі певну кількість вологи, то такий аерозоль буде одночасно і димом, і туманом – **смог**.

За дисперсністю аерозолі з твердою дисперсною фазою поділяють на *дими* (розмір частинок $10^{-9} \dots 10^{-5}$ м) і *пил* (розмір частинок більше 10^{-5} м). *Тумани* мають досить великі розміри крапель – порядку $10^{-7} \dots 10^{-5}$ м.

За методами одержання аерозолі поділяють на **диспергаційні** і **конденсаційні**. *Диспергаційні* аерозолі, як правило, полідисперсні. *Конденсаційні* аерозолі відносяться до високодисперсних систем з більш однорідними за розмірами частинками.

АКТИВНІСТЬ

Активність – це величина, за допомогою якої можна використовувати закономірності ідеальних систем для характеристики реальних.

Активність (a) – ефективна концентрація, яка відрізняється від фактичного вмісту речовини в розчині на множник, який називається коефіцієнтом активності (f – молярний коефіцієнт активності) і характеризує відхилення властивостей компонента в розчині від його властивостей в ідеальному розчині:

$$a = f \cdot C.$$

Б

БІЛКИ – ВМС і поліелектроліти, макромолекули яких складаються із залишків амінокислот, сполучених між собою поліпептидними зв'язками.

БРОУНІВСЬКИЙ РУХ – безперервний, хаотичний та рівно ймовірний для всіх напрямків рух часточок дисперсної фази під впливом теплового руху молекул дисперсійного середовища.

БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

розчини, здатні в певних межах підтримувати сталу величину рН, яка майже не залежить від розбавлення і лише слабо змінюється при додаванні до розчину невеликих об'ємів сильних кислот і лугів.

Кислотні буферні розчини

Розчин містить одночасно сильний і слабий електроліти з однойменним аніоном, наприклад CH_3COOH (слабкий електроліт) і CH_3COONa (сильний електроліт).

Концентрація гідроген-іонів залежить від співвідношення концентрацій кислоти, солі та від величини константи дисоціації слабкої кислоти:

$$C_{H^+} = K_d \cdot \frac{C_{к-ти}}{C_{солі}}$$

pH кислотного буферного розчину дорівнює:

$$pH = pK_{к-ти} + \lg \frac{C_{солі}}{C_{к-ти}},$$

де $C_{к-ти}$, $C_{солі}$ – концентрація кислоти та солі в об'ємі буферної суміші;
 $pK_{к-ти} = -\lg K_{к-ти}$.

Для основного буферного розчину реакція середовища залежить від співвідношення концентрацій слабкої основи та утвореної нею солі:

$$C_{OH^-} = K_d \cdot \frac{C_{осн.}}{C_{солі}}$$

pH основного буферного розчину дорівнює

$$pOH = pK_{осн.} + \lg \frac{C_{солі}}{C_{осн.}},$$

а pH основної буферної системи

$$pH = 14 - pK_{осн.} - \lg \frac{C_{солі}}{C_{осн.}}$$

для будь-яких буферних систем pH визначається співвідношенням концентрацій слабкого електроліту (кислоти або основи) і його солі, а також залежить від величини константи дисоціації слабкого електроліту.

При розбавленні буферного розчину pH не змінюється, оскільки співвідношення концентрацій слабкого електроліту та його солі залишається сталим.

БУФЕРНІ РОЗЧИНИ. МЕХАНІЗМ БУФЕРНОЇ ДІЇ



При додаванні до буферного розчину сильної кислоти (HCl) рівновага зміщується в бік утворення кислоти CH_3COOH в молекулярній формі. З лугом (NaOH) реагує кислота CH_3COOH , в результаті чого утворюються сіль та вода і рівновага зміщується в бік дисоціації кислоти.

В результаті взаємодії буферної системи з кислотою або лугом утворюються речовини:

- які є складовими самої буферної системи;
- вода або інші слабкі електроліти;
- солі, утворені сильним катіоном і сильною кислотою, які суттєво не впливають на зміну кислотності середовища.

Вказані процеси можуть відбуватися лише в обмеженій області концентрацій кислоти та лугу.

Висновок: при додаванні до буферної суміші кислоти або лугу, в певних межах концентрацій, рН середовища залишається майже сталим внаслідок зміщення рівноваги дисоціації слабого електроліту.

БУФЕРНІ РОЗЧИНИ. Буферна ємність

Буферна ємність визначає межі буферної дії розчину.

Буферна ємність (В) дорівнює числу молей еквівалентів сильної кислоти або лугу, що потрібно додати до 1л буферної суміші, щоб змінити рН розчину на одиницю:

$$B = \frac{n_{\text{екв.}}}{|pH_2 - pH_1|}$$

Буферна ємність залежить від:

- природи компонентів, а саме від величини константи дисоціації слабого електроліту;
- співвідношення концентрацій компонентів: при наближенні співвідношення концентрацій компонентів до одиниці буферна ємність зростає;
- загальної концентрації буферної суміші: при збільшенні концентрації компонентів буферна ємність підвищується.

Максимальна величина буферної ємності досягається при однакових концентраціях кожного з компонентів буферного розчину, коли $pH=pK$. Тому використання буферної системи обмежено областю значень рН, а саме:

$$pH = pK \pm 1.$$

Звідси випливає, що:

- при використанні кислотних буферних систем потрібно вибирати такі кислоти, для яких значення рК найближче до заданої величини рН;
- при роботі з основними буферними системами слід порівнювати необхідну величину рН з величиною «14-рК».

БУФЕРНІ СИСТЕМИ В БІОЛОГІЇ

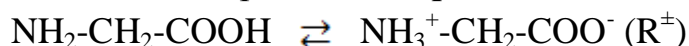
З буферних систем організму найбільшою ємністю характеризуються буферні системи крові, які нерівномірно розподілені між еритроцитами й плазмою крові. В плазмі і в еритроцитах є гідрокарбонатна (бікарбонат на) буферна система та буферні пари неорганічних фосфатів. Тільки в плазмі локалізується буферна система білків плазми (альбумінів, глобулінів і т.ін.). Гемоглобінова буферна система й буферні пари органічних фосфатів містяться в еритроцитах. Завдяки наявності названих вище буферних систем, рН крові залишається сталим ($7,4 \pm 0,04$).

В ґрунтах буферні властивості забезпечують залишки органічних речовин, органічних слабких кислот, адсорбованих колоїдними часточками ґрунту. Ґрунтовий розчин має буферні властивості по відношенню до кислот, якщо в

ньому присутні солі сильних основ і слабкої кислоти (органічні залишки, гумінові кислоти). Високі буферні характеристики мають ґрунти, збагачені гуміновими речовинами (чорноземи, лугові, торф'яники) та мінеральними, суглинки).

БУФЕРНІ СИСТЕМИ. Амінокислотні буферні розчини

В результаті йонізації аміно- і карбоксильної групи амінокислоти існують у водному розчині у вигляді біполярного *цвітер*-іона:



Якщо до водного розчину амінокислоти додати сильну кислоту, то вона приєднає протон по COO^- групі з утворенням катіона амінокислоти R^+ . При додаванні до розчину амінокислоти лугу група NH_3^+ віддає протон і утворюється аніон амінокислоти R^- :



Таким чином, при додаванні до амінокислоти певної кількості кислоти або лугу утворюється суміш двох її форм (R^+ і R^\pm) або (R^\pm і R^-), перша з яких являє собою кислотний буферний розчин, а друга – лужний буферний розчин. Величина рН цих буферних розчинів обчислюється за формулами:

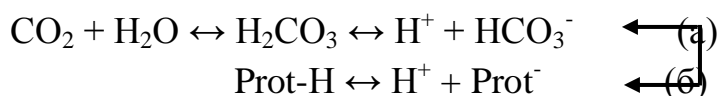
$$pH = pK_1 + \lg \frac{\text{R}^\pm}{\text{R}^+} \quad (\text{для першого буферного розчину});$$

$$pH = pK_2 + \lg \frac{\text{R}^-}{\text{R}^\pm} \quad (\text{для другого буферного розчину}).$$

БУФЕРНІ СИСТЕМИ. Білкові буферні систем

Значну частину буферної ємності крові забезпечують білкові буферні системи (гемоглобін, оксигемоглобін, а також білки плазми). Клітини й тканини організму виявляють помітну буферну дію завдяки білкам.

Молекули білків (Prot-H) містять залишки амінокислот, які є амфотерними електролітами. У них групи $-\text{COOH}$ мають слабкі кислотні, а $-\text{NH}_2$ – слабкі основні властивості. Відповідно, білки протидіють як підкисленню, так і підлужненню середовища. Білкова (протеїнова) буферна система працює разом з іодроген карбонат системою:



Рівновага (а) і (б) тісно зв'язані між собою. Ріст концентрації CO_2 (наприклад, при м'язовій роботі за рахунок зниження швидкості видалення

при дихальній недостатності) зміщує реакцію (а) вправо, а реакцію (б) – в зворотному напрямку.

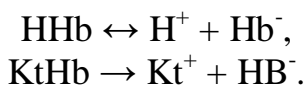
Отже, збільшення концентрації бікарбонат-іона викликає зниження концентрації Prot^- . Сума концентрацій HCO_3^- і Prot^- залишається незмінною завдяки спільній дії цих буферних систем.

Якщо йони Гідрогену утворюються з інших джерел, наприклад у зв'язку з надлишковим утворенням молочної кислоти при гіпоксії, 3-гідроксималярної кислоти при дифтерії, кетозі та 11ід., напрямок обох реакцій зміщується вліво. Утворюються форми Prot-H і CO_2 , при цьому надлишок CO_2 виділяється через легені.

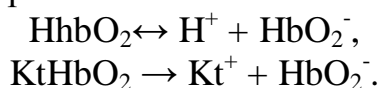
БУФЕРНІ СИСТЕМИ. Гемоглобіновий буферний розчин

Гемоглобінова буферна система є основою білкової системи еритроцитів і має велику буферну ємність. Вона складається з двох форм гемоглобіну – відновленої (**ННб** – гемоглобін) і окисненої (**НhbO₂** – оксигемоглобін). Умовно гемоглобіновий буфер можна записати так:

а) буферна система, утворена гемоглобіном:



б) буферна система, утворена оксигемоглобіном:

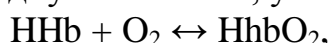


Величина рН цих буферних систем може бути обчислена за формулами:

$$pH = pK_{\text{ННб}} + \lg \frac{c(\text{Нб}^-)}{c(\text{ННб})} = 8,2 + \lg \frac{c(\text{Нб}^-)}{c(\text{ННб})} - \text{для системи (а);}$$

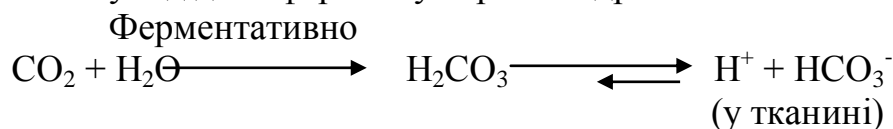
$$pH = pK_{\text{НhbO}_2} + \lg \frac{c(\text{НbO}_2^-)}{c(\text{НhbO}_2)} = 6,95 + \lg \frac{c(\text{НbO}_2^-)}{c(\text{НhbO}_2)} - \text{для системи (б).}$$

Оскільки гемоглобін, приєднуючи кисень, утворює оксигемоглобін НhbO_2 :



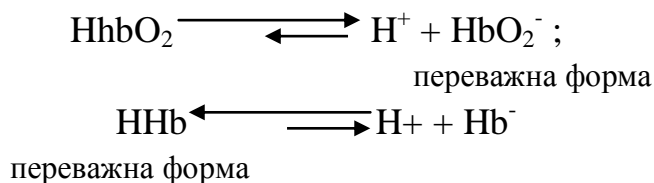
Системи гемоглобіну й оксигемоглобіну взаємозалежні й існують як єдине ціле, причому гемоглобін є більш слабкою кислотою, ніж оксигемоглобін. Отже, йон Нб^- , що є аніоном більш слабкої кислоти, здатний активніше зв'язувати протон, ніж йон НbO_2^- .

Участь гемоглобіну в регуляції рН крові пов'язана з його роллю в транспорті кисню і вуглекислоти. **Гемоглобінові буферні системи взаємодіють з гідрогенкарбонатним буфером.** Вуглекислий газ, що утворюється в значних кількостях у периферичних тканинах, що беруть участь у процесі дихання, надходить в еритроцити, де ефективно перетворюється на карбонатну кислоту під дією ферменту карбоангідрази:

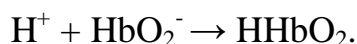


При $pH_{\text{клітини}} = 7,4$ і $pK_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,1$ більше 90% карбонатної кислоти, що утворилася, дисоціює, тому зв'язування CO_2 приводить до підвищення

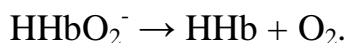
концентрації H^+ і загрожує «закиснити» кров. Для запобігання небезпечного підвищення кислотності крові в дію вступають гемоглобінові буферні системи. З огляду на різну кислотність гемоглобіну й оксигемоглобіну, при $pH=7,4$ рівноважні концентрації кожної зі спряжених пар (кислота-сіль) будуть різними:



Протони, що виникають при дисоціації карбонатної кислоти, взаємодіють з переважною у розчині йонною формою оксигемоглобіну HbO_2^- , й утворюють його молекулярну форму:

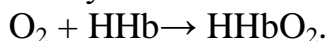


Відомо, що при підвищенні кислотності ефективність зв'язування кисню гемоглобіном знижується. Тому оксигемоглобін звільняє кисень (який далі мігрує до тканин) і перетворюється на більш слабку кислоту – гемоглобін:

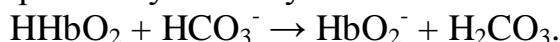


Таким чином, у тканинах підвищення концентрації протонів, викликане дифузією CO_2 у клітину, значною мірою нейтралізується.

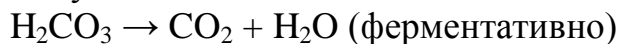
Однак внаслідок зазначених процесів порушується співвідношення сіль/кислота в буферних системах: вміст HCO_3^- і HHb збільшується, а концентрація HbO_2^- зменшується. Відновленні цих співвідношень відбувається в легенях. Коли венозна кров досягає легенів, кисень і гідрокарбонат-іони (із тканин) знову проникають усередину еритроцитів. При цьому кисень зв'язується з присутнім у надлишку гемоглобіном:



Тепер HHbO_2 у присутності йону HCO_3^- виступає вже в ролі кислоти, утворюючи HHbO_2^- і карбонатну кислоту:



Карбонатна кислота під дією карбоангідрази розкладається, і йде далі в легені у форму карбон (IV) оксиду:



БУФЕРНІ СИСТЕМИ. Гідрогенкарбонатна буферна система ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$)

Величина pH залежить від концентрації вільної розчиненої у крові H_2CO_3 і кислоти, що зв'язана у вигляді гідрогенкарбонат-іона:

$$pH_1 = pK_{\text{к-ти}} + \lg \frac{c(\text{NaHCO}_3)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}; \quad pH_2 = pK_{\text{к-ти}} + \lg \frac{c(\text{CO}_2^{\text{вб.}})}{c(\text{CO}_2^{\text{вільна}})},$$

де $C(\text{CO}_2^{\text{вб.}})$ - концентрація гідроген карбонату в перерахуванні на CO_2 в об'ємних відсотках; $C(\text{CO}_2^{\text{вільна}})$ – концентрація вільної карбонатної кислоти у об'ємних відсотках. В умовах плазми крові (при 37°C) $pK_1(\text{H}_2\text{CO}_3) =$

6.1. Концентрацію карбонатної кислоти, розчиненої у крові, можна знайти за формулою:

$$C(\text{CO}_2^{\text{вільна}}) = S \cdot p(\text{CO}_2),$$

де $p(\text{CO}_2)$ – парціальний тиск вуглекислого газу в повітрі, що знаходиться у рівновазі з кров'ю; S – коефіцієнт розчинності вуглекислого газу у крові.

Для визначення сумарної концентрації CO_2 у крові до неї додають сильну кислоту і вимірюють об'єм газу, що виділяється. Таким чином, користуючись газоаналітичним методом визначення гідрогенкарбонат-іона й CO_2 можна обчислити величину рН плазми:

$$pH = 6,1 + \lg \frac{C(\text{CO}_2^{\text{зв.}}) - C(\text{CO}_2^{\text{вільна}})}{C(\text{CO}_2^{\text{вільна}})}.$$

При $pH=7$ співвідношення гідрогенкарбонат-іона та карбонатної кислоти становить 20:1. Надлишок гідрогенкарбонат-іона зумовлює «лужний резерв крові», завдяки якому кислоти, що потрапляють в кров, нейтралізуються, а надлишок CO_2 , що в результаті виникає, виводиться за рахунок легеневої вентиляції. Таким чином, співвідношення $\frac{C(\text{NaHCO}_3)}{C(\text{H}_2\text{CO}_3)}$, а отже і величина рН крові, не змінюються.

Гідрогенкарбонатна буферна система взаємопов'язана з усіма буферними системами поза- і внутрішньоклітинних рідин. Порушення в будь-якій буферній системі позначається на концентрації гідроген карбонатної буферної системи, тому зміна її параметрів може досить точно характеризувати стан дихальних або метаболічних порушень, тобто кислотно-основний стан організму.

БУФЕРНІ СИСТЕМИ. Фосфатна буферна система

Величина $pK_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ в умовах плазми крові (при 37°C) дорівнює 6,8, тому рівняння для обчислення величини рН такого розчину набуває вигляду:

$$pH = 6,8 + \lg \frac{C(\text{HPO}_4^{2-})}{C(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}.$$

Відношення $\lg \frac{C(\text{HPO}_4^{2-})}{C(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$ в плазмі крові (при $pH=7,4$) дорівнює 4:1 і не змінюється, оскільки при надлишковому нагромадженні якого-небудь із компонентів він виділяється із сечею.

Фосфатна буферна система крові характеризується меншою буферною ємністю, ніж гідроген карбонатна, внаслідок малої концентрації компонентів у крові. Однак ця система відіграє вирішальну роль в інших біологічних середовищах – у клітині, у сечі й соках травних залоз.

В

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ (високомолекулярні речовини) (ВМС, ВМР) – речовини, які складаються з великих молекул (макромолекул) з молекулярною масою 10 000 та більше. До природних ВМС належать білки (протеїни), вищі полісахариди (крохмаль, целюлоза), каучук. До штучних (синтетичних) ВМС відносять синтетичні каучуки, синтетичні полімери (поліетилен, полівінілхлорид та ін.), фторопласти тощо. З неорганічних ВМС слід виділити слюду, алюмосилікати, графіт .

ВИСОЛЮВАННЯ – порушення стійкості розчинів ВМС (у тому числі білків), яке полягає в руйнуванні електролітами сольватної (гідратної) оболонки макромолекул ВМС, внаслідок чого вони втрачають розчинність і випадають в осад.

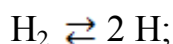
В*ЯЗКІСТЬ – властивість текучих тіл (рідин, газів) чинити опір переміщенню одних частинок відносно інших.

ВОДНЕВИЙ ЕЛЕКТРОД

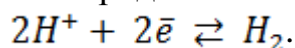
Водневий електрод складається з платинової пластинки, вкритої дисперсною платиною для збільшення поверхні, який занурено в розчин з певною величиною активності йонів Гідрогену, крізь розчин під тиском 0,1 МПа (1 атм) пропускається водень.

Механізм утворення стрибка потенціалу:

- адсорбція водню платиною та його дисоціація на атоми:



- гідратація адсорбованих атомів Гідрогену і перехід їх в розчин у вигляді йонів гідроксонію H_3O^+ , в результаті чого виникає подвійний електричний шар;
- напівреакція у водневому електроді :



Потенціал водневого електрода визначається за рівнянням (при $p_{H_2} = 1$ атм)

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + 0,059 \lg a_{H^+} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 - 0,059 \text{ pH}.$$

Стандартний водневий електрод

складається з платинового провідника, вкритого дисперсною платиною і насиченого воднем під тиском 1 атм (0,1 МПа), який занурено в розчин з активністю йонів Гідрогену $a_{H^+} = 1$.

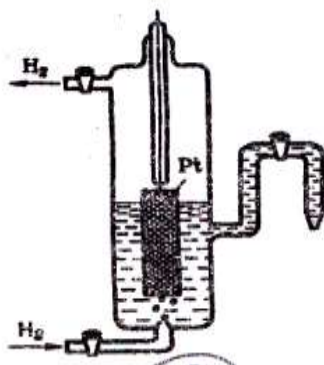


Рис. 1 Схема водневого електрода

ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА

Водневим показником (рН) називають негативну величину десяткового логарифма активності гідроген-іонів (H^+) у розчині:

$$pH = -\lg a(H^+).$$

Показник основності (рОН) – це негативна величина десяткового логарифма активності гідроксид-іонів (OH^-) у розчині:

$$pOH = -\lg a(OH^-),$$

$$pH + pOH = 14;$$

В нейтральному розчині $pH = pOH = 7$.

кислий розчин

$$\begin{aligned} pH &< 7 \\ pOH &> 7 \end{aligned}$$

нейтральний розчин

$$\begin{aligned} pH &= 7 \\ pOH &= 7 \end{aligned}$$

лужний розчин

$$\begin{aligned} pH &> 7 \\ pOH &< 7 \end{aligned}$$

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ

Для більшості хімічних реакцій швидкість зростає за більшенням температури, що пов'язують зі зміною константи швидкості хімічної реакції.

Правило Вант-Гоффа

З підвищенням температури на кожні 10 градусів швидкість хімічної реакції збільшується у 2...4 рази:

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

де γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції (температурний коефіцієнт Вант-Гоффа) ($\gamma = 2 \dots 4$), k – константа швидкості хімічної реакції.

При збільшенні температури на $10n$ градусів температурний коефіцієнт дорівнює:

$$\gamma^n = \frac{v_{t+10n}}{v_t} = \frac{k_{t+10n}}{k_t}; \quad \text{де } n = \frac{t_2 - t_1}{10}.$$

Правило Вант-Гоффа діє за умов звичайних температур та величин енергії активації реакції в межах 50...100 кДж/моль.

Рівняння Вант-Гоффа (1887 р.) виражає температурну залежність константи швидкості хімічної реакції:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2},$$

де E_A – енергія активації.

Рівняння С. Арреніуса (1889 р.)

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}},$$

де Z – константа пропорційності, яка не має певного фізичного змісту;

E_A – енергія активації.

Фізичний зміст величини E_A вперше пояснив С.Арреніус. За положеннями молекулярно-кінетичної теорії та теорії С.Арреніуса поняття «енергія активації процесу» виявляє вплив температури на швидкість реакції:

- хімічна взаємодія можлива за умови зіткнення таких частинок, енергія яких є більшою за певну критичну величину енергії (E_A);

- молекули, енергія яких вище від середньої енергії молекул всієї системи (за даної температури), називають активними молекулами системи;

- лише активні молекули здатні при зіткненні взаємодіяти між собою з утворенням продуктів реакції, такі зіткнення називають активними;

- енергія, яку необхідно надати системі, щоб перевести молекули в активний стан, називається енергією активації процесу.

Отже, **енергія активації** – це певний енергетичний бар'єр, який долають лише активні молекули системи, щоб вступити в хімічну взаємодію.

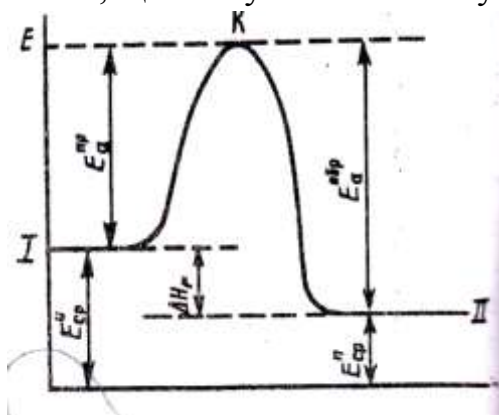


Рис.2 Енергетична діаграма перебігу хімічної реакції з врахуванням енергії активації системи

В рівнянні Арреніуса величина $e^{-\frac{E_A}{RT}}$ визначає частку активних молекул в системі: при збільшенні температури частка активних молекул зростає, відповідно, збільшується частка активних зіткнень і в цілому швидкість реакції (закон Максвелла-Больцмана).

Енергія активації більшості реакцій є практично незмінною в широкому інтервалі температур, якщо механізм реакції при цьому не змінюється. Для складних реакцій енергія активації сумарного процесу називається уявною.

Розрахунок енергії активації проводять двома методами:

I. За рівнянням Арреніуса графічним методом

Для розрахунку E_A рівняння Арреніуса шляхом логарифмування приводять до лінійного вигляду:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Будують графік залежності $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, тангенс кута нахилу якої до осі абсцис $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_A}{R}$.

Рис. Лінеаризована форма рівняння Арреніуса

II. За допомогою аналітичного рівняння

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

Г

ГІДРАТАЦІЯ

це сукупність енергетичних та структурних змін, що відбуваються у розчині в результаті довільної взаємодії часток (йонів, молекул) розчиненої речовини з молекулами води.

ГІДРАТНА ОБОЛОНКА

молекули води які перебувають під впливом електричного поля йонів або молекули розчиненої речовини.

ГІДРАТНА ОБОЛОНКА йонів в розчинах електrolітів

За величиною енергії взаємодії між йонами і молекулами води та відповідним станом молекул води навколо йона виділяють два шари гідратної оболонки – первинний та вторинний.

Первинна гідратна оболонка

шар найближчих до йона молекул води, які знаходяться під сильним впливом його електричного поля і в зовнішньому електричному полі рухаються в

розчині разом з йоном. Молекули води внутрішньої сфери зв'язані з йоном міцним зв'язком.

Первинна гідратна оболонка характеризується:

- найбільшою щільністю;
- найбільшою впорядкованістю молекул води;
- найменшою рухливістю молекул води.

Вторинна гідратна оболонка

молекули води, які перебувають на більшій відстані від йона і під меншим впливом його електричного поля.

Вторинна гідратна оболонка характеризується:

- максимальною неупорядкованістю молекул води;
- максимальним руйнуванням міжмолекулярних водневих зв'язків.

ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ

Хімічним гальванічним елементом називається прилад, який складається з двох електродів і в якому хімічна енергія окисно-відновних процесів перетворюється на електричну. Гальванічний елемент (гальванічний ланцюг) має таку будову.

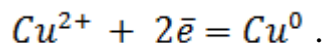
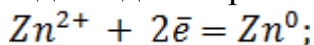
- Зовнішня частина, до складу якої входять провідники, що з'єднують електроди, прилади для вимірювання різниці потенціалів і сили струму, реостат та перемикач. В зовнішній частині гальванічного елемента електричний струм зумовлений потоком електронів.

- Внутрішня частина, до складу якої входять електроди та електролітичний місток з розчином KCl чи іншої солі, який з'єднує між собою розчини електролітів і гальмує вплив процесів дифузії, що виникають при контакті двох електролітів. У внутрішній частині гальванічного елемента електричний струм зумовлений рухом йонів в розчинах.

Принцип роботи гальванічного елемента

(на прикладі елемента Якобі-Даніеля)

Розімкнений гальванічний елемент (в зовнішній частині) *перебуває в загальмованому нерівноважному стані*. На електродах встановлюються рівноважні електродні потенціали, в результаті перебігу напівреакцій, яким відповідають рівняння, що записуються як процес відновлення:



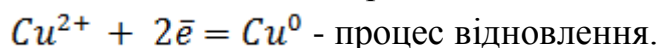
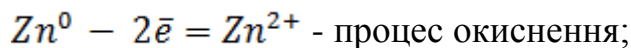
Причиною нерівноваженості системи є різниця між рівноважними електродними потенціалами: цинк є більш активним металом, ніж мідь і тому електронна густина на цинковому електроді є більшою, його потенціал більш негативний.

Замкнений гальванічний елемент

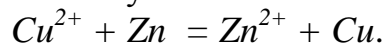
При замиканні кола починаються наступні процеси.

- Перехід електронів у зовнішній частині гальванічного елемента в напрямку від більш активного до менш активного металу.
- Одночасний перенос йонів у внутрішній частині кола.

- Руйнування стану рівноваги на електродах: розвиваються процеси окиснення на цинковому електроді і відновлення – на мідному (принцип Ле-Шательє):



Сумарна реакція в гальванічному елементі Якобі-Даніеля:



- В результаті окиснення і переходу катіонів Zn^{2+} з поверхні металу у розчин збільшується їх концентрація у розчині. При відновленні катіонів Cu^{2+} відбувається їх перехід з розчину на поверхню металу і відповідно зменшується концентрація розчину CuSO_4 . Отже, поступово зростає потенціал цинкового електроду і зменшується потенціал мідного електроду.
- Робота гальванічного елементу продовжується до моменту вирівнювання величин електродних потенціалів. В стані рівноваги гальванічного елемента електродні потенціали набувають однакової величини.

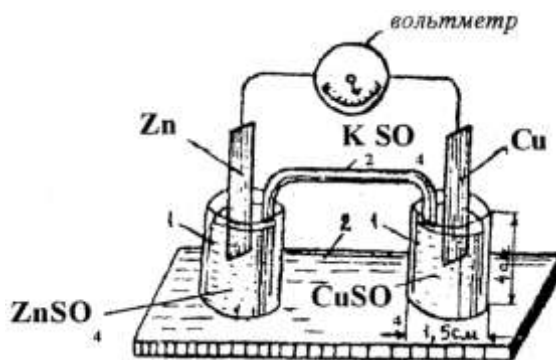


Рис. 3 – Елемент Якобі-Даніеля: 1 - мікростаканчик; 2 - підставка;
3 – електролітичний ключ; 4 - гальванометр

ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ. Вибір функції електрода

Анодом є :

- електрод, на якому іде процес окиснення;
- електрод з більш негативною величиною електродного потенціалу;
- електрод, який на схемах позначають знаком « - »;
- електрод, який побудовано більш активним металом.

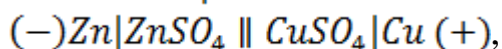
Катодом є:

- електрод, на якому відбувається процес відновлення;
- електрод з більш позитивною величиною електродного потенціалу;
- електрод, який на схемах позначають знаком «+»;
- електрод, який побудовано менш активним металом.

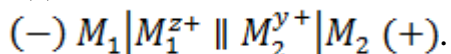
ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ. Схема гальванічного елемента

- Негативний електрод (анод) розміщується зліва;
- Позитивний електрод (катод) розміщується справа;

- Контакт між розчинами електролітів електродних систем здійснюється за допомогою електролітичного ключа і зображується «||»;
- Межа розподілу тверда речовина/розчин електроліту або розчин₁/розчин₂ позначається «|»:



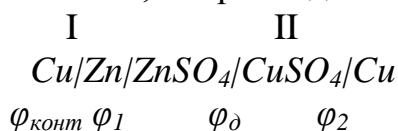
або в загальному вигляді:



ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЛАНЦЮГ

Гальванічний ланцюг – це послідовність поєднання двох напівелементів, утворених при зануренні електропровідної фази (метал, графіт) у розчин або розплав електроліту.

Правильно розімкненими називають ланцюги, на обох кінцях яких знаходиться один і той самий метал, наприклад:



В гальванічних ланцюгах на межі розподілу фаз виникають відповідні стрибки потенціалів:

- на межі металів I, II з розчинами (Me₁|L₁; Me₂|L₂) утворюється подвійний електричний шар, який характеризується різницею потенціалів φ_1 і φ_2 ;
- на межі контакту двох металів Me₁|Me₂ виникає стрибок потенціалу, який називають контактним потенціалом ($\varphi_{\text{конт}}$);
- на межі контакту двох розчинів L₁|L₂ (через напівпроникну мембрану) виникає стрибок потенціалу, який називають дифузійним потенціалом (φ_{δ}).

Під час роботи в гальванічному ланцюгу відбуваються окисно-відновні реакції, що ідуть на електродах. Електрорушійна сила гальванічного елемента (ЕРС) дорівнює алгебраїчній сумі стрибків потенціалів, утворених на границі усіх фаз:

$$ЕРС = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_{\text{конт}} + \varphi_{\delta}.$$

ГАЛЬВАНІЧНІ ЛАНЦЮГИ. Класифікація

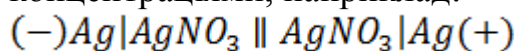
За природою електродів, з яких складаються гальванічні ланцюги, розрізняють такі їх типи:

- **Хімічні гальванічні ланцюги** складаються з електродів різної хімічної природи.
- **Концентраційні гальванічні ланцюги** складаються з двох однакових за хімічною природою електродів, занурених в розчини однакового електроліту з різною концентрацією речовини.
- **Окисно-відновні гальванічні ланцюги** складаються з окисно-відновних електродів, в яких метал є лише джерелом або приймачем електронів.

ГАЛЬВАНІЧНІ ЛАНЦЮГИ. КОНЦЕНТРАЦІЙНІ ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Катод такого гальванічного елемента має більшу концентрацію електроліту, ніж анод. Працює концентраційний гальванічний елемент за рахунок вирівнювання концентрацій йонів між катодною та анодною ділянками ланцюга. На електродах відбуваються процеси, пов'язані з окисненням або відновленням одного і того самого металу.

Гальванічний елемент з переносом заряду складається з однакових електродів, занурених в однакові розчини електроліту з різними концентраціями, наприклад:



$$\varphi_1 \quad a_1 \quad a_2 \quad \varphi_2$$

Без урахування дифузійного потенціалу електрорушійна сила дорівнює:

$$E_{PC} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

де a_1 і a_2 – активності розчинів, ($a_2 > a_1$).

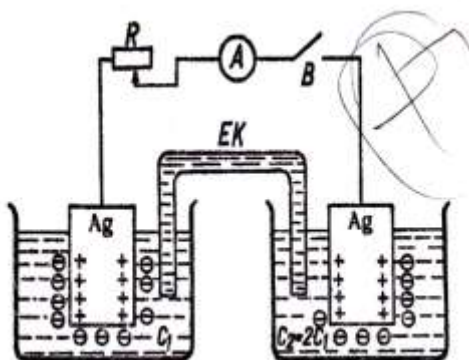
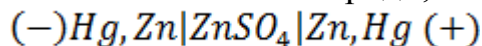


Рис.4 Схема будови концентраційного гальванічного ланцюга

Гальванічні ланцюги без переносу заряду

В таких концентраційних гальванічних елементах використовують газові або амальгамні електроди, наприклад:



$$a_1 \quad \varphi_1 \quad \varphi_2 \quad a_2$$

Електрорушійна сила такого гальванічного елемента становить:

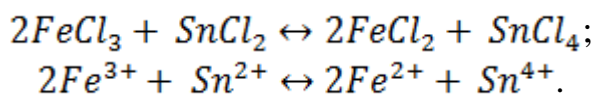
$$E_{PC} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1},$$

де a_1 і a_2 – активності металу в амальгамах, $a_1 < a_2$.

Електрорушійна сила концентраційного елемента без переносу заряду не залежить від концентрації електроліту.

ГАЛЬВАНІЧНІ ЛАНЦЮГИ. ОКИСНО-ВІДНОВНІ ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Окисно-відновні гальванічні елементи складаються з двох окисно-відновних електродів. Величина електрорушійної сили визначає напрям перебігу реакції такого гальванічного елемента, тому що в довільному процесі завжди $E^0 > 0$. Наприклад, реакція відновлення Fe^{3+} :



Стандартні електродні потенціали окисно-відновних пар йонів:

$$\varphi^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,771 \text{ В};$$

$$\varphi^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0,153 \text{ В}.$$

Стандартна електрорушійна сила:

$$E^0 = \varphi^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \varphi^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,618 \text{ В}.$$

Електрорушійна сила гальванічного елемента дорівнює:

$$E = \varphi^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \varphi^{\circ}_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(Fe^{3+})a(Sn^{2+})}{a^2(Fe^{2+})a(Sn^{4+})}.$$

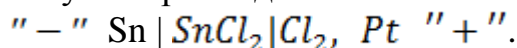
За умов оборотної роботи гальванічного елемента електрорушійна сила пов'язана зі зміною ізобарного потенціалу окисно-відновної реакції.

ГАЛЬВАНІЧНІ ЛАНЦЮГИ. ХІМІЧНІ ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ.

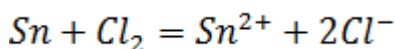
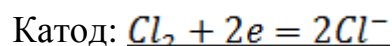
В хімічних гальванічних елементах на електродах ідуть різні хімічні реакції, сумарна енергія яких перетворюється на електричну. Хімічні гальванічні елементи поділяють на два типи:

Прості хімічні гальванічні елементи

складаються з різних за хімічною природою електродів, занурених в один електроліт, причому один електрод є оборотним відносно катіонів, а другий – відносно аніонів електроліту. Наприклад:



В гальванічних елементах ідуть реакції:



Електрорушійна сила гальванічного елемента дорівнює (при $P_{Cl_2} = 1 \text{ атм}$):

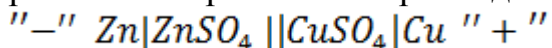
$$E = (\varphi^{\circ}_{2Cl^-/Cl_2} - \varphi^{\circ}_{Sn^{2+}/Sn}) - \frac{0,059}{2} \lg a^2(Cl^-) \cdot a(Sn^{2+}),$$

де середня активність електроліту становить: $a = a^2(Cl^-) \cdot a(Sn^{2+}) = a_{\pm}^3$.

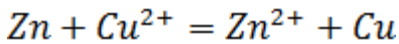
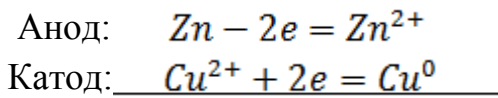
Видно, що електрорушійна сила простого гальванічного елемента залежить від природи електродів та від середньої йонної активності електроліту.

Складні хімічні гальванічні елементи

складаються з різних за хімічною природою електродів, занурених в розчини різних електролітів. Наприклад:



В гальванічному елементі ідуть реакції:



Електрорушійна сила наведеного складного хімічного гальванічного елемента дорівнює

$$E = (\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

З вищенаведеного випливає, що електрорушійна сила складних гальванічних ланцюгів залежить від природи електродів та від активності йонів в розчині, оборотних відносно електродів. В загальному вигляді:

$$E = \varphi_K^{\circ} - \varphi_A^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{(+)\text{katod}}}{a_{(+)\text{anod}}}$$

ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Гідролізом називають реакції обмінного розкладу, що ідуть між водою та відповідною речовиною, в результаті яких утворюються слабкі електроліти – кислота або основа, а також йони гідроксонію H_3O^+ (скорочено H^+) та гідроксид-іони OH^- , що створюють кисле або лужне середовище в розчині.

Гідроліз сполук є результатом взаємодії йонів з їх гідратною оболонкою. Процес гідролізу визначається:

- поляризувальною дією катіона або аніона: чим сильнішою вона є, тим активніше відбувається гідроліз;
- акцепторною здатністю катіонів;
- електронодонорною характеристикою аніонів.

Солі, у яких катіони (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ba^{2+} ...) та аніони (Cl^- , Br^- , I^- ...) *слабо поляризують гідратну оболонку*, практично не підлягають гідролізу (KCl , NaI ...). Такі сполуки відносяться, як правило, до солей, утворених сильними кислотами та лугами.

Розглядають 3 випадки гідролізу солей:

- гідроліз по катіону;
- гідроліз по аніону;
- гідроліз по катіону та аніону одночасно.

ГЕЛІ – структуровані високодисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем, які складаються з каркасу, утвореного твердими частинками дисперсної фази, заповненого імібілізованою рідиною дисперсійного середовища.

ГІДРОФОБНІ ВЗАЄМОДІЇ - взаємодії, що виникають у водному середовищі між неполярними частинками (молекулами, гідрофобними частинками, неполярними радикалами молекул) та водою. Гідрофобні взаємодії виконують орієнтуючу функцію – вони забезпечують найбільш вигідний контакт між

спорідненими гідрофобними частинками. Гідрофобні взаємодії визначають адсорбцію молекул ПАР на межі поділу фаз.

ГІДРОФІЛЬНО-ЛІПОФІЛЬНИЙ БАЛАНС (ГЛБ) – баланс гідрофільних та ліофільних взаємодій на межі поділу фаз «вода – олія», оптимальне співвідношення дії води і олії на молекули ПАР, яке визначає умови утворення адсорбційного шару на границі розподілу. ГЛБ – емпірична безрозмірна величина. За значенням ГЛБ визначають групове число (число груп $-CH_2-$) у вуглеводневому радикалі молекули ПАР, яке обумовлює адсорбцію ПАР на межі «вода – олія» та визначає емульгуючу здатність ПАР (наприклад, для мил – солей вищих жирних кислот – максимальна емульгуюча здатність спостерігається для групового числа 12-18).

Д

ДІАГРАМА ЕНЕРГЕТИЧНА

графічне зображення зміни енергетичного стану системи в результаті фізично хімічних перетворень речовин (енергія).

ДІАГРАМА ФАЗОВА (діаграма стану)

графічно виражена залежність стану системи і фізичних рівноваг в ній від зовнішніх умов або від складу системи.

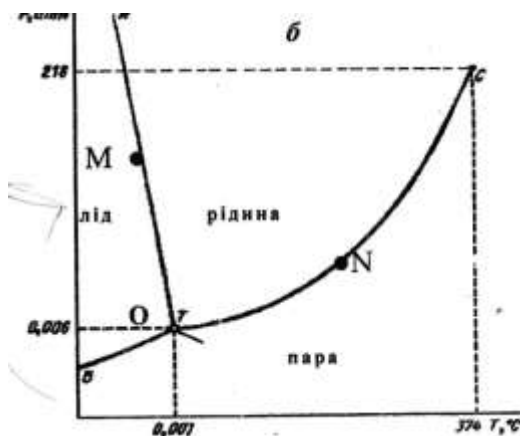
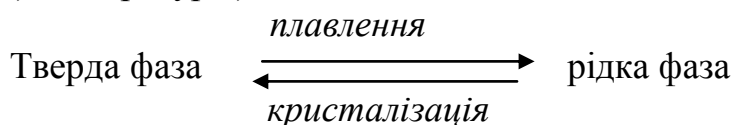
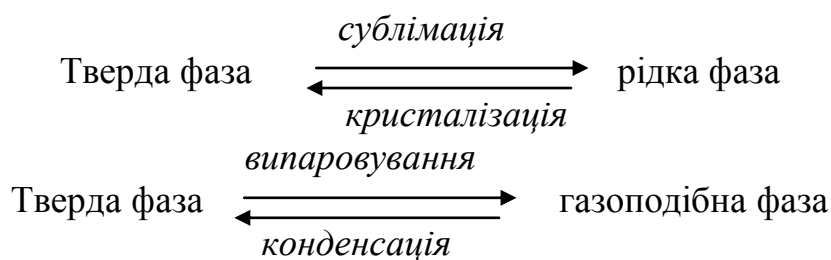


Рис. 5 Фазова діаграма стану однокомпонентної системи в координатах тиск/температура для води

Поля на фазовій діаграмі, обмежені лініями ВОА, СОА, ВОС, характеризують однофазний стан системи: твердий, рідкий, або газоподібний.

Лінії ОА, ОВ, ОС на фазовій діаграмі відображають рівноважний стан системи при фазових переходах речовини в залежності від певних зовнішніх умов (тиск та (або)температура):

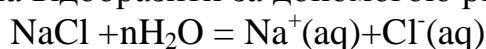




ДИСОЦІАЦІЯ

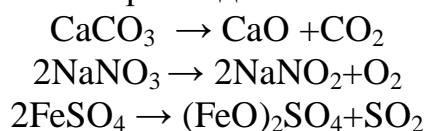
1. Дисоціація електролітична

розподіл речовин з утворенням гідратованих (або сольватованих) йонів в результаті фізико-хімічної взаємодії полярних молекул розчинника з розчиненою речовиною в процесі розчинення. Процес електролітичної дисоціації сумарно можна відобразити за допомогою рівняння:



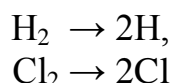
2. Дисоціація термічна

хімічний розклад складної речовини при нагріванні з утворенням оксидів, солей, простих речовин, газів. Наприклад:



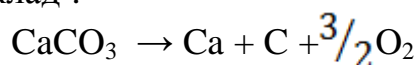
3. Дисоціація простих речовин на атоми

хімічний розклад простої сполуки (при нагріванні, опроміненні тощо), наприклад:



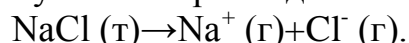
4. Дисоціація термодинамічна

розклад складної сполуки на прості речовини (відповідають її елементарному складу), що перебувають в агрегатних станах, стійких за стандартних умов. Схематично процес термодинамічної дисоціації записується у вигляді хімічного рівняння, наприклад :



5. Дисоціація термодинамічна на йони

розклад складної речовини з йонною кристалічною решіткою на газоподібні йони ($\Delta H_{\text{дис}}$) за стандартних умов. Наприклад :



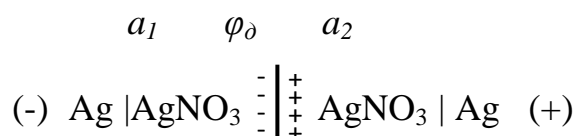
За тепловим ефектом термодинамічної дисоціації речовин на йони розраховують $E_{\text{реш}}$ (енергія кристалічної решітки), а також ентальпію (теплоту) розчинення речовин з йонною кристалічною решіткою (ентальпія розчинення).

ДИФУЗІЙНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

(М.Планк, 1890 р., Гендерсон, 1907 р.)

Дифузійним потенціалом називається різниця потенціалів φ_d , яка виникає на межі двох різних розчинів, розділених напівпроникною мембраною.

Причиною виникнення дифузійного потенціалу є різна величина рухливостей катіонів та аніонів, а отже, і різна їх швидкість дифузії крізь напівпроникну мембрану. Наприклад, на межі контакту розчинів $AgNO_3$ різної концентрації внаслідок більшої рухливості йонів NO_3^- виникає різниця потенціалів по обидві сторони напівпроникної мембрани. При $a_2 > a_1$ дифузія йонів відбувається в напрямку до розчину з меншою концентрацією.



Для однозарядних йонів величина дифузійного потенціалу дорівнює:

$$\varphi_d = \frac{\lambda_+^\circ - \lambda_-^\circ}{\lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

де λ_+° , λ_-° - гранична молярна провідність катіонів та аніонів (рухливість);

a_1 , a_2 - активність розчинів.

Величина дифузійного потенціалу визначається:

1. Різницею між рухливостями катіонів та аніонів;
2. Різницею концентрацій розчинів електролітів.

Дифузійний потенціал зменшує електрорушійну силу гальванічного елемента:

$$E' = E - \varphi_d$$

У випадку наявності йонів різного складу і різної валентності вираз для дифузійного потенціалу є більш складним.

Для зменшення впливу дифузійного потенціалу використовують проміжні сольові місточки, які заповненні розчинами електролітів з близькими величинами рухливостей катіонів та аніонів (KCl , KNO_3 , NH_4NO_3).

ДЖЕРЕЛА ЕЛЕКТРОЕНЕРГІЇ. Акумулятори

Акумулятори

електрохімічні системи, які є джерелом електричної енергії багаторазового використання і здатні працювати в циклічному режимі:



Гальванічні елементи акумулятора послідовно об'єднують в акумуляторні батареї.

ДЖЕРЕЛА ЕЛЕКТРОЕНЕРГІЇ. Паливні гальванічні елементи

Паливними називаються гальванічні елементи, в яких електрична енергія виробляється за рахунок окиснення природного газу, водню тощо.

Разом з допоміжними пристроями гальванічні елементи називають **електрохімічними генераторами**. В паливних гальванічних елементах активна речовина підводиться безперервно в процесі його роботи.

ДЗЕТА (ξ) – ПОТЕНЦІАЛ (електрокінетичний потенціал) – потенціал, що виникає в дифузійній частині ПЕШ по площині ковзання при переміщенні фаз відносно одна одної. Фізичний зміст ξ -потенціалу – робота, необхідна для переміщення одиничного заряду з точки в об'ємі розчину з нульовим потенціалом у площину ковзання з потенціалом, який дорівнює ξ .

ДІАЛІЗ – самочинний процес переходу домішок через мембрану, який використовують для очищення колоїдних розчинів та розчинів ВМС від низькомолекулярних речовин.

ДИСПЕРГУВАННЯ – одержання часточок дисперсної фази з твердих або рідких тіл шляхом їх подрібнення для створення максимально можливої питомої між фазної поверхні.

ДИСПЕРСІЙНИЙ АНАЛІЗ – визначення розмірів, форми та концентрації частинок дисперсної фази.

ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ – такі гетерогенні системи, що складаються не менше ніж з двох фаз, одна з яких – **дисперсна фаза** – є подрібненою (перервною), має високорозвинену поверхню і розподілена в іншій – **дисперсійному середовищі**, фазі що є безперервною, неподрібною частиною системи.

Дисперсні системи класифікують на низкою ознак.

1) Класифікація за дисперсністю.

Залежно від розмірів часточок дисперсної фази розрізняють:

- Грубодисперсні системи (розмір часточок дисперсної фази $a > 10^{-5}$ м);
- Мікрогетерогенні ($a = 10^{-7} \dots 10^{-5}$ м);
- Колоїдні системи ($a = 10^{-9} \dots 10^{-7}$ м);
- справжні (істинні) розчини ($a < 10^{-9}$ м).

2) Класифікація за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища

Дев'ять (на практиці реалізуються лише вісім) комбінацій дисперсної фази і дисперсійного середовища у різних агрегатних станах.

| Дисперсна фаза | Дисперсійне середовище | Умовне позначення системи | Назва системи, приклади |
|----------------|------------------------|---------------------------|-------------------------|
|----------------|------------------------|---------------------------|-------------------------|

| | | | |
|-------------|-------------|-----|-------------------------------|
| Газ | Газ | Г/Г | Космічний простір |
| Рідина | | Р/Г | Туман |
| Тверде тіло | | Т/Г | Дим, пил, порошки |
| Газ | Рідина | Г/Р | Піни, газові емульсії |
| Рідина | | Р/Р | Емульсії |
| Тверде тіло | | Т/Р | Суспензії, колоїдні розчини |
| Газ | Тверде тіло | Г/Т | Тверда піна, пористі тіла |
| Рідина | | Р/Т | Тверді емульсії |
| Тверде тіло | | Т/Т | Тверді золі, сплави, мінерали |

3). Класифікація за характером взаємодії дисперсної фази і дисперсійного середовища:

- системи, у яких наявна досить сильна молекулярна взаємодія дисперсної фази і дисперсійного середовища, називають *ліофільними* або *оборотними*;

- системи, у яких практично відсутня взаємодія між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем, називають *ліофобними* або *необоротними*.

Якщо дисперсійним середовищем є вода, то системи, відповідно, називають *гідрофільними* та *гідрофобними*.

4). Класифікація за мірою структурованості часточок дисперсної фази (за характером взаємодії між часточками дисперсної фази):

- **вільнодисперсні** – частинки дисперсної фази не зв'язані між собою, незалежно переміщуються у дисперсійному середовищі під впливом теплового руху і сили тяжіння (лізолі, розведені суспензії та емульсії, аерозолі);

- **зв'язанодисперсні** - системи, в яких часточки дисперсної фази за рахунок значних сил міжмолекулярної взаємодії утворюють у дисперсійному середовищі просторові сітки або каркаси (структури). Такі утворення не можуть переміщуватися у дисперсійному середовищі і здатні лише коливатися відносно стану рівноваги (*гелі*, концентровані суспензії – *пасті*, концентровані *емульсії*, *порошки*). Зв'язанодисперсні системи мають деякі властивості, подібні до властивостей твердих тіл.

ДИСПЕРСНІСТЬ – величина, обернена розміру частинок дисперсної фази.

ДРАГЛІ – структуровані твердоподібні системи, заповнені рідиною, каркас яких утворений молекулами ВМС. Драглі виникають внаслідок процесів набрякання сухих полімерів у «підходящому» розчиннику або драглювання розчинів полімерів.

Е

ЕНЕРГІЯ

міра інтенсивності різних форм руху матерії.

Види енергії: кінетична (E_k), потенціальна (E_p), механічна, електрична, хімічна тощо. Для кількісної характеристики запасу енергії термодинамічної системи або зміни енергії в певних термодинамічних процесах використовують ряд функцій.

ЕНЕРГІЯ ВНУТРІШНЯ –U

термодинамічна функція, яка характеризує загальний запас енергії системи і включає всі види енергії руху і взаємодії складових часток системи (кінетичну енергію молекулярного руху (поступального і обертального); міжмолекулярну енергію притягання та відштовхування часток; внутрішню молекулярну або хімічну енергію; внутрішньоядерну та енергію електричного збудження тощо. Визначити абсолютне значення внутрішньої енергії термодинамічної системи неможливо, але зміну внутрішньої енергії системи в результаті перебігу певного термодинамічного процесу можна оцінити.

Внутрішня енергія є функцією стану, зміна внутрішньої енергії при переході системи з початкового стану (1) в кінцевий стан (2) дорівнює :

$$\Delta U = U_2 - U_1, \text{ кДж (Дж, кал)} \quad \text{де } 1 \text{ Дж} = 4,18 \text{ кал.}$$

Стандартна зміна внутрішньої енергії (ΔU_{298}^0) відноситься до одного моля речовини за стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

ЕНЕРГІЯ Гельмгольца (ізохорно –ізотермічний потенціал, F)

- термодинамічна функція стану, яка оцінює величину вільної енергії системи і може бути використана системою для виконання роботи за умов проведення процесу при V , $T = \text{const}$.

Енергія вільна є функцією стану термодинамічної системи і дорівнює:

$$F = U - TS.$$

Одиниці вимірювання –Дж, кал.

Зміна потенціалу Гельмгольца закритої системи в результаті перебігу будь-якого процесу:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

$$dF = dU - TdS$$

Величина ΔF є критерієм напрямку довільного процесу в закритій системі:

$\Delta F < 0$ – процес іде довільно в прямому напрямі;

$\Delta F > 0$ – процес іде довільно у зворотному напрямі, або є неможливим при $\Delta F \gg 40 \text{ кДж/моль}$;

$\Delta F = 0$ – реалізується стан термодинамічної рівноваги.

- **Стандартна вільна енергія утворення речовини ($\Delta F_{f,298}^0$)** дорівнює зміні енергії при утворенні одного моля речовини з простих речовин за стандартних умов.

- **Для простих речовин, стійких за стандартних умов**

$$\Delta F_{f,298}^0(\text{простої речовини}) = 0$$

- **Зміну вільної енергії в результаті перебігу хімічної реакції (($\Delta F_{p-ції, 298}$) розраховують за формулою:**
 - при стандартній температурі

$$\Delta F_{p-ції, 298} = \sum_{(прод.)} n_i \Delta F_{f,i}^0 - \sum_{(вих.реч.)} n_j \Delta F_{f,j}^0;$$

- для нестандартних температур:

$$\Delta F_{p-ції, T} = \Delta U_{p-ції, 298} - T \Delta S_{p-ції, 298} \quad (\text{наближений розрахунок});$$

$$\Delta F_{p-ції, T} = \Delta U_{p-ції, T} - T \Delta S_{p-ції, T} \quad (\text{точний розрахунок}).$$

ЕНЕРГІЯ Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал, G)

термодинамічна функція, яка оцінює величину вільної енергії і може бути використана системою для виконання роботи, якщо процес проводиться за умов: P, T=const.

Енергія вільна є функцією стану термодинамічної системи і дорівнює:

$$G = H - TS,$$

де H – ентальпія, S – ентропія. Одиниці вимірювання кДж, кал.

Зміна енергії Гіббса закритої системи в будь-якому термодинамічному процесі визначається сумарним впливом зміни ентальпійного (ΔH) та ентропійного ($T\Delta S$) факторів

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

$$dG = dH - T \cdot dS$$

Фізична суть ентальпійного ентропійного факторів

| ΔH - ентальпійний фактор | ΔS - зміна ентропії системи | $T\Delta S$ – ентальпійний фактор |
|--|--|---|
| - міра прагнення системи до впорядкування її структурних елементів | - міра прагнення системи до збільшення безладдя та хаотичного руху в системі | - зв'язана енергія |

Величина ΔG є критерієм напрямку довільного процесу в закритій системі:

$\Delta G < 0$ – процес іде довільно в прямому напрямі;

$\Delta G > 0$ – процес іде довільно в зворотному напрямі або є неможливим при $\Delta G \gg 40$ кДж/моль;

$\Delta G = 0$ – реалізується стан термодинамічної рівноваги.

- **Стандартна вільна енергія утворення речовини ($\Delta G_{f, 298}^0$)** - зміна енергії Гіббса при утворенні одного моля речовини з простих речовин, взятих в стійких агрегатних станах (за стандартних умов), якій відповідає рівняння хімічної реакції.

- **Для простих речовин, стійких за стандартних умов**

$$\Delta G_{f, 298}^0(\text{простої речовини}) = 0$$

- **Зміна вільної енергії в результаті перебігу хімічної реакції ($\Delta G_{p-ції, 298}$) розраховують за формулою:**

- при стандартній температурі ($T = 298 \text{ K}$) та тиску $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$

$$\Delta G_{p-ції, 298} = \sum_{(\text{прод})} n_i \Delta G_{f,i}^0 - \sum_{(\text{вих.реч.})} n_j \Delta G_{f,j}^0;$$

- для температур, відмінних від стандартної:

$$\Delta G_{p-ції, T} = \Delta H_{p-ції, 298} - T \Delta S_{p-ції, 298} \quad (\text{наближений розрахунок});$$

$$\Delta G_{p-ції, T} = \Delta H_{p-ції, T} - T \Delta S_{p-ції, T} \quad (\text{точний розрахунок}).$$

Взаємозв'язок між енергіями Гіббса та Гельмгольца (для ідеального газу):

$$\Delta G = \Delta F + \Delta nRT.$$

ЕНЕРГІЯ КРИСТАЛІЧНОЇ РЕШІТКИ

Енергією йонної кристалічної решітки ($E_{\text{реш}}$)

називається зміна енергії в процесі розпаду 1моля кристалічної речовини на нескінченно віддалені між собою йони, що перебувають при температурі абсолютного нуля. На практиці часто енергією йонної решітки називають зміну ентальпії в тому ж процесі при 298 К.

ЕНЕРГІЯ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

мінімальна кількість енергії, яку треба надати для розриву хімічних зв'язків в 1моль речовини з утворенням ізольованих атомів.

$$\Delta H_{\text{дис}} = E_{\text{хім. зв.}}$$

Енергію хімічних зв'язків складної сполуки розраховують за величиною енергії, що виділяється при утворенні речовини з атомів ($\Delta H_{f, \text{ат}}, (X)$) (стандартна атомна ентальпія утворення сполуки):

$$(\Delta H_{f, \text{ат}}(X)) = -\sum n E_{\text{хім. зв.}}$$

де число n дорівнює кількості зв'язків в молекулі.

ЕНЕРГОВМІСТ – ЕНТАЛЬПІЯ

функція, яка оцінює величину енергії системи, що перебуває в умовах сталого тиску, і чисельно дорівнює сумі внутрішньої енергії та добутку тиску на об'єм:

$$H = U + PV$$

Добуток PV характеризує величину потенційної енергії, яка може перейти у кінетичну енергію часточок системи в результаті її розширення при ізобарному нагріванні. Тому **ентальпія характеризує повний запас енергії системи – її енерговміст** при сталому тиску ($p = \text{const}$). **Ентальпія є функцією стану.**

Абсолютне значення ентальпії будь якої системи визначити неможливо. Зміна ентальпії при переході системи з її початкового стану (1) в кінцевий стан (2) дорівнює:

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

Одиниця вимірювання – Дж, кал.

Стандартна ентальпія ($\Delta H_{f,298}^0$) відноситься до одного моля речовини за стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

ЕНТАЛЬПІЯ УТВОРЕННЯ РЕЧОВИН

Стандартна ентальпія утворення речовини ($\Delta H_{f,298}^0(X)$) тепловий ефект реакції утворення одного моля складної речовини з простих речовин, перебувають у стійких агрегатних станах, за стандартних умов.

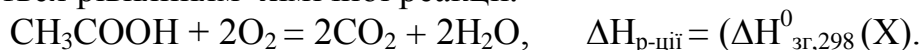
Стандартна ентальпія утворення простої речовини в стійкому агрегатному стані за стандартних умов приймають за нуль.

Стандартна ентальпія термодинамічної дисоціації складної речовини на прості речовини ($\Delta H_{\text{дис}}^0$) дорівнює стандартній ентальпії її утворення, взятій з протилежним знаком:

$$\Delta H_{\text{дис}}^0 = -\Delta H_{f,298}^0(X).$$

ЕНТАЛЬПІЯ ЗГОРАННЯ

Стандартна ентальпія згорання складної речовини ($\Delta H_{\text{зг},298}^0(X)$) тепловий ефект реакції згорання одного моля сполуки в атмосфері кисню з утворенням оксидів за стандартних умов при стійких агрегатних станах усіх учасників реакції. Наприклад, процес згорання ацетатної кислоти відображається рівнянням хімічної реакції.



Тепловий ефект таких хімічних реакцій, віднесений до одного моля органічної речовини, є стандартною ентальпією її згорання ($\Delta H_{\text{зг},298}^0(X)$)

ЕНТАЛЬПІЯ ГІДРАТАЦІЇ

Стандартна ентальпія утворення 1 моля гідратованих йонів з простих речовин ($\Delta H_{f, \text{йон}}^0$) – дорівнює тепловому ефекту процесу переведення відповідної кількості простої речовини у розчин з утворенням одного моля гідратованих йонів за стандартних умов.

Стандартну ентальпію утворення 1моля гідратованих йонів Гідрогену з простої речовини прийнято за нуль:

$$(\Delta H_{f, (\text{H}^+ \text{aq})}^0)=0.$$

ЕНТАЛЬПІЯ ГІДРАТАЦІЇ РЕЧОВИН

(Для речовин з йонною кристалічною решіткою)

Стандартна ентальпія гідратації одного моля сполуки (X) дорівнює сумі стандартних ентальпій утворення гідратованих йонів, на які вона повністю дисоціює в розчині під дією молекул розчинника:

$$\Delta H_{\text{гідр}}^0(X) = \sum n_i \Delta H_{f, \text{йон}}^0.$$

Стандартна ентальпія гідратування речовини ($\Delta H_{\text{гідр/утв}}^0$) - тепловий ефект процесу приєднання до одного моля безводної солі відповідної кількості кристалізаційної води з утворенням стійкого кристалогідрату за стандартних умов.

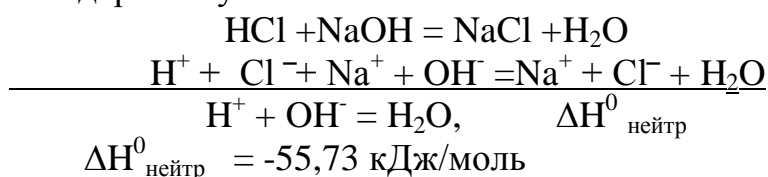
Стандартна ентальпія гідратування речовини - визначається як різниця між стандартними величинами ентальпії розчинення безводної речовини та ентальпії розчинення кристалогідрату:

$$(\Delta H^0_{\text{гдр/утв}})(X) = \Delta H^0_{\text{розч.}}(X) - \Delta H^0_{\text{розч.}}(X \cdot n\text{H}_2\text{O})$$

ЕНТАЛЬПІЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ У РОЗЧИНАХ

Стандартна ентальпія нейтралізації ($\Delta H^0_{\text{нейтр}}$) тепловий ефект реакції нейтралізації однієї молярної маси еквівалента кислоти однією молярною масою еквівалента основи за стандартних умов.

Стала нейтралізації – тепловий ефект реакції нейтралізації однієї молярної маси еквівалента сильної кислоти однією молярною масою еквівалента лугу за стандартних умов.:

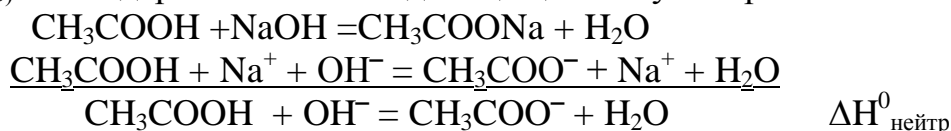


Стандартна ентальпія нейтралізації одного моля слабого електроліту сильним електролітом визначається за рівнянням, яке враховує теплові ефекти двох паралельних процесів – дисоціацію слабого електроліту та його нейтралізацію:

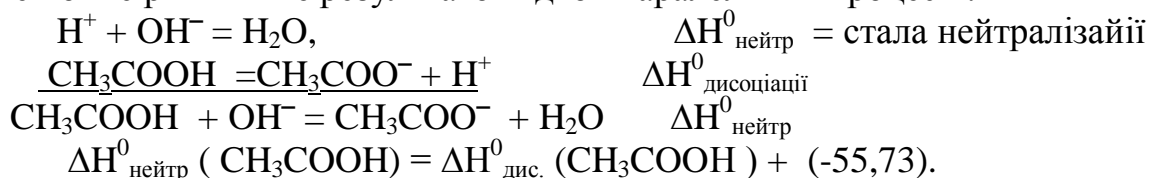
$$\Delta H^0_{\text{нейтр (сл.електр)}} = \Delta H^0_{\text{дис. (сл.електр.)}} + (-55,73),$$

де $\Delta H^0_{\text{дис. (сл.електр.)}}$ – стандартна ентальпія дисоціації сполуки в розчині.

Наприклад :



Скорочене йонне рівняння є результатом двох паралельних процесів:



Стандартна ентальпія розчинення ($\Delta H^0_{\text{розч.}}(X)$) - тепловий ефект розчинення одного моля речовини (X) в нескінченно розбавленому розчині за стандартних умов. Стандартна ентальпія розчинення сполуки дорівнює алгебраїчній сумі її стандартних ентальпій дисоціації та гідратації:

$$\Delta H^0_{\text{розч.}}(X) = \Delta H^0_{\text{дис.}}(X) + \Delta H^0_{\text{гдр.}}(X).$$

ЕНТРОПІЯ (S)

- це характеристика тієї кількості енергії, яка не може бути переведена в роботу і розсіюється у вигляді тепла.

- це величина, що характеризує будь-яку систему і визначає напрям довільного процесу та його межі.

ЕНТРОПІЯ –ВЕЛИЧИНА СТАТИСТИЧНА

За теорію Л.Больцмана (1868-1871) з позиції статистичної термодинаміки ентропія пов'язана з термодинамічною ймовірністю системи (W) числом мікростанів, через які може реалізуватись певний макростан системи:

$$S = k \ln W,$$

де k - константа Больцмана, $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{23}$ Дж/К;

R – універсальна газова стала.

Для одного моля речовини рівняння набуває вигляду: $S = R \ln W$.

Ентропія системи розглядається як сума складових, які відносяться до різних форм руху часточок (поступального, обертального, коливального видів руху атомів, атомних груп, молекул, електронів тощо):

$$S = S_{\text{поступ}} + S_{\text{оберт}} + S_{\text{коливальний}} + S_{\text{електронів}} + \dots$$

Число мікростанів термодинамічної системи, тобто число різних видів руху її складових часток, визначають в цілому ступінь неупорядкованості систем. Тому

- ентропія характеризує стан безладдя в системі – вона зростає при збільшенні неупорядкованості системи;

- стан з меншим порядком є більш ймовірним (другий закон термодинаміки).

Зміна ентропії в термодинамічному процесі зумовлена зміною термодинамічної ймовірності при переході системи з стану W_1 до W_2

$$\Delta S = R \ln W_2 / W_1$$

Для ідеальних газів при сталій температурі термодинамічна ймовірність ізольованої системи пропорційна її об'єму і тоді можна записати:

$$\Delta S = R \ln V_2 / V_1$$

Помноживши праву і ліву частини рівності на абсолютну температуру, отримаємо:

$$\Delta S \cdot T = R T \cdot \ln (V_2 / V_1),$$

де $R T \cdot \ln(V_2 / V_1)$ – робота ізотермічного оборотного процесу, яка, в свою чергу, дорівнює кількості теплоти ($A = q_T$). Тоді

$$q_T = \Delta S \cdot T$$

Зміна ентропії складного процесу

- є сумою змін ентропії в окремих його стадіях.

- ентропія складної системи дорівнює сумі ентропій складових частин системи.

Наприклад, при нагріванні води від 250 К до 423 К сумарна зміна ентропії складного процесу дорівнює:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{нагрівання 1}} + \Delta S_{\text{плавлення}} + \Delta S_{\text{нагрівання 2}} + \Delta S_{\text{кипіння}} + \Delta S_{\text{нагрівання 3}}$$

$$250 \div 273 \text{ К} \quad 273 \text{ К} \quad 273 \div 373 \text{ К} \quad 373 \text{ К} \quad 373 \div 423 \text{ К}$$

ЕБУЛІОСКОПІЯ - метод визначення молекулярної маси розчиненої речовини за температурою кипіння розчинів.

ЕЛЕКТРОЛІТ

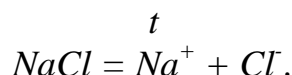
Електролітами називаються сполуки, розплави або розчини яких проводять електричний струм.

В розчинах або розплавах електроліти існують у вигляді йонів, здатних рухатися незалежно один від одного:

- в розчинах йони утворюються в результаті взаємодії речовини з молекулами розчинника в процесі сольватації (гідратації) і наступної дисоціації:



- в розплавах електролітів йони утворюються в результаті термічної дисоціації речовини

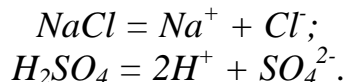


ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ. Теорія Арреніуса (1887 р.)

Процес розпаду речовини в розчинах на йони під впливом полярних молекул розчинника називають *електролітичною дисоціацією*.

Основні положення теорії електролітичної дисоціації

1. Молекули електролітів в розчинах дисоціюють на еквівалентну кількість позитивно і негативно заряджених йонів:



2. Процес дисоціації на йони є кінетично оборотним. У стані рівноваги швидкості процесів дисоціації та молекуляризації речовини однакові, стан рівноваги дисоціації є *динамічним*.

3. Процеси дисоціації кількісно характеризуються ступенем дисоціації (α), що дорівнює відношенню числа молекул, що дисоціювали (n), до початкової кількості молекул (N):

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

Величина α завжди менше від одиниці. Ступінь дисоціації речовини (α) залежить від:

- природи речовини, яка визначає величину ступеня дисоціації – слабкі електроліти ($\alpha < 3\%$), середні ($\alpha = 3 \dots 30\%$) та сильні ($\alpha > 30\%$);
- концентрації речовини, при збільшенні якої ступінь дисоціації зменшується, а при розбавленні розчину – зростає;
- температури, при збільшенні якої ступінь дисоціації речовини в розчині зростає

4. Сили електростатичної взаємодії йонів при розчиненні послаблюються відповідно до закону Кулона, за яким сила взаємного притягання між йонами пропорційна добутку їх зарядів і обернено пропорційна квадрату відстані між ними:

$$F = k \frac{z_1 z_2}{\epsilon l^2},$$

де F – сила притягання між йонами; z_1 і z_2 – заряди йонів; l – відстань між йонами; ε – відносна діелектрична проникність; k – коефіцієнт.

5. Сила електростатичної взаємодії між йонами в розчині малі, вони суттєво не впливають на властивості розчинів і тому ними можна нехтувати.

Недоліки теорії Арреніуса:

- дисоціація речовини на йони вважається фізичним процесом, тобто не враховуються сили взаємодії розчиненої речовини з розчинником;
- сильні електроліти частково дисоційовані в розчині;
- не враховуються сили взаємодії між йонами в розчині, тому теорію Арреніуса не можна застосовувати для характеристики властивостей розчинів сильних електролітів;
- закономірності, виведені на основі теорії електролітичної дисоціації Арреніуса, характеризують тільки властивості розчинів слабких електролітів.

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ. Ізотонічний коефіцієнт

Ізотонічний коефіцієнт (i) – величина, яка показує, у скільки разів зростає число часточок в розчині в результаті електролітичної дисоціації речовини при її розчиненні.

Ізотонічний коефіцієнт дорівнює відношенню загальної кількості часточок розчиненої речовини у розчині до кількості речовини у її початковому молекулярному стані. Загальна кількість часточок в розчині є сумою кількості йонів ($nC \cdot \alpha$) та кількості молекул, що залишились в недисоційованому стані ($(1-\alpha)C$):

$$i = \frac{nC \cdot \alpha + (1 - \alpha)C}{C},$$

де α – ступінь дисоціації електроліту; n – кількість йонів, утворених при дисоціації речовини; C – концентрація розчиненої речовини.

Зв'язок між ізотонічним коефіцієнтом та ступенем дисоціації електроліту:

$$i = 1 + \alpha(n - 1); \quad i > 1.$$

Збільшення загальної кількості часточок при розчиненні впливає на колігативні властивості розчинів електролітів:

- осмотичний тиск:

$$\pi = iCRT;$$

- зниження температури замерзання та збільшення температури кипіння розчинів в порівнянні з розчинником:

$$\Delta T_{\text{експ.}} = i\Delta T_{\text{теор.}}$$

На основі теорії електролітичної дисоціації встановлено закономірності йонної рівноваги в розчинах електролітів.

ЕКСТРАКЦІЯ

процес вилучення речовини, розчиненої в певному розчиннику, шляхом додавання іншого розчинника (екстрагента), який не змішується з першим і краще розчиняє речовину, яку добувають.

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ. Питома електропровідність.

Електропровідність розчинів та розплавів електролітів виникає внаслідок впорядкованого руху йонів до протилежно зарядженого електрода в електричному полі. Електропровідність чисельно виражається через величину сили струму (I), який проходить через розплав або розчин.

Питома електропровідність (κ) чисельно дорівнює силі струму (I), створеного йонами під час їх руху в об'ємі розчину 1 м^3 через площу 1 м^2 при різниці потенціалів 1 В .

На величину питомої електропровідності впливають:

- природа електроліту і розчинника, від яких залежить швидкість руху йонів;
- концентрація електроліту: при її збільшенні зростає число носіїв електричного заряду;
- ступінь дисоціації електроліту: при збільшенні $\alpha \rightarrow 1$ число носіїв заряду зростає.

В зв'язку з тим, що при збільшенні концентрації розчиненої речовини ступінь дисоціації зменшується, залежність питомої електропровідності від концентрації має екстремальний характер (проходить через максимум).

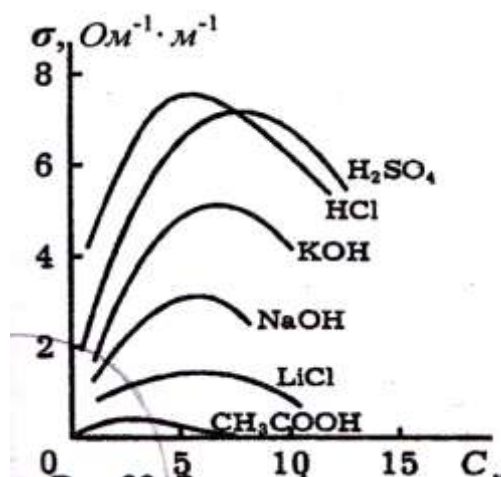


Рис.6 Залежність питомої електропровідності розчинів електролітів від концентрації

Провідники електричного струму поділяють на 2 групи:

- провідники першого роду, електропровідність яких зумовлена електронами;
- провідники другого роду, електропровідність яких зумовлена рухом йонів в розчинах електролітів.

Молярна електропровідність (λ)

дорівнює електропровідності розчину, в якому міститься 1 моль електроліту при відстані між електродами 1 м ; розмірність $[\text{Ом}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ м}^2]$.

Співвідношення між питомою та молярною електропровідністю відповідає рівнянню:

$$\lambda = \frac{\sigma}{C} = \sigma \cdot V,$$

де V – розведення; $V = \frac{1}{C}$ [$\text{м}^3/\text{моль}$]. Розведення дорівнює об'єму розчину, в якому розчинено 1 моль електроліту.

В системі одиниць СГС використовується поняття еквівалентної електропровідності ($\lambda_{\text{екв}}$), яка дорівнює провідності розчину, в якому міститься 1 моль еквівалентів речовини при відстані між електродами 1 см:

$$\Lambda_{\text{екв}} = \frac{\sigma \cdot 1000}{C(1/zX)}, \text{ Ом}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ см}^2$$

де $C(1/zX)$ - еквівалентна концентрація, моль/л ;

1000 – коефіцієнт перерахунку см^3 в л.

Співвідношення між λ та $\Lambda_{\text{екв}}$:

$$\lambda = \lambda_{\text{екв}} \cdot z \cdot 10^{-4},$$

де $\lambda_{\text{екв}}$ [$\text{Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1} = \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$],

λ [$\text{Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1} = \text{См м}^2 \text{ моль}^{-1}$].

На величину молярної електропровідності впливають:

- природа електроліту і розчинника, від яких залежить швидкість руху йонів;
- температура;
- концентрація електроліту;
- ступінь дисоціації електроліту.

При розбавленні розчину молярна електропровідність поступово зростає і досягає *максимальної величини* (λ_{∞}). Максимальна молярна електропровідність не залежить від подальшого розбавлення розчину і називається *молярною електропровідністю при нескінченному розведенні* (або граничною електропровідністю).

Молярна електропровідність при нескінченному розведенні зростає при збільшенні температури в результаті зменшення в'язкості розчинника (закономірності руху йонів в електричному полі).

ЕБУЛЮСКОПІЧНА КОНСТАНТА

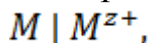
молярне підвищення температури кипіння розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини в 1 кг розчинника за умови утворення ідеального розчину.

ЕБУЛЮСКОПІЯ - метод визначення молекулярної маси розчиненої речовини за допомогою вимірювання температури кипіння ідеального розчину.

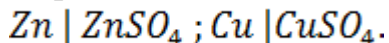
ЕЛЕКТРОД

Електрод – система, яка складається з електронопровідної фази (метал, графіт, напівпровідник), що контактує з йонним провідником – розчином (розплавом) електроліту. На межі контакту двох фаз виникає подвійний електричний шар.

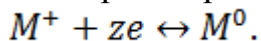
Електрод зображується схематично:



де рисочка позначається поверхня розподілу фаз. Наприклад:



Електродна реакція записується як напівреакція відновлення за рівнянням:



ЕЛЕКТРОД. КЛАСИФІКАЦІЯ

Робота електродів обумовлена йонами між твердою фазою та розчином:

- Електроди, які працюють за рахунок обміну катіонами, називають *оборотними відносно катіона*;
- Електроди, які працюють за рахунок обміну аніонами, називають *оборотними відносно аніона*.

Електроди першого роду

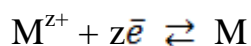
- **Металічні електроди** – оборотні відносно катіонів; складаються з провідника – металу, зануреного в розчин електроліту, який містить однойменні катіони.
- **Газові електроди** – оборотні відносно катіонів або аніонів. Побудовані з провідника – інертного матеріалу (графіт, платина), який безперервно насичується газом і занурено у розчин, що містить відповідні газу йони.

Водневий електрод – оборотний відносно катіона H^+ .

Хлоридний електрод – оборотний відносно аніонів Cl^-

Кисневий електрод – оборотний відносно катіонів H^+ в кислому середовищі або аніонів OH^- в лужному середовищі.

- **Амальгамні електроди** – на півелементи, оборотні відносно катіонів. Тверда фаза електроду є амальгамою будь-якого металу, яка знаходиться в контакті з розчином, що містить йони цього металу ($M^{z+}|M, Hg$). Для більшості металів ртуть не бере участі в електродній реакції, а потенціал електрода визначається реакцією



І залежить від активності металу в амальгамі та розчині.

Електроди другого роду

системи, в яких метал електрода вкритий шаром важкорозчинної солі цього металу і знаходиться в розчині, в якому міститься розчинний електроліт з однойменними аніонами., наприклад, хлорсрібний електрод $Ag|AgCl|KCl$, каломельний електрод $Hg|Hg_2Cl_2|KCl$.

Електроди окисно-відновні

не обмінюються з розчином ні катіонами, ні аніонами. В них провідник є інертного матеріалу (платина) є тільки джерелом або приймачем електронів, які

приєднуються або віддаються йонами, що знаходять в розчині, в процесах відновлення або окиснення.

Йонселективні електроди побудовані:

- з кристалічних речовин, або іонообмінних мембран, або рідких іонообмінників, занурених у розчин електроліту;
- різниця потенціалів виникає між внутрішнім – допоміжним електродом і зовнішнім розчином та обумовлена присутністю йона, що знаходиться в рівновазі з мембраною.

Приклади йонселективних електродів:

- **скляний електрод**, який містить скляну мембрану і оборотний відносно протонів;
- електроди, оборотні відносно йонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ag^+ , NO_3^- тощо.
-

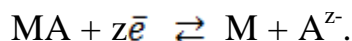
ЕЛЕКТРОДИ ДРУГОГО РОДУ

Електроди другого роду

електроди другого роду складаються з металічного провідника (М), на який нанесений шар важкорозчинної сполуки цього металу (МА: солі, оксиди, гідроксиди), зануреного в розчин електроліту, що містить однойменний з важкорозчинною сполукою аніон. Схематичний запис електрода II роду:



На електроді відбувається реакція:



Електродний потенціал електрода II роду визначається за рівнянням:

$$\varphi_{\text{A}^{z-}|\text{MA,M}} = \varphi_{\text{A}^{z-}|\text{MA,M}}^0 - \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{A}^{z-}}$$

Величина потенціалу другого роду залежить від концентрації аніонів важкорозчинної сполуки в розчині. При сталій величині концентрації розчину потенціал електрода II роду залишається сталим.

Електроди II роду найчастіше використовують в гальванічних елементах як електроди порівняння. Найчастіше використовують такі електроди (T=298 K):

| № п/п | Схема та назва | Конц-ція електроліту | Рівняння напівреакції | Вираз для обчислення φ | φ , В |
|-------|--|----------------------|--|---|---------------|
| 1. | Каломельний $\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Cl}^-$ | 0,1М КСІ | $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ | $\varphi = \varphi^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$ | 0,342 |
| | | 1М КСІ | | | 0,282 |
| | | насич.КСІ | | | 0,244 |

| | | | | | |
|----|--|------------|---|---|-------|
| 2. | Каломельний Ag,AgCl Cl ⁻ | насич. KCl | $\text{AgCl} + \bar{e} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ | $\varphi = \varphi^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$ | 0,222 |
|----|--|------------|---|---|-------|

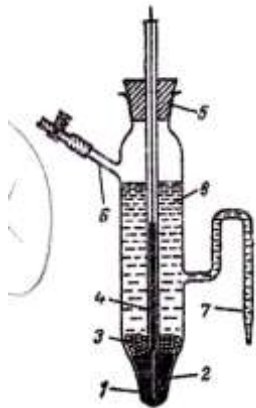


Рис. 7 Будова каломельного електрода
1 - Pt; 2, 4 - Hg; 3 – Hg₂Cl₂, 5 – корок,
6 – трубка для заповнення електролітом;
7 – сифон; 8 – розчин HCl

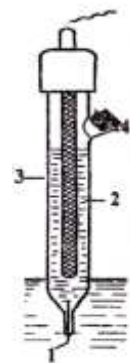


Рис.8 Будова хлорсрібного електрода
1 – капіляр з азбестовим шнуром;
2 – розчин KCl; 3 – Ag, вкритий шаром
AgCl (насич.); 4 – отвір для заповнення
розчином KCl

ЕЛЕКТРОДИ ПЕРШОГО РОДУ

Електроди першого роду є металічними або газовими системами, що перебувають в стані рівноваги з відповідними йонами розчину, обмінюючись з ним катіонами або аніонами.

Представники електродів першого роду

| № п/п | Напіврівняння реакції | φ_0 , В | Вираз для обчислення φ |
|--|--|-----------------|--|
| Металічні | | | |
| 1. | $M^{z+} + z\bar{e} \rightleftharpoons M$ | | $\varphi_{M^{z+} M} = \varphi_{M^{z+} M}^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{M^{z+}}$ |
| Газові (парціальні тиски газів дорівнюють 1 атм) | | | |
| 2. | $2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2$ | 0,00 | $\varphi_{2H^+ H_2} = 0,059 \lg a_{H^+}$ |
| 3. | $Cl_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Cl^-$ | 1,36 | $\varphi_{Cl_2 2Cl^-} = 1,36 - 0,059 \lg a_{Cl^-}$ |

| | | | |
|------------|--|--------|---|
| 4. | $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O},$ (pH < 7) | 1,23 | $\varphi_{\text{H}^+, \text{O}_2 \text{H}_2\text{O}} = 1,23 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$ |
| | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$ (pH > 7) | 0,40 | $\varphi_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O} \text{OH}^-} = 0,40 - 0,059 \lg a_{\text{OH}^-}$ |
| Амальгамні | | | |
| 5. | $\text{Mz}^+ + z\bar{e} \rightleftharpoons \text{M}$ | -0,352 | $\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M}(\text{Hg})}}$ |

ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

При контакті металу з розчином електроліту на межу розподілу фаз виникає рівноважна різниця потенціалів і утворюється подвійний електричний шар. Абсолютну величину різниці потенціалів подвійного електричного шару визначити неможливо.

На практиці використовують відносну величину, визначену порівняно з електродом, який вибрано за стандарт.

Таким *електродом порівняння є стандартний водневий електрод*. За умовну величину, що характеризує потенціал будь-якого електрода, прийнято електрорушійну силу гальванічного елемента, складеного з досліджуваного електрода і стандартного водневого електрода.

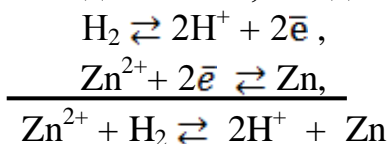
Електродним потенціалом певного електрода (φ) прийнято називати електрорушійну силу гальванічного елемента, виміряну відносно стандартного водневого електрода, потенціал якого прийнято за нуль.

Визначення знаку електродного потенціалу (за IUPAC)

В схематичних записах ланцюгів, що складаються для визначення електродних потенціалів, прийнято водневий електрод вказувати зліва. Наприклад, схему гальванічного елемента для визначення електродного потенціалу цинку:



Згідно зі схемою, цинк має відновитись, а водень – окислитись:

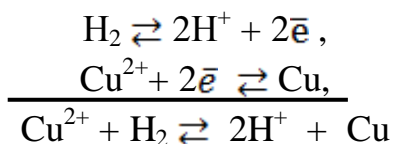


Зміна термодинамічного потенціалу цієї реакції $\Delta G > 0$, а електрорушійна сила ЕРС < 0 . В такому випадку досліджуваний електродний потенціал має від'ємний знак: $\varphi_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}} < 0$.

Схема гальванічного елемента, складеного з мідного і водневого електродів:



Реакції в цьому гальванічному елементі:



Зміна термодинамічного потенціалу цієї реакції $\Delta G < 0$, а електрорушійна сила ЕРС > 0 і реакція відбувається довільно. В цьому випадку досліджуваний електродний потенціал має позитивний знак: $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} > 0$.

Визначення знаку електродного потенціалу в парі зі стандартним водневим електродом за хімічними реакціями, що відбуваються в гальванічному елементі
 Основні положення розглянемо на прикладі довільної хімічної реакції ($\Delta G < 0$)

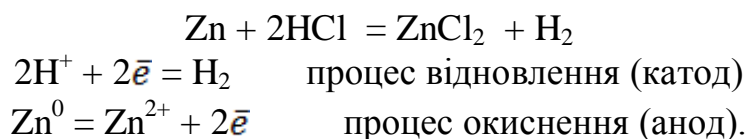


Схема гальванічного елемента має відповідати напівреакціям окиснення Цинку і відновлення Гідрогену:



В схематичному записі гальванічного елемента електрони рухаються зліва направо (від цинку до водню). Тому лівий електрод має негативний знак, а правий – позитивний.

Знак електродного потенціалу є однаковим з тим знаком заряду, який він має в гальванічному елементі в парі з водневим стандартним електродом.

За цим правилом:

- електродний потенціал цинкового електрода має негативний знак: $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} < 0$.

- електродний потенціал мідного електрода має позитивний знак: $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} > 0$.

Визначення знаку електродного потенціалу за будовою подвійного електричного шару на межі металу з розчином електроліту

Знак заряду електрода співпадає з зарядом металу на границі з розчином:

- Якщо метал заряджається негативно, то його електродний потенціал має від'ємний знак;
- При позитивному заряді поверхні металу його електродний потенціал є позитивною величиною.

ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ. РІВНЯННЯ Нернста

Величина електродного потенціалу (φ) визначається за рівнянням В.Нернста (1890 р.):

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

або

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]},$$

де φ^0 – стандартний електродний потенціал; z - заряд йона або число електронів, що беруть участь в окисно-відновному процесі; $[Ox]$, $[Red]$ – концентрація речовини в окисненій і відновленій формах відповідно.

Величина коефіцієнта $\frac{2,3RT}{F}$ залежить від температури і дорівнює:

| | | |
|-------------------|-------|-------|
| t, °C | 20 | 25 |
| $\frac{2,3RT}{F}$ | 0,058 | 0,059 |

В схематичному записі електродного потенціалу вказуються окиснена і відновлена форми, наприклад: $\varphi_{Zn^{2+}|Zn}$, $\varphi_{2H^+|H_2}$, $\varphi_{Sn^{4+}|Sn^{2+}}$.

ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ. СТАНДАРТНИЙ

Стандартним потенціалом електрода (φ^0) називається його електродний потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електрода за стандартних умов, якщо активність йонів, що беруть участь в електродному процесі, дорівнює одиниці.

Величина стандартного електродного потенціалу електрода (φ^0) залежить від:

- природи речовини;
- природи розчинника;
- температури.

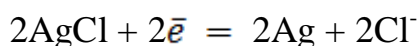
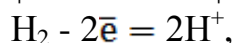
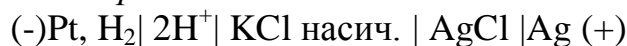
ЕЛЕКТРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ pH

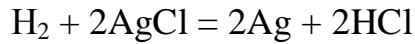
Для визначення pH розчину збирають гальванічний ланцюг, до складу якого входять два електроди:

- **електрод порівняння** (хлорсрібний, стандартний водневий, каломельний тощо). Електроди порівняння мають точно визначений електродний потенціал, який не залежить від концентрації визначуваних йонів.
- **електрод індикаторний (вимірювальний)**, який є оборотним відносно йонів H^+ . Індикаторними можуть слугувати електроди: водневий, скляний, хінгидронний тощо.

Схеми гальванічних ланцюгів для вимірювання pH розчинів

1. Гальванічний елемент з водневим індикаторним електродом та хлорсрібним електродом порівняння:





Методом компенсації експериментально визначають електрорушійну силу гальванічного ланцюга (ЕРС). Потенціал катода в насиченому розчині КСl є сталим і дорівнює 0,222 В, а потенціал анода визначають за формулою:

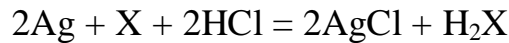
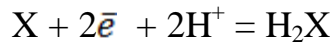
$$\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{pH}.$$

pH досліджуваного розчину:

$$\text{pH} = \frac{\text{ЕРС} - \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Ag,AgCl}}}{0,059}.$$

2. Гальванічний ланцюг з індикаторним хінгідронним електродом та хлорсрібним електродом порівняння:

В схемі гальванічного елемента прийняті такі позначення: X - хінон, H₂X – гідрохінон, які утворюють в еквімолекулярному співвідношенні суміш - хінгідрон.



Методом компенсації експериментально визначають електрорушійну силу гальванічного елемента (ЕРС). Потенціал анода дорівнює +0,222 В, а потенціал катода розраховують за формулою:

$$\varphi = \varphi_{\text{X},2\text{H}^+|\text{H}_2\text{X}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{X},2\text{H}^+|\text{H}_2\text{X}}^0 - 0,059 \text{pH}.$$

Розрахунок pH проводять за формулою:

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{X},2\text{H}^+|\text{H}_2\text{X}}^0 - \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Ag,AgCl}} - \text{ЕРС}}{0,059}.$$

3. В pH-метрах для вимірювання pH розчинів використовують гальванічний елемент, який має індикаторний скляний електрод та хлорсрібний електрод порівняння

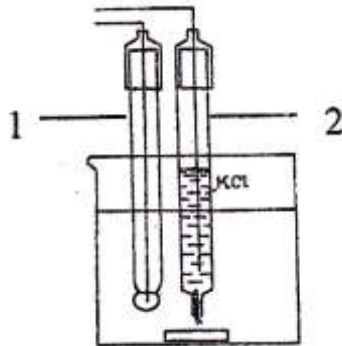
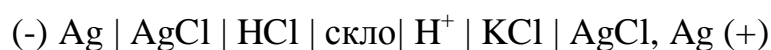


Рис.9 Гальванічний ланцюг для вимірювання pH розчинів:

1 – скляний електрод, 2 – хлорсрібний електрод



В цьому випадку рН розчину визначається:

$$pH = \frac{EPC - \varphi_{Cl^-|Ag,AgCl} + const}{0,059},$$

де *const* – це константа, яка залежить від сорту скла, з якого виготовлено скляний електрод, та потенціалу хлор срібного електрода, вміщеного в скляну кульку. Оскільки величина *const* невідома, розрахувати рН не можна; його визначають експериментально з використанням каліброваної шкали.

ЕЛЕКТРОРУШІЙНА СИЛА ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА

При замиканні гальванічного ланцюга виникає різниця потенціалів, яка в процесі роботи гальванічного елемента поступово зменшується і в стані рівноваги дорівнює нулю.

Електрорушійна сила (ЕРС) – це найбільша різниця електродних потенціалів гальванічного елемента, який працює за умов термодинамічно оборотного процесу.

Умови термодинамічно оборотного гальванічного процесу:

- електрорушійна сила гальванічного елемента (1, рис. 9) на нескінченно малу величину більше від зовнішньої електрорушійної сили (2), направленої назустріч (в прямому процесі);
- реакція може іти в зворотному напрямі під дією протилежно направленої електрорушійної сили (2), яка на нескінченно малу величину більше від ЕРС гальванічного елемента (1) (зворотний процес, електроліз).

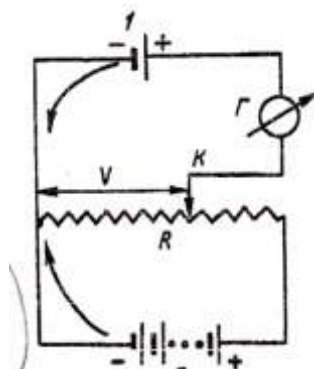


Рис.10 Схема, що пояснює роботу гальванічного елемента за умов термодинамічної оборотності процесу

Електрорушійна сила гальванічного елемента (за умов відсутності дифузійного потенціалу та при нехтуванні контактним потенціалом, який не залежить від природи електролітів), дорівнює:

$$EPC = \varphi_k - \varphi_a,$$

де φ_k та φ_a – відповідно, електродні потенціали катода і анода.

Стандартною електрорушійною силою гальванічного елемента (EPC^0) називається величина електрорушійної сили гальванічного елемента, визначена за стандартних умов, тобто при активності йонів біля катода і біля аноду 1 моль/л. Тоді

$$EPC^0 = \varphi_K^0 - \varphi_A^0.$$

ЕЛЕКТРОРУШІЙНА СИЛА. ВИМІРЮВАННЯ

Вимірювання електрорушійної сили EPC_x гальванічного елемента ведуть за умови відсутності струму в ланцюгу методом компенсації (рис. 11)

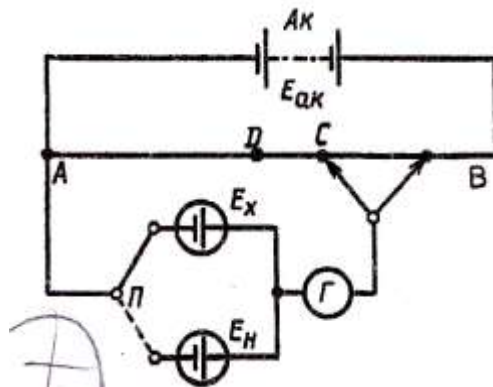


Рис. 11 Схема установки для вимірювання ЕРС гальванічного елемента методом компенсації

Основою цього методу є включення в ланцюг джерела струму (A_k), яке може врівноважити (скомпенсувати) EPC_x досліджуваного елемента. При вимірюванні пересувають рухомий контакт і знаходять точку компенсації (C), коли EPC_x досліджуваного елемента дорівнює падінню напруги на відрізок провідника AC . Оскільки ЕРС акумулятора не залишається сталою в процесі дослідження, то для порівняння використовують еталонне джерело струму (E_n), точка компенсації якого (D) відповідає моменту врівноваження E_n і падіння напруги на відріжку AD . Електрорушійна сила досліджуваного гальванічного елемента становить:

$$EPC_x = E_n \frac{AC}{CD},$$

де E_n – електрорушійна сила нормального елемента Вестона.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ РЯД СТАНДАРТНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ (РЯД НАПРУГ)

Стандартні електродні потенціали, розміщені в порядку зростання, утворюють ряд напруг.

- **Негативна величина електродного потенціалу** відповідає окисно-відновній системі (або металу), яка надсилає електрони до стандартного водневого електрода.
- **Позитивна величина електродного потенціалу** відповідає окисно-відновній системі (або металу), яка приймає електрони від стандартного водневого електрода.
- При збільшенні алгебраїчної величини стандартних потенціалів зменшується відновна здатність окисно-відновної системи (або металу) і зростає окисна здатність.

- При складанні гальванічних ланцюгів електрод з більш негативним потенціалом є анодом (окислюється), а електрод з більш позитивним потенціалом є катодом (іде напівреакція відновлення).
- За величинами стандартних потенціалів розраховують стандартну електрорушійну силу гальванічного елемента.
- За величиною стандартної електрорушійної сили визначають напрямок окисно-відновної реакції.
- За величинами стандартних потенціалів визначають константу рівноваги окисно-відновної реакції.

ЕЛЕКТРОЛІЗ

Електроліз - процес, в якому хімічні реакції на електродах відбуваються під дією електричного струму.

Під час електролізу електрична енергія переходить в енергію хімічної реакції, що іде на електродах: $A_e \rightarrow A_{\text{хім}}$. Електроліз можна здійснювати як в розплавах, так і в розчинах.

Хімічні перетворення під час електролізу можуть бути різноманітними в залежності від природи електроліту, розчинника, матеріалу електродів, присутності інших речовин в розчині тощо.

Негативний електрод, на якому відбувається процес відновлення йонів, називається катодом.

Позитивний електрод, на якому іде процес окислення, називають анодом.

Висновки:

- Електроліз є нерівноважним процесом.
- В процесі електролізу катод завжди є відновником, а анод – окиснювачем.
- Окисно-відновна реакція на електродах продовжується, поки електричний струм проходить крізь розчин електроліту.
- Рушійною силою електролізу є прагнення системи поновити стан рівноваги на електродах, який руйнується при пропусканні електричного струму крізь розчин.

ЕЛЕКТРОЛІЗ. Співвідношення між гальванічним процесом і електролізом

При незмінній полярності електродів їх функції в гальванічному процесі і в електролізі є протилежним:

- *Електроліз є процесом нерівноважним і зворотним до гальванічного процесу.*
- Для перебігу електродних процесів потрібно затратити електричну енергію, $\Delta G_e > 0$.
- Електрична робота завжди більша від роботи хімічної реакції $A_e > A_{\text{хім}}$.

Електродні реакції відбуваються при *робочих величинах потенціалів, які відрізняються від їх рівноважних значень на величину $\Delta\phi$, яка називається поляризацією.* Відновлення катіонів іде при більш негативному електродному

потенціалів ($\varphi_{p, k}$), а окиснення – при більш позитивному потенціалі ($\varphi_{p, A}$) у порівнянні з рівноважними потенціалами.

ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА – явища, що виникають при дії електричного поля на дисперсні системи або внаслідок переміщення часточок дисперсної фази чи дисперсійного середовища. До електрокінетичних явищ відносять *електрофорез*, *електроосмос*, виникнення *потенціалу седиментації* та *потенціалу протікання*.

ЕЛЕКТРООСМОС – переміщення дисперсійного середовища під дією зовнішнього електричного поля.

ЕЛЕКТРОФОРЕЗ – переміщення часточок дисперсної фази відносно дисперсійного середовища під дією електричного поля.

ЕМУЛЬСІЇ – дисперсні системи, в яких і дисперсна фаза, і дисперсійне середовище є взаємонерозчинними або малорозчинними рідинами. Розрізняють *прямі емульсії* – “олія у воді” і *обернені* – “вода в олії” (терміном “олія” позначають будь-яку рідину, яка не змішується з водою).

Для підвищення стійкості емульсій і з метою їх одержання додають емульгатори (або стабілізатори), які розміщуються на границі фаз, змінюють поверхневий натяг і заважають частинкам дисперсної фази зливатися. Такими стабілізаторами є мила, розчини желатину, білки та інші високомолекулярні речовини. В деяких випадках зміна стабілізатора змінює тип емульсії (явище *обернення фаз*).

3

ЗАКОНИ ГАЗІВ ІДЕАЛЬНИХ

Закон Авогадро – *однакові об’єми різних газів містять однакове число молекул при однакових величинах тиску і температури.*

Наслідок I: один моль будь-якого газу за нормальних умов займає об’єм 22,4 л.

Наслідок II: число молекул N_A в одному молі речовини є однаковим для усіх речовин і дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$ - число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$).

Наслідок III: маси однакових об’ємів різних газів за однакових температури і тиску співвідносяться між собою як їхні молярні маси:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}, \quad V = \text{const}$$

Закон Бойля – Маріотта

- об'єм даної маси обернено пропорційний тиску за умови сталої температури:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1} \text{ або } P \cdot V = \text{const} \quad (T = \text{const})$$

Закон Гей-Люкаса та Шарля

- при сталому тиску об'єм даної маси газу пропорційний його абсолютній температурі:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{T}{273,15}\right); \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}; \quad (p = \text{const});$$

- при сталому об'ємі даної маси газу тиск пропорційний його абсолютній температурі:

$$p = p_0 \left(1 + \frac{T}{273,15}\right); \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}; \quad (V = \text{const});$$

Закон Бойля - Маріотта, Гей - Люссака, Шарля (об'єднаний).

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{const}; \quad \frac{pV}{T} = \text{const}.$$

Рівняння стану ідеального газу - рівняння Менделєєва - Клапейрона

$$pV = nRT,$$

де R – універсальна газова стала

Якщо кількість молей газу становить один моль, то за стандартних умов можна розрахувати величину константи R :

| Одиниця вимірювання | | | Числове значення R |
|---------------------|----------------|---|-----------------------|
| P | V | R | |
| Па | м ³ | Па·м ³ /К· моль = Дж/К· моль | 8,31 |
| | | кал / К· моль | 1,99 |
| Па | л | Па· л/К· моль | 8,31·10 ³ |
| атм | л | (атм · л) / К· моль | 0,082 |
| мм.рт.ст | л | мм. рт. ст). · л / К· моль | 62,40 |
| | | | |

Фізична суть константи R:

робота розширення одного моля ідеального газу при тиску 1атм. за умови підвищення температури на 1 градус.

Для одного моля газу рівняння стану ідеального газу має вигляд:

$$PV_M = RT,$$

де V_M - молярний об'єм газу.

ЗАКОНИ ГАЗІВ РЕАЛЬНИХ

Рівняння Ван –дер - Ваальса

$$(P + a/V^2) \cdot (V - b) = nRT,$$

де a/V^2 – поправка, що враховує взаємне притягнення молекул, яке діє як певний внутрішній тиск; a – величина, що характеризує здатність молекул речовини до притягання; b – враховує власний об'єм молекул та взаємне відштовхування між ними на малих відстанях. Величина b приблизно в 4 рази більша від об'єму молекули.

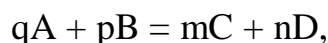
ЗАКОН ДІЇ МАС для стану рівноваги

Для ідеальних систем:

відношення добутків рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутків рівноважних концентрацій вихідних речовин, взятих у відповідних показниках степені, називаються константою хімічної рівноваги і є величиною сталою.

Для простої гомогенної хімічної реакції

- показники степені є стехіометричними коефіцієнтами в рівнянні хімічної реакції



тоді константа рівноваги (K_c) дорівнює:

$$K_c = \frac{C_C^m C_D^n}{C_A^q C_B^p}.$$

Для хімічної реакції в газах закон дії мас виражають, як правило, через парціальні тиски учасників реакції (K_p):

$$K_p = \frac{p_C^m p_D^n}{p_A^q p_B^p}.$$

ЗАКОН «І» ТЕРМОДИНАМІКИ

Закон «І» термодинаміки є закон збереження енергії:

- енергія в ізольованій системі є сталою і не залежить від будь яких змін, що відбуваються в ній;
- різні форми енергії переходять одна в іншу у строго еквівалентних співвідношеннях і при їх взаємоперетвореннях енергія не зникає і не утворюється знову

І закон термодинаміки встановлює взаємозв'язок між теплотою (q) та роботою (A) в різних процесах:

кількість теплоти, що надається термодинамічній системі, витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи та виконання системою певної роботи.

$$q = \Delta U + A$$

$$\delta q = dU + \delta A$$

Якщо в системі виконуються тільки роботи розширення ідеального газу ($A_{\text{роз}} = p dV$), то в рівноважному процесі, коли $P_{\text{зов}} = P_{\text{вн}}$, перший закон термодинаміки набуває вигляду:

$$\delta q = dU + p dV.$$

Прийнято, що

| | | |
|---|-------------------------|---------------------------|
| $q > 0$ | $q < 0$ | $A > 0, \quad p dV > 0^*$ |
| Теплота підводиться до системи (поглинається) | Система виділяє теплоту | Система виконує роботу |

*- робота розширення ідеального газу в різних ізопроцесах

Математичний вираз I закону термодинаміки для різних ізопроцесів

| Назва ізопроцесу | Математичний вираз |
|------------------|--|
| 1.Ізохронний | $V = const$ $q = \Delta U$ |
| 2.Ізобарний | $P = const$ $q = \Delta H$ |
| 3.Ізотермічний | $T = const$ $q = A$ |
| 4.Адiabатичний | $Q = const$ $\Delta \delta q = 0, A = - \Delta U$ |

ЗАКОН «II» ТЕРМОДИНАМІКИ

Всі теплові машини повинні мати нагрівник і холодильник і можуть працювати лише при наявності різниці температур ($T_1 - T_2$). Теплова машина отримує від теплового джерела певну кількість теплоти q_1 , за рахунок якої виконує роботу A і одночасно передає частину теплоти q_2 теплоприймачу (охолоджувачу).

Ефективність роботи теплової машини оцінюють відношенням виконаної роботи A до кількості отриманої теплоти q_1 , яке називають термодинамічним коефіцієнтом корисної дії теплової машини (η – к.к.д.).

Робота і коефіцієнт корисної дії теплової машини максимальні в оборотних процесах.

З експериментального досвіду людства встановлено:

- Теплота не може сама собою переходити від більш холодного тіла до більш нагрітого (Р.Клаузіус, 1850р.)
- Неможливий процес, єдиним результатом якого було б перетворення теплоти в роботу (В.Томсон – лорд Кельвін, 1881 р.).
- Неможливо створити таку теплову машину (вічний двигун другого роду), яка б виконала роботу тільки за рахунок відповідного охолодження теплового джерела (В.Освальд).

Визначення II закону термодинаміки:

1. *Найбільший коефіцієнт корисної дії теплової машини не залежить від природи та виду тіла і речовин, що беруть участь у роботі теплової машини, а залежить тільки від температури теплового джерела і охолоджувача.*
2. *В ізольованих системах ентропія оборотного процесу зберігає сталі значення ($\Delta S = 0$) і зростає ($\Delta S > 0$) в будь якому необоротному процесі до певного максимального значення, коли система досягає стану рівноваги.*

3. В ізольованих системах процес буде довільним, якщо супроводжується збільшенням ентропії.

ЗАКОН «III» ТЕРМОДИНАМІКИ

(Нернст, 1906 р., Планк, 1912 р., Льюїс, Рендал 1923 р.)

Для ідеального кристалічного тіла при абсолютному нулі ентропія системи прямує до нуля:

$$T \rightarrow 0; \quad S \rightarrow 0.$$

Нульове значення ентропії відповідає такому макроскопічному стану, який реалізується тільки одним мікроскопічним станом. Ентропія речовин обчислена для будь-якої температури відносно абсолютного нуля. в інтервалі температур $0 \dots T$ називається абсолютною ентропією (S_T^0)

$$S_T^0 = \Delta S_{\text{нагр}}^I + \Delta S_{\text{плав}} + \Delta S_{\text{нагр}}^{II} + \Delta S_{\text{кип}} + \Delta S_{\text{нагр}}^{III}$$

ЗАКОНИ ТЕРМОХІМІЇ

1. Перший закон термохімії

- тепловий прямої реакції чисельно дорівнює і протилежний за знаком тепловому ефекту зворотної реакції.

2. Другий закон термохімії (закон Гесса Г.І., 1836)

- *тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху процесу, а визначається лише початковим (вихідним) і кінцевим станом системи.*

Тепловий ефект багатостадійного процесу в цілому дорівнює сумі теплових ефектів усіх стадій.

Закон має термодинамічне обґрунтування: для ізохорного процесу I закон термодинаміки має математичний вираз $q_V = \Delta U$, для ізобарного $q_p = \Delta H$, тобто при сталих об'ємі і тиску тепловий ефект хімічної реакції є функцією стану.

Закон Гесса дозволяє з рівнянням хімічних реакцій проводити такі ж алгебраїчні дії, як і з математичними. Шляхом їх комбінацій можна визначити тепловий ефект проміжної хімічної реакції, величина якого невідома (або його неможливо експериментально визначити) з ряду причин.

ЗАКОН КІРХГОФА

Вплив температури на тепловий ефект реакції обумовлений різницею молярних теплоємностей вихідних речовин та продуктів реакції;

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \Delta C_p;$$

$$\Delta C_p = \sum_{(\text{прод.})} \nu_i C_{p,i} - \sum_{(\text{вих. реч.})} \nu_j C_{p,j}$$

Для обчислення теплового ефекту реакції при температурі T_2 (ΔH_2), якщо відомий тепловий ефект процесу при температурі T_1 (ΔH_1) використовують рівняння:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT.$$

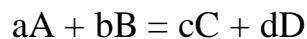
ЗАКОН ДІЇ МАС (ЗАКОН ДІЮЧИХ МАС)

(Гульдберг та Вааге, 1864-1867 р.р.)

Закон визначає залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин:

Швидкість простої гомогенної хімічної реакції за сталої температури пропорційна добутку молярних концентрацій реагуючих речовин, взятих в показниках степенів, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції.

Математичний вираз закону дії мас називається *основним кінетичним рівнянням*, яке в загальному вигляді можна записати так:



$$v_{np.} = k_{np.} C_A^a \cdot C_B^b,$$

$$v_{зв.} = k_{зв.} C_C^c \cdot C_D^d,$$

де $k_{np.}$ і $k_{зв.}$ – константи швидкості, відповідно, прямої і зворотної реакції,

C_A, C_B, C_C і C_D – концентрації речовин А, В, С і D;

a, b, c і d – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

Швидкість простої гомогенної хімічної реакції для речовин у газоподібному стані виражається через парціальні тиски реагуючих речовин:

$$v_{np.} = k_{np.} p_A^a \cdot p_B^b,$$

$$v_{зв.} = k_{зв.} p_C^c \cdot p_D^d.$$

Для складних хімічних реакцій показники степеня при молярних концентраціях реагуючих речовин визначаються експериментально (порядок реакції).

Характеристика константи швидкості хімічної реакції (k) в основному кінетичному рівнянні:

- *Фізичний зміст* – при одиничних концентраціях речовин $k = v$ і називається питомою швидкістю хімічної реакції.

Константа швидкості реакції залежить від природи реагуючих речовин, температури та наявності каталізатора, проте не залежить від концентрації реагуючих речовин (або парціальних тисків для газоподібних сполук).

ЗАКОНОМІРНОСТІ КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

- Каталізатор прискорює ті хімічні реакції, які є термодинамічно можливими за даних умов.
- Каталізатор не впливає на стан рівноваги каталітичної реакції, однаково прискорює швидкості як прямої, так і зворотної реакцій і забезпечує більш швидке досягнення стану рівноваги.

- Каталізатор не змінює свого хімічного стану: після кожного хімічного акту *регенерується* і стає здатним знову вступати у взаємодію з новими часточками реагентів. Через певну кількість таких циклів його фізичний стан (наприклад, дисперсність) може змінюватись і в більшості випадків – зменшується (явище спікання).
- Каталізатор підвищує ймовірність утворення перехідного стану внаслідок оптимізації просторової його конфігурації та взаємної орієнтації реагентів (*метричний ефект*).
- Каталізатори характеризуються селективністю – здатністю прискорювати реакцію в одному або декількох напрямках.
- Каталізатор активно бере участь в *елементарному акті каталітичної реакції*. Розрізняють два види механізму каталітичного процесу
 - активованій комплекс утворюється з усіма реагентами одночасно;
 - каталізатор утворює активовані комплекси з реагуючими речовинами послідовно. При цьому утворюється проміжна сполука – інтермедіата

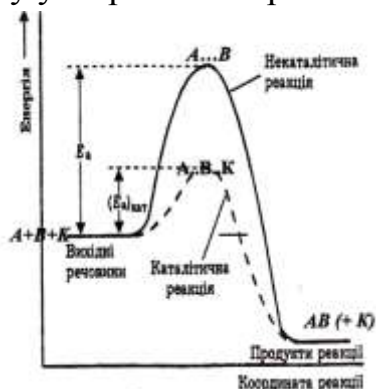


Рис.12. Механізм каталітичного процесу (одностадійний каталіз, А..В..К – активований комплекс реагентів з каталізатором)

Каталізатор зменшує сумарну енергію активації хімічної реакції, що зумовлює збільшення швидкості хімічної реакції.

ЗАКОН НЕЗАЛЕЖНОСТІ РУХУ ЙОНІВ Кольрауша

В нескінченно розбавленому розчині йони рухаються незалежно один від одного, а сума їх молярних (еквівалентних) граничних електропровідностей (рухливостей) є величиною сталою і дорівнює λ_{∞}

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ}.$$

ЗАКОНИ ФАРАДЕЯ

І закон Фарадея (1833-1834 р.р.)

Маса речовини, що виділяється на електроді, пропорційна кількості електрики, пропущеної через електроліт:

$$m = a \cdot I \cdot t,$$

де a – електрохімічний еквівалент (г/Кл), I – сила струму (А), t – час (с, год).

Електрохімічний еквівалент (a) дорівнює масі речовини, що відновлюється або окиснюється при пропусканні крізь розчин кількості електрики один Кулон.

II закон Фарадея:

Маса речовини, що виділяються на електродах при пропусканні крізь розчину однакової кількості електрики, прямопропорційні молярним масам їх хімічних еквівалентів.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{екв},1}}{M_{\text{екв},2}} \quad \text{та} \quad \frac{a_1 I t}{a_2 I t} = \frac{M_{\text{екв},1}}{M_{\text{екв},2}}.$$

Звідси

$$\frac{M_{\text{екв},1}}{a_1} = \frac{M_{\text{екв},2}}{a_2} = F.$$

Число Фарадея (F) дорівнює кількості електрики, при проходженні якої крізь розчин виділяється один моль еквівалентів речовини: $F = 96500$ [Кл/моль] або $F = 26,8$ [А·год/моль].

Об'єднаний закон Фарадея

Кількість речовини, що виділяється на електроді, прямопропорційна кількості електрики, пропущеної крізь розчин:

$$v_{\text{екв}} = \frac{1}{F} I t = \frac{1}{F} Q.$$

ЗОЛІ – вільнодисперсні седиментаційно-стійкі високодисперсні системи з твердою дисперсною фазою та рідким дисперсійним середовищем.

ЗМОЧУВАННЯ – наслідок адгезії рідини до твердої поверхні, визначає форму та площу контакту крапель рідини з твердою фазою. Кількісно характеризується *крайовим кутом змочування θ* та *теплотою змочування*.

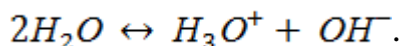
I

ІЗОЕЛЕКТРИЧНА ТОЧКА (ІЕТ) – такий стан подвійного електричного шару, коли ξ -потенціал дорівнює нулю; для білків та інших амфотерних поліелектролітів – таке значення рН середовища, при якому число іонізованих основних груп дорівнює числу іонізованих кислотних груп і сумарний заряд молекули дорівнює нулю.

Й

ЙОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ

Кислотно-основні властивості чистих рідких речовин взаємопов'язані з їх власною дисоціацією, яка називається автоіонізацією (автопротолізом). Реакція автоіонізації можлива внаслідок утворення водневих зв'язків між молекулами води:



Константа дисоціації цієї реакції має вираз:

$$K_D = \frac{a(H_3O^+)a(OH^-)}{a^2(H_2O)}.$$

Величина активності води $a(H_2O)$ залишається практично сталою, тому:

$$K_D * a^2(H_2O) = a(H_3O^+) * a(OH^-) = K_W,$$

де K_W - стала величина. Константу K_W називають **йонним добутком води**.

Оскільки активності іонів у чистій воді практично дорівнюють їх концентраціям, то

$$K_W = C(H_3O^+)C(OH^-), \quad \text{або} \quad K_W = C(H^+)C(OH^-), \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

Величина K_W за стандартних умов дорівнює:

$$C(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} * \frac{1}{V} = \frac{1000\text{г}}{18\text{г/моль} * 1\text{л}} = 55,56 \text{ моль/л}.$$

$$K_W = 1,8 * 10^{-16} * 55,56 = 1,008 * 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2.$$

Для чистої води концентрація іонів H_3O^+ , OH^- однакові, тобто $a(H_3O^+) = a(OH^-)$. Тоді величину йонного добутку води можна записати:

$$K_W = a^2(H_3O^+).$$

Враховуючи, що K_W є величиною сталою і дорівнює за стандартних умов $10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$, отримаємо:

$$a(H_3O^+) = \sqrt{K_W} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}.$$

Висновок:

- в нейтральному середовищі, яким є вода, концентрація іонів H_3O^+ (або H^+) та OH^- однакова і становить 10^{-7} моль/л ;
- в кислих розчинах $C(H^+) > 1 * 10^{-7} \text{ моль/л}$,
- в лужних $C(H^+) < 1 * 10^{-7} \text{ моль/л}$ (водневий показник)

ЙОННА РІВНОВАГА В РОЗЧИНАХ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Процеси електролітичної дисоціації в розчинах слабких електролітів характеризують з позицій закону дії мас величиною **константи рівноваги процесу дисоціації, або константою дисоціації (K_a)**.

Константа дисоціації дорівнює відношенню добутків концентрації іонів до концентрації речовини, яка на етапі встановлення рівноваги процесу залишилась в недисоційованому стані, взятих у відповідних показниках степені.

Константа дисоціації не залежить від концентрації електроліту, але змінюється в залежності від температури. Константа дисоціації характеризує

природу речовини за її здатністю дисоціювати в розчинах на йони (тобто силу електроліту):

- до сильних електролітів відносять речовини, для яких $K_d > 1$;
- до електролітів середньої сили відносять речовини, для яких $1 \geq K_d \geq 10^{-2}$;
- до слабких електролітів відносять речовини, для яких $K_d \leq 10^{-2}$.

Багатоокислотні основи і багато основні кислоти дисоціюють ступінчасто і кожна стадія характеризується своєю константою дисоціації. Константа повної дисоціації дорівнює добутку констант кожної стадії дисоціації речовини в розчині:

$$K_d = K_{d1} \cdot K_{d2} \cdot \dots \cdot K_{dn}$$

Константи кожної стадії дисоціації речовини в розчині зменшуються в такому порядку:

$$K_{d1} > K_{d2} > K_{d3}$$

Взаємозв'язок між константою та ступенем дисоціації встановлює **закон розбавлення Оствальда** (1888 р.):

При зменшенні концентрації розчиненої речовини в розчині збільшується ступінь дисоціації електроліту α (константа дисоціації є величиною сталою):

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

де C – концентрація електроліту в розчині. Для слабких електролітів величина ступеня дисоціації електроліту значно менше від одиниці і тому можна знехтувати знаменником:

$$K_d = \alpha^2 C \quad \text{та} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

При збільшенні концентрації електроліту посилюється взаємодія між йонами, яка кількісно характеризується коефіцієнтом активності електроліту f (активність). Тому для концентрованих розчинів електролітів у вираз константи дисоціації замість концентрації підставляють активність:

$$a = f \cdot C.$$

Величина K_d – це термодинамічна константа дисоціації, яка залишається сталою при будь-яких величинах йонної сили розчину.

ЙОННИЙ ОБМІН – оборотний процес еквівалентного (стехіометричного) обміну йонами між розчином електроліту та твердим тілом (*йонобмінником, іонітом*). Обмін катіонів здійснюється *катінообмінниками (катіонітами)*, аніонів – *анінообмінниками (аніонітами)*.

К

КОМПОНЕНТ

Компонентом називають індивідуальну хімічну речовину, яка є складовою частиною системи, може бути виділена з неї та здатна існувати самотійно. Складові частини розчинів електролітів - йони не

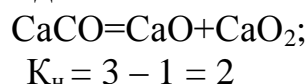
відносять до компонентів системи, оскільки йони не здатні існувати індивідуально як речовини.

Число компонентів - число складових частин системи. ($K_{заг}$)

Число незалежних компонентів (K_H)

K_H - найменше число індивідуальних хімічних речовин (компонентів), яке є необхідним для утворення усіх фаз термодинамічної системи.

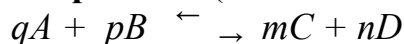
Якщо в системі відбувається хімічний процес, то число незалежних компонентів (K_H) менше від числа компонентів ($K_{заг}$) на число незалежних рівнянь хімічної реакції, наприклад:



За числом компонентів розрізняють однокомпонентні, двокомпонентні, трикомпонентні системи. Число компонентів (K) використовують для визначення варіантів гетерогенних систем (правило фаз Гіббса).

КОНСТАНТА РІВНОВАГИ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ (Закон дії мас)

Проста гомогенна хімічна реакція (ідеальна система)



характеризується константою рівноваги реакції, вираженою через рівноважні молярні концентрації реагуючих речовин та продуктів реакції (K_c) або їх рівноважні парціальні тиски (K_p):

$$K_c = \frac{C_C^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad K_p = \frac{p_C^m \cdot p_D^n}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (\text{для реакції в газах})$$

- Константи рівноваги K_c та K_p є безрозмірними тільки для реакцій, що ідуть без зміни числа молей газоподібних компонентів. В інших випадках розмірність їх розраховують за рівняннями:

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

де Δv – алгебраїчна сума стехіометричних коефіцієнтів в рівнянні хімічної реакції.

- Співвідношення констант K_c та K_p :

$$K_c = K_p(RT)^{\Delta v},$$

- Термодинамічні константи рівноваги K_a та K_f виражають через активність (a) компонентів :

$$K_c = \frac{a_C^m \cdot a_D^n}{a_A^a \cdot a_B^b},$$

- Константи рівноваги хімічної реакції:

- не залежать від концентрації (K_c), активності (K_a) та тиску (K_p) учасників;

- залежать від природи реагуючих речовин і від температури:

Ізохора реакції:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad \ln K_c = \frac{-\Delta U}{RT} + \text{const.}$$

Ізобара реакції:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad \ln K_p = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{const.}$$

- Для екзотермічних реакцій – величина константи рівноваги зменшується при підвищенні температури проведення хімічного процесу;
- Для ендотермічних реакцій – величина константи рівноваги збільшується при підвищенні температури проведення хімічного процесу.

КІНЕТИКА

вчення про швидкість різних процесів та механізм їх перебігу.

КІНЕТИКА ПРОСТИХ РЕАКЦІЙ

Розглядає закономірності необоротних реакцій. Здебільшого реакції характеризуються кінетичним рівнянням, яке дозволяє розрахувати швидкість реакції в будь-який момент часу, константу швидкості та час напіврозкладу.

Розрахунок константи швидкості

для простих хімічних реакцій різних порядків

| Порядок реакції | Схема рівняння реакції | Кінетичне рівняння | | Константа швидкості |
|-----------------|---|-------------------------|--|--|
| | | В диференційній формі | В інтегральній формі | |
| Нульовий | $A + B \rightarrow C$ | $-\frac{dC}{dt} = k$ | $C_0 - C = kt$ | $k = \frac{1}{t} (C_0 - C)$ |
| Перший | $A \rightarrow B;$ $A \rightarrow B + C$ | $-\frac{dC}{dt} = kt$ | $\ln \frac{C_0}{C} = kt$ | $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$ |
| Другий | $2A \rightarrow B$ | $-\frac{dC}{dt} = kC^2$ | $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ | $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C \cdot C_0}$ |
| Третій | $3A \rightarrow B$ | $-\frac{dC}{dt} = kC^3$ | $\frac{1}{2C^2} - \frac{1}{2C_0^2} = kt$ | $k = \frac{1}{2t} \cdot \frac{C_0^2 - C^2}{C_0^2 \cdot C^2}$ |

В таблиці: C_0 – початкова концентрація компонента; C – поточна концентрація компонента (через проміжок часу t). Для реакцій другого і третього порядку розглянуті лише випадки, коли концентрації реагуючих речовин однакові.

КІНЕТИКА СКЛАДНИХ РЕАКЦІЙ

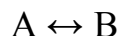
Складними називають реакції, що відбуваються у декілька стадій, кожна з яких є простою реакцією.

Кінетика складних реакцій (кінетичні рівняння та порядок складних реакцій) підлягає **правилу незалежності перебігу елементарних реакцій**:

- Якщо в системі одночасно йдуть декілька реакцій, то кожна з них є незалежною від інших;
- Швидкість кожної стадії реакції визначається кінетичними рівняннями простих реакцій.

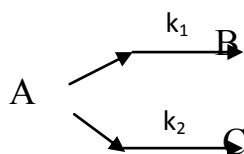
Складні реакції поділяють на **оборотні, паралельні, послідовні**.

Оборотні реакції відбуваються одночасно як в прямому, так і в зворотному напрямках, тобто є двосторонніми реакціями



Для таких реакцій сумарна швидкість перетворення $A \leftrightarrow B$ дорівнює різниці швидкостей прямої і зворотної реакцій.

Паралельними називаються реакції одночасного утворення різних продуктів з одних і тих самих вихідних речовин



Повна швидкість перетворення вихідної речовини А дорівнює сумі швидкостей паралельних реакцій

$$v = k_1(C_0 - x_1) + k_2(C_0 - x_2),$$

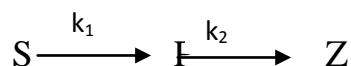
де k_1 і k_2 – константи швидкостей першої та другої реакцій;

x_1 і x_2 – кількість речовини А, що прореагувала, відповідно, в першій та другій реакціях.

Сумарна кількість речовини А, що прореагувала в цілому, дорівнює

$$x = x_1 + x_2$$

Послідовними називаються реакції, що складаються з декількох стадій, які йдуть послідовно одна за одною:



Більшість речовин, що беруть участь в біологічних та технологічних процесах, є проміжними речовинами у ланцюг послідовних перетворень, тому такі реакції є найпоширенішими в природі та техніці. Продукт першої реакції є одночасно реагентом другої реакції. Концентрація проміжної речовини C_p зростає, проходить через максимум і знову зменшується.

Спряженими називають реакції, в яких з одним і тим самим реагентом взаємодіють дві або більша кількість речовин за схемою:



Реакція (2) іде тільки в присутності реакції (1), в якій утворюються проміжні (нестійкі) активні часточки (атоми, радикали тощо):

- В первинній реакції: А – актор; В- індуктор, Х – активний проміжний продукт;
- У вторинній реакції: Д –акцептор.

Спряжені реакції є одночасно і послідовними, і паралельними.

Такі реакції поширені в біологічних процесах – наприклад, утворення білків і нуклеїнових кислот. Первинною реакцією тут є гідроліз АТФ, для якої $\Delta G < 0$; ця енергія є джерелом енергії для багатьох хімічних процесів в клітинах. Вторинною реакцією може бути синтез білків, нуклеїнових кислот, для яких $\Delta G > 0$, тобто вони ідуть за рахунок виділення енергії в первинній реакції.

КІНЕТИЧНЕ РІВНЯННЯ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Кінетичним рівнянням хімічної реакції називають рівняння, що виражає залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин (закон дії мас Гульдберга і Вааге):

$$v = kC_A^{n_A} C_B^{n_B} C_C^{n_C},$$

n_A, n_B, n_C – порядок реакції, відповідно, по речовинам А, В і С.

КЛАСИФІКАЦІЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

I. За природою реагуючих часточок: молекулярні, йонні, радикальні.

II. За тепловим ефектом хімічної реакції: екзотермічні, ендотермічні.

III. За наявністю каталізатора: каталітичні, некаталітичні.

IV. За глибиною перебігу:

а) кінетично необоротні реакції за умови, що $u_{пр.} \gg u_{зс.}$. Реакції ідуть практично до кінця з утворенням продуктів реакції у вигляді осадів, малодисоційованих сполук, газуватих речовин.

б) кінетично оборотні реакції практично не ідуть до кінця. В стані рівноваги концентрація вихідних речовин залишається значною.

V. За числом стадій процесу:


а) *елементарні (прості)* – реакції, що ідуть в одну стадію, механізм яких відповідає стехіометричному рівнянню, а показники степенів при молярних концентраціях в основному кінетичному рівнянні дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні хімічної реакції.

б) *складні реакції* - ідуть в декілька елементарних стадій.

Розрізняють такі **види складних реакцій:**

- $A \leftrightarrow B$ – *оборотні* (не плутати з термодинамічно оборотними), швидкість прямої і зворотної реакцій спів розмірні і тому вони ідуть одночасно у двох протилежних напрямках – прямому і зворотному.

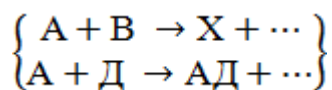
- $A \rightarrow B \rightarrow C$ – *послідовні* реакції ідуть через ряд стадій, в кожній з яких послідовно перетворюється продукт, утворений на попередньому етапі.

-  - *паралельні* реакції, які одночасно відбуваються у двох або більше напрямках.

- *Спряжені реакції* - ідуть разом, але одна з них (2) можлива лише за умови перебігу другої (1)

(1) 62

(2)



КОНСТАНТА ШВИДКОСТІ

Константа швидкості хімічної реакції - коефіцієнт пропорційності в основному кінетичному рівнянні реакції; чисельно родівнює швидкості при одиничних концентраціях реагуючих речовин.

КАТАЛІЗ

ВИДИ КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

I. В залежності від агрегатного стану каталізатора та реакційного середовища:

Гомогенний – субстрат і каталізатор знаходяться в одній фазі (газ, рідина). Різновидом гомогенно – каталітичних реакцій є *автокаталіз*, в якому один з продуктів реакції є її каталізатором.

Гетерогенний – субстрат і каталізатор знаходяться в різних фазах. Зазвичай каталізатор є твердою речовиною, а реагуючі речовини – газ або рідина. Гетерогенний каталіз відбувається на поверхні розподілу фаз.

Мікрогетерогенний – каталізатор має колоїдний ступінь дисперсності часточок або є макромолекулярною речовиною. Сюди відносять: а) каталіз на колоїдних металах; б) ферментативний каталіз.

II. В залежності від механізму каталітичного процесу виділяють:

Кислотно-основний каталіз (гідроліз, етерифікація тощо).

Каталіз, пов'язаний з передачею електронів за донорно – акцепторним механізмом (окисно-відновні процеси на металічних та напівпровідникових каталізаторах: гідрування, дегідрування, окиснення).

Каталіз, пов'язаний з комплексоутворенням (ферментативний каталіз, колоїдно-дисперсний каталіз).

КАТАЛІЗ

явище зростання швидкості реакції в присутності речовин – каталізаторів (Берцеліус, 1835).

КАТАЛІЗАТОР

- Речовина, яка змінює швидкість реакції, проте не бере участі в кінцевих продуктах реакції.
- Сучасне визначення: каталізатор – речовина, яка взаємодіє з молекулами реагуючих речовин, змінює швидкість хімічної реакції, але на останніх етапах реакції виділяється в незміненому вигляді і не входить до складу продуктів реакції.

КАТАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ

реакції, перебіг яких відбувається за участю каталізатора.

КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

Фізико-хімічні властивості розчинів, які не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються тільки числом часточок в розчині, називаються **колігативними**:

- тиск пари розчинів;
- тиск пари рідких сумішей;
- температура замерзання розчинів;
- температура кипіння розчинів;
- осмотичний тиск.
-

КОНДУКТОМЕТРІЯ

Метод визначення фізико-хімічних величин на основі вимірювання електропровідності розчинів називають **прямою кондуктометрією**.

КРІОСКОПІЯ

метод визначення молекулярної маси розчиненої речовини за температурою замерзання розчинів.

КОАГУЛЯЦІЯ – укрупнення часточок дисперсної фази колоїдних систем шляхом їх злипання з наступною втратою системою седиментаційної стійкості.

КОАЛЕСЦЕНЦІЯ – зливання крапель або (пухирців) всередині рухливого дисперсійного середовища (рідини або газу) з утворенням часточок більших розмірів порівняно з початковими, яке у подальшому призводить до руйнування дисперсної системи.

КОГЕЗІЯ – зв'язок між молекулами (атомами, йонами) в межах однієї фази.

КОЛОЇДНІ ПАР – ПАР, молекули яких утворюють *міцели*, а розчини виявляють миючу дію. Для розчинів колоїдних ПАР існує **критична концентрація міцелоутворення (ККМ)** – така концентрація ПАР у розчині, при досягненні якої у розчині виникають міцели, що перебувають у термодинамічній рівновазі з молекулами (йонами) ПАР. *Міцели ПАР* складаються з рідкого вуглеводневого ядра, вкритого шаром полярних йоногенних груп. Гідрофільна полярна оболонка міцел істотно зменшує поверхневий натяг на межі розподілу міцела-вода. Міцели дають можливість отримувати розчини колоїдних ПАР із значно більшим їх вмістом порівняно зі справжніми розчинами, вони є своєрідним «депо» ПАР.

КРАЙОВИЙ КУТ ЗМОЧУВАННЯ (θ)- кут між поверхнею та дотичною до контуру краплини, вершина якого лежить у точці контакту трьох фаз (твердого тіла, рідини та газу) і завжди відраховується з боку рідини.

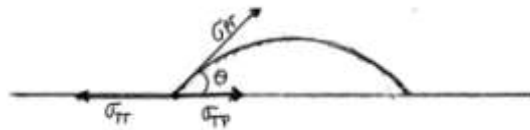


Рис. 13 Розтікання краплі рідини по твердій поверхні

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тр}}{\sigma_{рз}}$$

Крайовий кут змочування θ характеризує ступінь змочування твердої поверхні рідиною:

- якщо $\theta = 0$ ($\cos \theta = 1$), то спостерігається *повне змочування* твердої поверхні рідиною (*розтікання*) (рис. 14 а);

- якщо $0 < \theta < 90^\circ$ ($1 > \cos \theta > 0$) – то *поверхня* змочується рідиною; таку поверхню називають *ліофільною* (якщо рідина – вода, то поверхня називається *гідрофільною*) (рис. 14 б);

- якщо $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ($0 > \cos \theta > -1$), то *поверхня* не змочується рідиною; таку поверхню називають *ліофобною* (для води – *гідрофобною*) (рис. 14 г);

- якщо $\theta = 180^\circ$ ($\cos \theta = -1$) то спостерігається *повне незмочування* поверхні рідиною (рис. 14 д).



Рис. 14. Різні ступені змочування

КОНУС ТИНДАЛЯ (ефект Тиндаля) – специфічне для колоїдних систем явище, яке полягає у тому, що при пропусканні пучка світла через золь збоку спостерігач на темному фоні бачить каламутний конус, що світиться. Поява конусу Тиндаля обумовлена розсіюванням світла колоїдними розчинами. Справжні (істинні) розчини конуса Тиндаля не дають. Це простий експериментальний спосіб розрізнення істинних та колоїдних розчинів.

Л

ЛАНЦЮГОВІ РЕАКЦІЇ

Ланцюговими називають хімічні реакції, що ідуть через ряд елементарних реакцій, які регулярно повторюються, за участю радикалів, атомів або йонів (реакції горіння, полімеризації, конденсації, розкладу ядер, фотохімічні реакції тощо).

Механізм ланцюгових реакцій визначається характером утворення вільних радикалів і атомів, які несуть неспарені електрони і тому мають високу

хімічну активність, легко взаємодіють зі стійкими молекулами, активуючи їх при цьому.

ЛАНЦЮГОВІ РЕАКЦІЇ. Етапи

1) Зародження ланцюга – починається з елементарного хімічного акту, в якому утворюються активні частинки, що відбувається з поглинанням енергії (наприклад, шляхом нагрівання, опромінення тощо).

2) Розвиток ланцюга відбувається за участю активних часточок як сукупність елементарних послідовних та паралельних реакцій, які періодично повторюються. Число молекул вихідної речовини, що вступили в реакцію від зародження ланцюга до його обриву, визначає довжину ланцюга.

3). Обрив ланцюга – відбувається за умови зіткнення активних часточок в системі. Це можливо при адсорбції стінками посуду або зіткненні активних часточок з інгібітором (на що впливають розміри, форма і матеріал реакційної посудини).

ЛАНЦЮГОВІ РЕАКЦІЇ. Види за характером розвитку ланцюгів

1. Нерозгалужені ланцюгові реакції

В процесі розвитку ланцюга число активних часточок не змінюється. Наприклад, реакція утворення гідроген хлориду з простих речовин у присутності каталізатора – пари Na (або при опроміненні):

- 1) зародження ланцюга
- 2) розвиток ланцюга
- 3) обрив ланцюга

2. Розгалужені ланцюгові реакції

Витрата однієї активної часточки викликає утворення великої кількості нових активних часточок. Наприклад, реакція взаємодії водню з киснем:

- 1) зародження ланцюга
- 2) розвиток ланцюга
- 3) обрив ланцюга

В біологічних системах з віком або при патологіях кисень може відновлюватись з утворенням радикалів OH, які в свою чергу, запускають ланцюговий процес пер оксидного окиснення ліпідів – LH в біомембранах (ПОЛ). В результаті ПОЛ структура мембрани руйнується. Сумарне рівняння процесу: $LH + HO \cdot \rightarrow LOOH$.

М

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ

Інтегральні методи

1. Метод підстановки – через певні проміжки часу від початку реакції експериментально визначають концентрації речовин (вихідних або продуктів реакції) і розраховують константу швидкості даної реакції, користуючись рівняннями першого, другого, третього порядків. В тому випадку, коли

розрахунки дають практично сталу величину, константа відповідає порядку реакції.

2. Графічний метод – через певні проміжки часу від початку реакції експериментально визначають концентрації вихідних речовин. Будують графіки, що відповідають залежностям, показаним на рис.15.

Реакція має той порядок, графічна залежність якого є лінійною.

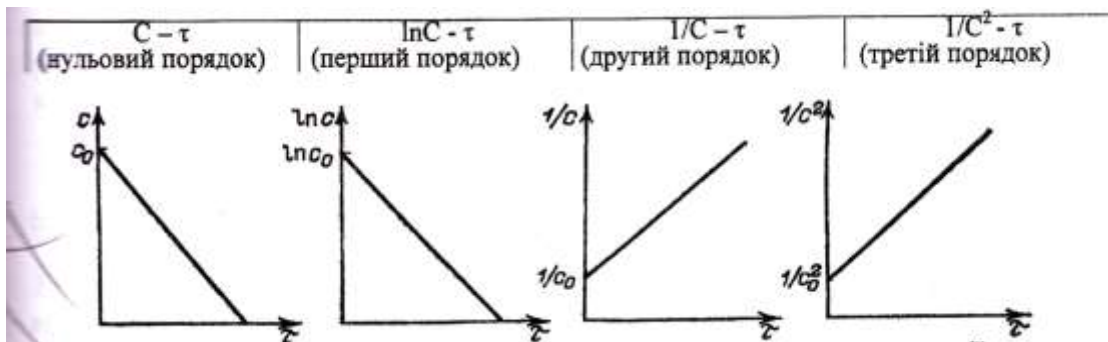


Рис.15 Ілюстрація графічного методу визначення порядку реакції

3. За періодом напіврозпаду – експериментально визначають час, за яким концентрація вихідної речовини зменшується вдвічі, і встановлюють, яка залежність існує між часом напіврозпаду ($t_{1/2}$) і концентрацію на початку реакції (C_0):

Розрахунок періоду напіврозпаду для реакції різних порядків

| 0 порядок | 1 порядок | 2 порядок | 3 порядок |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| $t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$ | $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ | $t_{1/2} = \frac{1}{C_0 k}$ | $t_{1/2} = \frac{3}{2C_0^2 k}$ |

На практиці для визначення $t_{1/2}$ будують залежність зміни концентрації вихідної речовини (C) від часу (t), тобто **кінетичну криву**; знаходять час $t_{1/2}$, що відповідає середній концентрації реагента.

Диференційний метод Вант-Гоффа

Порядок реакції є сумою власних продуктів реагентів (порядок реакції). Власний продукт кожного реагента визначають за умов, коли вміст інших учасників реакції беруть в надлишку. Тоді рівняння для розрахунку швидкості реакції має вигляд:

$$v = k \cdot C(X)^m,$$

$$\ln v = \ln k + m \ln C(X) \text{ (лінеаризована форма рівняння)}$$

Для визначення величини константи швидкості реакції будують графік логарифмічної залежності $\ln v = f(\ln C(X))$, який є прямою лінією (швидкість

реакції визначають експериментально). Графічно знаходять тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис і визначають власний порядок по данному реагенту. Величину $\ln k$ знаходять за зміщенням прямої по осі ординат (a).

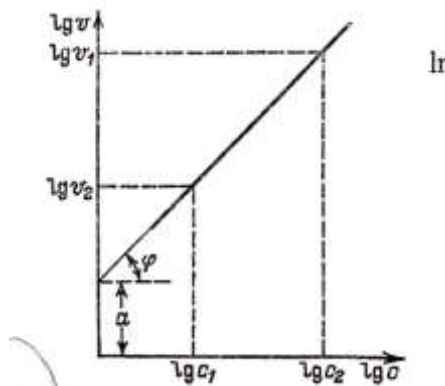


Рис.16 Ілюстрація до метода Вант-Гоффа для визначення порядку хімічної реакції

МОЛЕКУЛЯРНІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

визначається числом молекул (частинок), що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії.

Розрізняють реакції одномолекулярні, бімолекулярні, тримолекулярні. Останні зустрічаються дуже рідко, оскільки ймовірність одночасного зіткнення трьох молекул незначна. Поняття “молекулярність” застосовують для характеристики простих одно стадійних реакцій. Для таких реакцій показники степені при молярних концентраціях речовин в основному кінетичному рівнянні співпадають з стехіометричними коефіцієнтами в рівнянні реакції

МІКРОГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ ФЕРМЕНТАМИ

Загальна характеристика

Ферментативний каталіз здійснюється за допомогою ферментів – макромолекул білкової природи, які в своїй структурі мають активний центр.

Активний центр – певні групи атомів молекули білка, що виконують ряд функцій: орієнтують молекулу субстрату у певному положенні, взаємодіють з молекулами субстрату з утворенням фермент-субстратного комплексу.

Ферментативний каталіз має ряд особливостей:

- Високу питому (на 1 моль) активність ферментів, яка у 10(3) – 10(4) разів більша від активності кращих неорганічних каталізаторів;
- Виняткову селективність – кожний фермент каталізує тільки одну реакцію і діє як матриця, яка може взаємодіяти тільки з молекулою (або групою атомів в молекулі) певної будови;

- Високу специфічність – здатність змінювати швидкість реакцій одного типу і не впливати на інші реакції, які відбуваються в клітині;
- Високу активність при низькій температурі (37 °С) та атмосферному тиску.

Будова ферментів

Фермент має білкову частину в стані вторинної структури та активний каталітичний центр, до якого входять групи, що орієнтують молекули субстрату в певному положенні (кофермент). *Якщо в своєму складі фермент містить йони металів (Zn, Fe, Co, Ca, Cu, Mo, Mn та б9ід.), його називають б9ідроген карбона.* В б9ідроген карбона йони металу утворюють халатні комплекси. Функція йонів металів: орієнтація макромолекули, стабілізація активної структури фермента, концентрування біосубстрату на ділянці, де відбувається реакція. Метали, здатні проявляти у сполуках перемінний степінь окиснення (Fe, Mn, Cu), беруть участь в окисно-відновних реакціях, здійснюючи перенос електронів до окислювача.

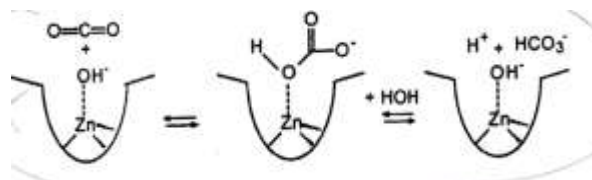
Механізм

1. Активні центри фермента взаємодіють з субстратом з утворенням фермент-субстратного комплексу. Вважають, що ця стадія відбувається швидко, оборотно і не супроводжується хімічними змінами; фермент і субстрат утримуються разом силами притягання фізичної природи – водневими зв'язками, силами Ван-дер-Ваальса. Надалі доля фермент-субстратного комплексу може бути різною: він або перетворюється у продукти реакції, або його розпад приводить спочатку до утворення ряду проміжних сполук, а вже потім – продуктів реакції.

2. Енергія, яка виділяється в ході реакції, переходить в обертальну і коливальну енергію окремих елементів білкової молекули фермента, що спонукає її до конфірмаційних змін і активує фермент. При зворотному переході в більш стійку модифікацію енергія знову передається на активний центр фермента.

3. Не менш важливою є зміна ентропії конфірмаційних модифікацій білка.

4. Таким чином, елементарний акт ферментативної реакції обов'язково супроводжується змінами конформації білкової молекули, що може впливати на швидкість хімічних перетворень в комплексі фермент-реагент. Наприклад, розчинення CO₂ у водному середовищі клітини контролюється ферментом карбоангідразою:



МЕХАНІЗМ РОЗЧИНЕННЯ РЕЧОВИН

Сучасна теорія розчинів об'єднає фізичну та хімічну теорії розчинення. Процес розчинення розглядається як взаємодія між часточками речовини, яка

розчиняється, і молекулами розчинника. Характер взаємодії залежить від природи речовин.

Правило розчинення речовин: подібне розчиняється в подібному.

Речовини з полярними зв'язками або з йонними кристалічними решітками добре розчиняються в полярних розчинниках. Неполлярні тверді і рідкі речовини добре розчиняються в органічних неполярних розчинниках.

- Полярні розчинники: вода, рідкий аміак, кислоти, спирти, кетони тощо. Полярність речовини характеризується величиною дипольного моменту. Вода має найбільший дипольний момент і тому є хорошим розчинником полярних сполук.
- Неполлярні розчинники – здебільшого органічні сполуки (C_6H_6 , CCl_4 , CS_2 тощо).

МІЦЕЛЯРНА ТЕОРІЯ БУДОВИ КОЛОЇДНИХ ЧАСТОЧОК

- Будь-який ліофобний (гідрофобний) колоїдний розчин складається з двох частин: *міцели* та *інтерміцелярної рідини*. **Міцели** – це окремі колоїдні часточки, які в сукупності складають дисперсну фазу золю, а *інтерміцелярна рідина* – це дисперсійне середовище того ж золю, включаючи крім розчинника всі інші розчинені в ньому речовини (електроліти, неелектроліти), які не входять до складу міцели.

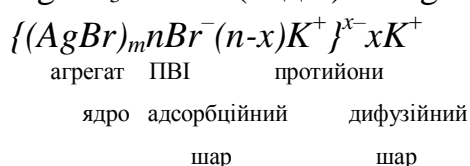
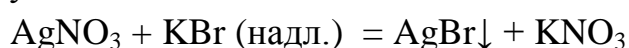
- Колоїдні міцели мають складну будову. Основу колоїдної частинки становить *ядро*. Воно складається з деякої кількості міцно сполучених між собою молекул або йонів малорозчинної речовини, що утворює дисперсну фазу (*агрегату*) та адсорбованих на їх поверхні йонів з розчину. У першу чергу адсорбуються йони, споріднені до йонів агрегату і присутні у надлишку. Ці йони є *потенціалвизначаючими*. Вони надають поверхні колоїдної частинки певного знаку заряду.

- Заряджена поверхня притягає з розчину йони *протилежного знаку* (*протийони*). Частина з них притягається сильніше і разом з потенціалвизначаючими йонами утворює *адсорбційний шар*. Ядро разом з адсорбційним шаром утворюють *гранулу*.

- Решта протийонів притягаються слабше і утворюють *дифузійний шар*.

- Гранула разом з дифузійним шаром утворює *міцелу*, яка і є колоїдною частинкою.

Будову міцели можна записати схематичною формулою:



гранула
міцела

МЕМБРАНИ – напівпроникні перетинка, які здатні пропускати одні компоненти розчину і затримувати інші.

МІЦЕЛИ КОЛОЇДНИХ ПАР – агрегати з молекул ПАР у розчині, розміри яких відповідають розмірам колоїдних часточок, які перебувають у рівновазі з розчиненими молекулами ПАР.

МИЮЧА ДІЯ - сукупність колоїдно-хімічних процесів, які призводять до видалення забруднень з різних поверхонь, утриманню цих забруднень у розчині і попередженню їх вторинного осадження на поверхню.

Н

НОРМАЛЬНИЙ ЕЛЕМЕНТ ВЕСТОНА (рис.17)

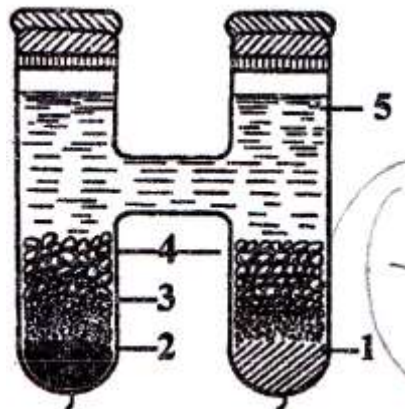
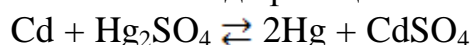


Рис. 17 Нормальний елемент Вестона
1 – Cd (Hg); 2 – Hg; 3 – паста Hg₂SO₄;
4 – осад CdSO₄; 5 – насичений розчин CdSO₄

Нормальний елемент Вестона складається з амальгамного кадмієвого та ртутно-сульфатного електродів, які контактують з насиченим розчином CdSO₄. Схематичний запис гальванічного елемента Вестона:



Під час роботи в елементі Вестона іде реакція:



Електрорушійна сила гальванічного елемента Вестона:

$$E_{\text{н}} = \varphi_{\text{SO}_4^{2-} | \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}} - \varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd(Hg)}}$$

Зменшення активності кадмію в амальгамі відбувається дуже повільно, тому величина електрорушійної сили зберігається довгий час сталою, при 20 °С вона

дорівнює 1,0183 В. При температурі t електрорушійна сила елемента Вестона E_t визначається за формулою:

$$E_t = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-3}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 + 1,0 \cdot 10^{-8}(t - 20)^3$$

НАБРЯКАННЯ (набухання) – збільшення маси та об'єму ВМС внаслідок поглинання низькомолекулярної рідини або її пари. Процес набрякання ВМС кількісно характеризується ступенем набрякання та швидкістю набрякання.

Ступінь набрякання ВМС чисельно дорівнює масі (г) рідини, яку поглинуто 1 г ВМС. Ступінь набрякання розраховують за рівнянням:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{g}{m_0} \quad (1)$$

де m – маса набряклого зразка;

m_0 – маса зразка ВМС до набрякання;

g – маса поглинутої рідини.

Швидкість набрякання ВМС визначається швидкістю дифузії розчинника, тому вона описується кінетичним рівнянням реакції I порядку

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{\max} - \alpha) \quad (2)$$

або, в інтегральній формі,

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha} \quad (3)$$

де α – ступінь набрякання на момент часу t , α_{\max} – максимальний (рівноважний) ступінь набрякання, k – константа швидкості набрякання ВМС.

НЕФЕЛОМЕТРІЯ – метод визначення розмірів та концентрації частинок золю, який ґрунтується на здатності високодисперсних систем розсіювати світло.

О

ОТРУТИ КАТАЛІТИЧНІ

Речовини, домішки яких навіть в малих кількостях послаблюють каталітичну активність. Наприклад, CO, PH₃, HCN, сполуки Меркурію, Арчену, Сульфур у є отрутами багатьох гетерогенних каталізаторів.

ОСМОС. Осмотичний тиск ідеальних молекулярних розчинів

Осмос – процес переважно одностороннього проникнення розчинника через напівпроникну мембрану від розчину з меншою концентрацією розчиненої речовини до розчину з більшою її концентрацією.

Осмотичний тиск – тиск, який треба прикласти до розчину, щоб припинити осмос (сила, що діє на одиницю поверхні напівпроникної мембрани в стані динамічної рівноваги).

- Осмотичний тиск залежить від кількості часточок розчиненої речовини в розчині та від температури. Осмотичний тиск розчину при певній

концентрації прямо пропорційний абсолютній температурі, а при сталій температурі прямо пропорційний концентрації.

- За Вант-Гоффом (1884 р.) осмотичний тиск розбавлених розчинів підпорядковується законам ідеальних газів.

Закон Вант-Гоффа: *осмотичний тиск розчину дорівнює тому газовому тиску, який утворювала б розчинена речовина, якби вона у вигляді ідеального газу при тій же температурі займала той же об'єм, що і розчин:*

$$\pi = CRT.$$

ОСМОТИЧНИЙ ТИСК. Порівняння осмотичного тиску розчинів

При порівнянні осмотичного тиску двох різних розчинів можна виділити три випадки.

Ізотонічні або **ізоосмотичні** розчини мають однаковий осмотичний тиск. Наприклад, осмотичний тиск клітин крові організму людини становить $7,7 \cdot 10^5$ Па і саме такий осмотичний тиск розвиває *фізіологічний розчин NaCl* з масовою часткою солі 0,9%, який є *ізотонічним по відношенню до клітин крові*.

Розчини, для яких співвідношення величин осмотичних тисків становить $\pi_1 > \pi_2$, характеризуються:

- Розчин з π_1 є гіпертонічним по відношенню до розчину з π_2 . Молярна концентрація його *більше*. Наприклад, розчини з масовою часткою *NaCl* більше 0,9% є гіпертонічними по відношенню до клітин крові. Гіпертонічні розчини зумовлюють явище плазмолізу клітин.
- Розчин з π_2 є гіпотонічним по відношенню до розчину з π_1 . Молярна концентрація його є меншою. Наприклад, розчини з масовою часткою *NaCl* менше 0,9% є гіпотонічними по відношенню до клітин крові. Гіпотонічні розчини зумовлюють явища тургору і гемолізу клітин.
- Зазвичай осмотичний тиск рослин коливається в межах 0,5...2,0 МПа, а рослини пустель мають осмотичний тиск 5...15 МПа. Найбільший осмотичний тиск мають точки росту рослин. В кореневих волосках рослин осмотичний тиск завжди більший, ніж у ґрунтовому розчині.

ОСМОС ЗВОРОТНИЙ

проникнення розчинника через напівпроникну мембрану, яка розділяє два розчини, в напрямку від розчину з більшою концентрацією розчиненої речовини до розчину з меншою концентрацією під впливом надлишкового тиску, який перевищує осмотичний тиск.

Зворотний осмос застосовують для очищення стічних вод та опріснення морської води. Розроблено проект отримання енергії за рахунок зворотного осмосу, який відбувається в разі контакту, наприклад, прісної і морської води.

ОСМОС В БІОЛОГІЇ

Явища осмосу мають велике значення в біології, тому що дифузійні процеси через мембрани клітин пов'язані з життєдіяльністю живих організмів.

Напівпроникна мембрана клітин здатна пропускати молекули води і затримувати молекули більшості розчинених у воді речовин.

Плазмоліз – явище дифузії води з клітини у зовнішнє середовище, в результаті чого цитоплазма клітин відшаровується від мембрани і зменшується в об'ємі, зморщується. Плазмоліз відбувається, коли концентрація речовин в клітині є меншою від концентрації речовин у зовнішньому середовищі. Плазмоліз – явище оборотне і в середовищі чистої води клітина повертається до попередніх розмірів.

Тургор - стан осмотичної напруги в клітині, зумовлений осмотичним тиском. **Нормальні рослинні клітини завжди перебувають у стані тургору.**

Гемоліз – розрив мембрани клітини під дією надлишкової величини внутрішнього тиску на мембрану (тургору). В медичній практиці цей процес використовують з клітинами еритроцитів для діагностики ряду захворювань.

ОКИСНО-ВІДНОВНІ БІОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

Електрохімічні перетворення в організмі можна розділити на дві основні групи:

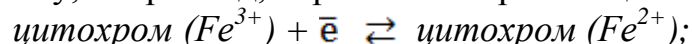
- Процеси, пов'язані з переносом електронів і виникненням окисно-відновних потенціалів;
- Процеси, пов'язані з переносом йонів (без зміни їх зарядів), з утворенням біоелектричних потенціалів. В результаті цих процесів виникають різниці потенціалів між різними прошарками тканин, що перебувають у різних фізіологічних станах. Вони пов'язані з різною інтенсивністю окисно-відновних біохімічних процесів.

Процеси з переносом електронів

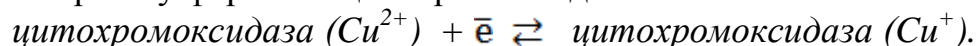
Особливістю біологічних окисно-відновних процесів першої групи є їх багато стадійність. Вони проходять через ряд проміжних стадій з утворенням великої кількості оксигеновмісних продуктів (спиртів, альдегідів, кетонів, карбонових кислот), які зрештою окислюються до кінцевих продуктів – CO_2 і H_2O . За допомогою ступінчастого механізму організм запобігає небажаним для нього сильним метаболічним відхиленням. Окремі стадії біологічного окиснення оборотні, що забезпечує підтримку окисно-відновного гомеостазу в організмі.

Три типи окисно-відновних процесів першої групи в організмі людини:

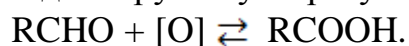
1. Безпосередній перенос електронів між речовинами без участі атомів Оксигену та Гідрогену, наприклад, перенос електрона в цитохромах:



перенос електрона у ферменті цитохромоксидазі:



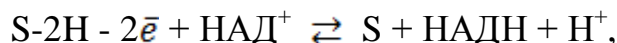
2. Окисний, пов'язаний з участю атомів Оксигену та ферментів оксидаз, наприклад, окиснення альдегідної групи субстрату в кислотну:



3. рН-залежний, який відбувається в присутності ферментів дегідрогеназ (E) і коферментів (Co), які утворюють активований комплекс фермент-кофермент-

субстрат (Е-Ко-S, до якого приєднуються електрони й катіони Гідрогену від субстрату, що викликає окиснення субстрату. Такими коферментами є:

- нікотинамід –аденін-нуклеотид (НАД⁺), який приєднує два електрони і один протон:



- флавін-аденін-нуклеотид (ФАД), що приєднує два електрони й два протони :



- убіхінон або кофермент-Q (КоQ), який приєднує два електрони і два протони:



Всі типи окисно-відновних процесів відбуваються при окисненні субстратів у мітохондріях, на внутрішніх мембранах, де розміщуються ансамблі з ферментів-дегідрогеназ, коферментів (НАД⁺, ФАД і КоQ) та серії цитохромів *b*, *c*₁, *c* і *a*, а також ферменту – цитохромоксидази. Вони утворюють **систему клітинного дихального ланцюга**, за допомогою якого відбувається естафетна передача електронів і катіонів Гідрогену від субстрату молекулам Оксигену, доставленим гемоглобіном до клітини. Кожний компонент клітинного дихального ланцюга – учасник окисно-відновного процесу – характеризується певним значенням окисно-відновного потенціалу.

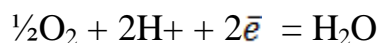
Окисно-відновні потенціали системи клітинного дихального ланцюга

| Система | Напівреакція | φ^0 , В |
|-------------------------------------|--|-----------------|
| НАД ⁺ /НАДН ₂ | $\text{НАД}^+ + \text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{НАДН}_2$ | -0,32 |
| ФАД/ФАДН ₂ | $\text{ФАД} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{ФАДН}_2$ | -0,30 |
| КоQ /КоQ Н ₂ | $\text{КоQ} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{КоQH}_2$ | -0,04 |
| Цитохром <i>b</i> | $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ | + 0,07 |
| Цитохром <i>c</i> ₁ | | + 0,23 |
| Цитохром <i>c</i> | | + 0,25 |
| Цитохромоксидаза | $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ | + 0,55 |
| O ₂ /H ₂ O | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | +0,82 |

Рух електронів у клітинному дихальному ланцюзі відбувається ступінчасто від речовини з низьким потенціалом (-0,324 В) до речовин з більш високим потенціалом (+0,82 В). Відповідно до цього біосубстрат (глюкоза) окислюється за участю двої типів біологічних окисно-відновних процесів – з прямою передачею електронів у дихальному ланцюзі цитохромів та за допомогою рН-залежних перетворень з участю кофакторів.

Спочатку відбувається передача протона й пари електронів молекулі НАД⁺,

яка перетворюється у відновлену форму НАДН. Потім перетворюється ФАД у ФАДН₂. Далі відбувається відновлення КоQ до КоQH₂. Потім електрон передається до ланцюгу цитохромів у відповідності з величинами їх потенціалів. Останній з компонентів – цитохромоксидаза переносить електрони безпосередньо до молекули кисню:

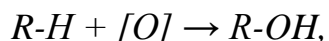


Енергія, що виділяється в процесах біологічного окиснення, накопичується в клітинах за рахунок синтезу молекул аденозинтрифосфату АТФ. На кожному парі електронів, переданих по клітинному дихальному ланцюгу, синтезуються три молекули АФ. Таким чином, окисно-відновні процеси клітинного дихального ланцюга є джерелом енергії життєдіяльності. За рахунок різних окисно-відновних процесів організм одержує 99% енергії.

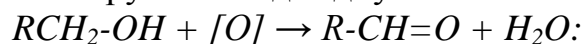
Окисно-відновні реакції необхідні для синтезу багатьох життєво важливих органічних біомолекул (вуглеводів, жирних кислот, гормонів та ін.

Тут найбільш важливими є процеси окиснення в мітохондріях – органелах клітин рослин і тварин. Наприклад,

- реакція С-гідроксилування:



- окиснення спиртової групи в альдегідну:



- окиснення альдегідної групи в карбоксильну:



Ці процеси регулюються відповідними ферментними системами за участю цитохрома P₄₅₀, алкогольдегідрогенази й альдегід оксидази, відповідно. Чужорідні органічні речовини (ксенобіотики) у тканинах також піддаються ферментативному окисненню.

Біохімічним окисно-відновним процесом є явище пероксидного окиснення ліпідів.

Необхідним для метаболізму амінокислот є окиснення їх аміногрупи під дією ферментів амінооксидаз.

Дія окисників, вміст яких в умовах існування організму вище, ніж відновників, спрямована, зокрема, на біомолекули, що містять групу –SH, з утворенням дисульфідної групи –S–S–:



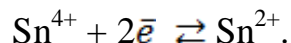
Дія на організм багатьох токсичних речовин (озон, галогени, нітрати, оксиди Нітрогену) пояснюється їх сильними окисними властивостями, які необоротно руйнують біосубстрат, у пеншу чергу – ферменти. Сильні окисники (калій перманганат, гідроген пероксид, розчин йоду, хлорне вапно та ін..) використовуються в медичній і гігієнічній практиці як дезінфікуючі засоби. За допомогою окисно-відновних реакцій в організмі розпадаються токсичні речовини. Так, у присутності ферментів каталази й супероксиддисмутази руйнуються сильні окисники – проміжні продукти біохімічного відновлення Оксигену: гідроген пероксид і супероксид-аніон-радикал.

ОКИСНО-ВІДНОВНІ ЕЛЕКТРОДИ

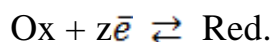
В окисно-відновних електродах провідник (платина, графіт) не бере участі в електродній реакції, а виконує тільки функцію переносника електронів.

Типи окисно-відновних (редокс-) електродів розрізняють за характером перетворень, які відбуваються з йонами.

Прості редокс-електроди – електроди, на яких змінюється тільки заряд йона; в розчині одночасно присутні однойменні йони з різним ступенем окиснення, наприклад



В загальному вигляді:



Електродний потенціал простого редокс-електрода визначають за рівнянням:

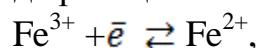
$$\varphi = \varphi_{\text{Ox}|\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

наприклад,

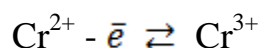
$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}} = \varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{Sn}^{4+})}{a(\text{Sn}^{2+})}.$$

Стандартний електродний потенціал $\varphi_{\text{Ox}|\text{Red}}^0$ є мірою окисно-відновної властивості системи йонів за умови, що їх активності в розчині становлять 1 моль/л.

Знак заряду електродного потенціалу визначається зарядом металу, якого він набуває в присутності окисно-відновної пари йонів. Так, для пари йонів $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ в присутності платини іде реакція



причому поверхня металу набуває позитивного заряду (метал – постачальник електронів). В стані рівноваги величина його стандартного потенціалу становить $\varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771$ В. Для пари йонів $\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}$ в присутності платини переважає процес окиснення

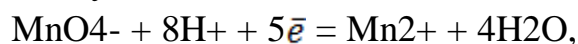


і поверхня металу заряджається негативно (платина – приймач електронів). В стані рівноваги величина стандартного редокс-потенціалу дорівнює $\varphi_{\text{Cr}^{3+}|\text{FeCr}^{2+}}^0 = -0,4$ В.

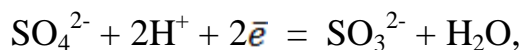
Складні редокс-електроди

характеризуються перебігом реакцій, в яких змінюються і заряд, і склад йонів. В таких реакціях зазвичай беруть участь йони H^+ , OH^- і молекули води, тобто перебіг реакцій залежить від кислотності середовища. Для розрахунку

потенціалів складних редокс-електродів у рівняння Нернста включають активності усіх йонів, які є учасниками окисно-відновного процесу. Наприклад:



$$\varphi_{\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+ | \text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-, 8\text{H}^+ | \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}};$$



$$\varphi_{\text{SO}_4^{2-}, 2\text{H}^+ | \text{SO}_3^{2-}} = \varphi_{\text{SO}_4^{2-}, 2\text{H}^+ | \text{SO}_3^{2-}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{SO}_3^{2-}}}.$$

ОКИСНО-ВІДНОВНИЙ ЕЛЕКТРОД ХІНГІДРОННИЙ

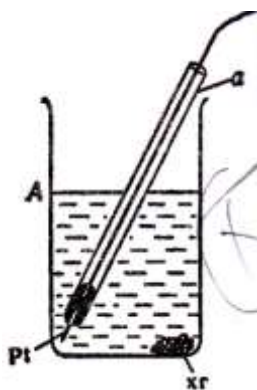
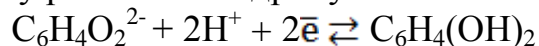


Рис. 18 Схема будови хінгідронного електрода

Хінгідронний електрод (рис.18) відноситься до групи окисно-відновних електродів і використовується як індикаторний електрод в рН-метрії. Він складається з платинового електрода, зануреного в досліджуваний розчин, який насичений хінгідроном.

Хінгідроном називають еквімолярну суміш хінону з гідрохіноном ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$). В присутності платинового електрода, який є джерелом електронів, в насиченому розчині хінгідрону встановлюється рівновага:



хінон (X)

гідрохінон (H_2X)

Гідрохінон є слабкою двохосновною кислотою. Потенціал хінгідронного електрода виражається рівнянням:

$$\varphi = \varphi_{\text{хг}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{X}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{X}}},$$

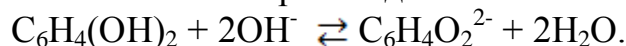
де $a_{\text{X}} = a_{\text{H}_2\text{X}}$. Стандартний електродний потенціал при 298 К дорівнює $\varphi_{\text{хг}}^0 = 0,699$ В, тому

$$\varphi = \varphi_{\text{хг}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = 0,699 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+},$$

або

$$\varphi = 0,699 - 0,059 \text{pH}.$$

Хінгідронний електрод використовується при $pH < 8$, тому що в лужному середовищі гідроксид окислюється і розкладається:



Хінгідронний електрод також не використовують в присутності сторонніх окисників і відновників.

ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

На основі порівняння стандартних окисно-відновних потенціалів систем йонів роблять висновок про можливість перебігу та напрямку окисно-відновних процесів. Для цього розраховують стандартну електрорушійну силу відповідної системи. На катоді гальванічного елемента іде реакція відновлення, отже, ця система є окисником; на аноді проходить процес окиснення, що відповідає функції відновника в окисно-відновній реакції.

$$E_{p.c}^0 = \varphi_{к}^0 - \varphi_{a}^0$$
$$E_{p.}^0 = \varphi_{окисника}^0 - \varphi_{відновника}^0.$$

Стандартна електрорушійна сила окисно-відновної реакції дає відомості про величину стандартної хімічної роботи:

$$A^0 = zFE^0.$$

В свою чергу, стандартна хімічна робота характеризує хімічну спорідненість речовин та зміну вільної енергії системи:

$$A^0 = -\Delta G^0.$$

Умовою довільного перебігу необоротного окисно-відновного процесу є зменшення вільної енергії Гіббса ($\Delta G < 0$), а отже $E_p > 0$.

II

ПАРАМЕТРИ ТЕРМОДИНАМІЧНІ

характеристики стану термодинамічної системи (T, P, V, S (X) тощо).

Термодинамічні параметри поділяють на:

- **Екстенсивні параметри:** залежить від кількості речовини та сумують при складанні однорідних компонентів (об'єм, кількість речовини, маса, теплоємність, теплота тощо).

- **Інтенсивні параметри:** не залежать від кількості речовини і вирівнюються при контакті системи або частин системи (температура, тиск, концентрація)

- **Функції стану:** термодинамічні параметри, зміна яких не залежить від шляху, яким система проходить до певного стану, а визначаються тільки станом системи (H, U, T, F, G, S тощо).

ПОТЕНЦІАЛИ ТЕРМОДИНАМІЧНІ (Енергія Гельмгольца, Гіббса)

характеристичні функції стану, зменшення яких в довільному процесі (що йде при сталих значеннях відповідних незалежних параметрів) характеризує величину корисної роботи, яку виконує або здатна виконати замкнена система.

Термодинамічні потенціали характеризують потенціальну енергію системи, яка в довільних процесах зменшується, перетворюючись на корисну роботу.

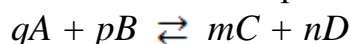
Термодинамічний потенціал та їх характеристика

| Термодинамічний потенціал | Характеристична функція | Назва |
|---|-----------------------------------|---------------------|
| Ізобарно - ізотермічний T, P = const | $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ | Енергія Гіббса |
| Ізохорно - ізотермічний T, V = const | $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ | Енергія Гельмгольца |
| Ізохорно- ізентропійний S, V = const | ΔU | Внутрішня енергія |
| Ізобарно ізентропійний S, P = const | ΔH | Ентальпія |

ПОТЕНЦІАЛ ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ГІББСА І РОБОТА

Для практичних розрахунків найчастіше користуються ізобарно-ізотермічним потенціалом ΔG (потенціал Гіббса), оскільки хімічні процеси реалізуються, як правило, при відносно сталих температурі, та тиску (енергія Гіббса, робота хімічної реакції).

Термодинамічний потенціал Гіббса хімічної реакції



при переході системи від початкового стану до рівноважного розраховують за рівнянням ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа:

$$\Delta G = \Delta G_{p-ції, 298}^0 + RT \ln \frac{p_C^m \cdot p_D^n}{p_A^q \cdot p_B^p},$$

де величину $\Delta G_{p-ції, 298}^0$ називають **стандартним ізобарним потенціалом хімічної реакції**, який відповідає початковим парціальним тискам реагентів 1 атм.

$$\Delta G_{p-ції, 298}^0 = RT \ln K_p = -A^0$$

- **Зв'язок між термодинамічним потенціалом і корисною роботою**

$$\Delta G_{p-ції, T}^0 = -A$$

$$\Delta G_{p-ції, T}^0 = -A^0$$

- **Стандартна робота хімічної реакції**

$$A^0 = RT \ln K_p.$$

- **Визначення напрямку перебігу реакції**

| | | |
|---|---|--|
| $\Delta G^0 < 0, A > 0$ процес довільний в прямому напрямку | $\Delta G^0 = 0, A = 0$ стан рівноваги | $\Delta G^0 > 0, A > 0$ процес неможливий в прямому напрямку |
|---|---|--|

ПОТЕНЦІАЛ ХІМІЧНИЙ

Власна похідна термодинамічного потенціалу системи по зміні кількості *i*-го компонента на 1 моль при сталих величинах кількості всіх інших компонентів - учасників реакції та сталих незалежних параметрах називаються

парціальним молярним потенціалом або хімічним потенціалом даного i -го компонента.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n} \quad \text{парціальна енергія Гельмгольца (V, T = const)}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n} \quad \text{парціальна енергія Гіббса (p, T = const)}$$

Умови довільного перебігу хімічної реакції та умови рівноваги хімічної реакції (при сталих p, T):

$$\sum_1^i \mu_i dn_i \leq 0,$$

$$\Delta G = \sum_1^i (\mu_i n_i)_{\text{прод}} - \sum_1^j (\mu_j n_j)_{\text{вих.реч.}} \leq 0.$$

Хімічний потенціал i -го компонента системи залежить від його активності (a):

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln a,$$

де μ_i^0 - абсолютна величина хімічного потенціалу речовини, що перебуває в стандартному стані ($a = 1$).

ПРИНЦИП ЛЕ - ШАТЕЛЬЄ

Якщо на систему, що перебуває в стані стійкої або метастабільної рівноваги, впливати зовнішніми чинниками, змінюючи хоча б одну з умов, що визначають її стан рівноваги, то в системі виникають процеси, спрямовані проти дії зовнішнього чинника. При цьому система набуває нового стану рівноваги.

Принцип Ле-Шательє називають «принципом зміщення рівноваги в термодинамічній системі». Зовнішні чинники: концентрація компонента, тиск, температура. Принцип Ле -Шательє якісно характеризує систему. Теоретичним його обґрунтуванням є властивості константи термодинамічної рівноваги (константа рівноваги).

ПРАВИЛО ФАЗ ГІББСА

Правило фаз Гіббса встановлює умови рівноважного співіснування фаз гетерогенної термодинамічної системи (діаграма фазова фазовий перехід).

Число ступенів свободи (С) дорівнює числу незалежних компонентів (К) мінус число фаз (Ф) плюс n:

$$C = K - \Phi + n$$

де n - число зовнішніх факторів, що впливають на стан фазової рівноваги гетерогенної системи. Якщо таких факторів 2 – температура і тиск, то $n = 2$. Наприклад: для характеристики діаграми стану води правило фаз Гіббса має вигляд:

$$C = K - \Phi + 2$$

Якщо тиск мало впливає на стан фазової рівноваги в гетерогенній системі (конденсовані системи), то:

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

За правилом фаз визначають варіантність гетерогенної системи, яка дорівнює числу незалежних перемінних параметрів (Т, Р), що впливають на стан фазової рівноваги у гетерогенній системі.

ПРОЦЕС ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ

перетворення в термодинамічній системі, що супроводжується зміною принаймі одного термодинамічного параметра.

Процес термодинамічний, довільний відбуваються зміни в системі без будь якого зовнішнього впливу.

Ізопроееси - процеси, що відбуваються за умов сталості (незмінності) певного термодинамічного параметра:

| | |
|-------------------------|--|
| - Изобарний | - відбувається при сталому тиску, |
| - Изохорний | - відбувається при сталому об'ємі системи, |
| - Изотермічний | - відбувається без зміни температури, |
| - Изобарно-ізотермічний | - відбувається при сталих температурі та тиску, |
| - Изохорно-ізотермічний | - відбувається при сталих температурах і об'ємі, |
| - Адиабатний | - відбувається, коли система не приймає і не віддає теплоти, але може бути зв'язана з зовнішнім середовищем роботою. |

Процес термодинамічний круговий

процес, при якому термодинамічна система виходить з певного початкового стану, змінюється і знову повертається (будь яким шляхом) у початковий стан. В круговому процесі зміна будь – якого параметра стану дорівнює нулю.

Процес термодинамічний необоротний

процес який супроводжується змінами у зовнішньому середовищі і неможливістю повернення системи у початковий стан. В таких процесах система проходить через принаймі нерівноважний стан. Практично усі реальні процеси є термодинамічно необоротними, в тому числі і кінетично оборотні хімічні реакції.

Процес термодинамічний оборотний

процес, в результаті якого система може повернутися у свій початковий стан при цьому в зовнішньому середовищі не спостерігається будь яких змін. При таких процесах система послідовно проходить через безліч проміжних рівноважних станів протягом нескінченно тривалого часу.

Процес термодинамічний рівноважний

процес, при якому система безперервно проходить через безліч рівноважних станів протягом нескінченно тривалого часу. Процес термодинамічно – рівноважний є термодинамічно оборотним.

Процес ендотермічний

відбувається з поглинанням енергії ($\Delta H_{\text{реакції}} > 0$).

Процес екзотермічний

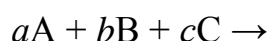
відбувається з виділенням енергії ($\Delta H_{\text{реакції}} < 0$).

ПОРЯДОК ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Власний порядок:

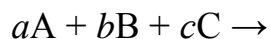
Показник степені при молярній концентрації реагента в основному кінетичному рівнянні хімічної реакції.

Власні порядки по речовинам лише для простих гомогенних хімічних реакцій



співпадають зі стехіометричними коефіцієнтами в рівнянні реакції, тобто порядки по реагентам А, В, С дорівнюють a , b , c відповідно (кінетика простих реакцій). Основне кінетичне рівняння такої реакції:

Для складних хімічних реакцій



власні порядки як правило відрізняються від стехіометричних коефіцієнтів і визначаються експериментально (кінетика складних хімічних реакцій). Для реагентів А, В, С вони позначатимуться, наприклад, m , q , p відповідно. Основне кінетичне рівняння таких реакцій:

Порядок реакції (n):

Сума власних порядків (або показників степені при молярних концентраціях) реагентів в основному кінетичному рівнянні. В загальному вигляді:

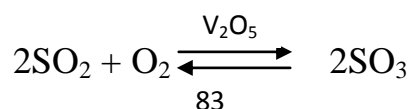
$$n = a + b + c \text{ (для простих гомогенних реакцій)}$$

$$n = m + q + p \text{ (для складних реакцій)}$$

Значення порядку реакції може бути різним, в тому числі нульовим, дробним, негативною або позитивною величиною. Порядок реакції залежить від механізму реакції, концентрації, природи реагуючих речовин, присутності каталізатора і часто – від температури.

ПРОМОТОРИ

Речовини, що підсилюють каталітичну дію. Наприклад, в реакції



Промотором каталізатора V_2O_5 виступає Na_2SO_4 , додавання якого до каталізатора збільшує швидкість реакції у сотні разів.

ПОДВІЙНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ШАР.

Термодинаміка утворення на межі метал/розчин

Утворення подвійного електричного шару на межі металів з розчинами їх солей визначається процесами обміну йонами між поверхнею металу і розчином.

Напрямок процесу залежить від співвідношення між роботами виходу йонів металу:

- з кристалічної решітки (A_M);
- з розчину (A_P).

Від того, величина якої роботи переважає, залежить знак заряду поверхні металу, що контактує з розчином.

1. Для «активних» металів робота виходу йонів з металу менше від роботи виходу йонів з розчину; «активні» метали набувають негативного заряду в розчинах відповідних електролітів за рахунок інтенсивного переходу йонів металу з поверхні в розчин на початковому етапі:

| | | |
|----------|-------------|-----------------|
| $Me (-)$ | $A_M < A_P$ | $A_P - A_M > 0$ |
|----------|-------------|-----------------|

На початку, при зануренні металу у розчин, швидкість процесу переходу йонів у розчин (прямий процес, швидкість v_1) є більшою, ніж швидкість зворотного процесу v_2 переходу йонів з розчину на поверхню металу. Перехід йонів металу у розчин порушує електричну нейтральність металу і розчину: метал набуває негативного заряду в результаті накопичення надлишкової кількості електронів. Збільшується величина енергії відриву наступних йонів від поверхні металу і поступово швидкість прямого процесу зменшується. Йони, що перейшли у розчин, розміщуються біля поверхні металу внаслідок дії сил електростатичного притягання. Швидкість зворотного процесу зростає. При зрівнюванні швидкостей обох процесів настає стан динамічної рівноваги, $v_1 = v_2$.

Отже, в результаті обміну йонами між поверхнею металу і розчином виникає подвійний електричний шар, в якому поверхні металу заряджена негативно, а прилеглий шар розчину – позитивно.

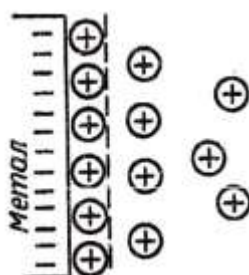


Рис. 19 Схема подвійного електричного шару

2. Для «неактивних» металів робота виходу йонів з металу більше від роботи виходу йонів з розчину; «неактивні» метали набувають позитивного заряду в розчинах відповідних електролітів за рахунок інтенсивного переходу йонів з розчину на поверхню металу на початковому етапі:

| | | |
|--------|-------------|-----------------|
| Me (+) | $A_p < A_m$ | $A_m - A_p > 0$ |
|--------|-------------|-----------------|

На початку, при зануренні металу у розчин, швидкість процесу переходу йонів з розчину на поверхню металу (v_2) є більшою, ніж швидкість зворотного процесу (v_1) переходу йонів металу у розчин. Накопичення катіонів на поверхні металічної пластинки порушує електричну нейтральність металу і розчину: метал заряджається позитивно. Збільшується величина енергії переходу наступних йонів з розчину на поверхню металу і поступово швидкість прямого процесу зменшується. Внаслідок дії сил електростатичного притягання біля зарядженої позитивно поверхні металу накопичуються аніони з розчину. Швидкість зворотного процесу зростає. При урівноваженні швидкостей обох процесів настає стан динамічної рівноваги, $v_1 = v_2$.

Отже, в результаті обміну йонами між поверхнею металу і розчином виникає **подвійний електричний шар**, в якому поверхня металу заряджена позитивно, а прилеглий шар розчину – негативно.

При утворенні подвійного електричного шару на межі розподілу метал/розчин виникає різниця потенціалів.

Різниця потенціалів між двома точками визначається роботою, яку треба виконати для перенесення часточки електрики з однієї точки в іншу. Якщо ці точки знаходяться в різних фазах, то перенесення елементарної часточки (йона) буде пов'язане не тільки з електричною роботою ($zF\phi$), але й з хімічною, оскільки потенціали цієї часточки в різних фазах є різними. Електрохімічний потенціал враховує усі вказані енергетичні зміни.

Електрохімічний потенціал – енергетичний стан зарядженої часточки, що характеризується сумою хімічного потенціалу та електричної енергії:

$$\bar{\mu} = \mu + zF\phi,$$

де $\bar{\mu}$ - електрохімічний потенціал, μ - хімічний потенціал, ϕ – різниця потенціалів.

Умови рівноваги існування зарядженої часточки у двох фазах – метал і розчин:

$$\bar{\mu}_M = \bar{\mu}_p.$$

Вільна енергія переходу зарядженої часточки з однієї фази в іншу дорівнює різниці її електрохімічних потенціалів:

| | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--|
| при $\bar{\mu}_M > \bar{\mu}_p$ | $\bar{\mu}_p - \bar{\mu}_M < 0$ | $\vartheta_1 > \vartheta_2$ | швидкість переходу йонів з поверхні металу в розчин буде більшою від швидкості зворотного процесу; |
| при $\bar{\mu}_M < \bar{\mu}_p$ | $\bar{\mu}_p - \bar{\mu}_M > 0$ | $\vartheta_1 < \vartheta_2$ | переважає швидкість переходу йонів |

| | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--|
| | | | з розчину на поверхню металу; |
| при $\bar{\mu}_M = \bar{\mu}_P$ | $\bar{\mu}_P - \bar{\mu}_M = 0$ | $\vartheta_1 = \vartheta_2$ | стан рівноваги, коли електрохімічні потенціали йонів в металі та розчині однакові. |

ПОДВІЙНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ШАР.

Термодинаміка утворення на межі метал/вода

Утворення подвійного електричного шару на межі металу з водою визначається процесами обміну йонами між поверхнею металу і водою.

- Для всіх металів робота виходу йонів з металу у воду є визначальною.
- Усі метали набувають негативного заряду на межі контакту металу з водою за рахунок інтенсивного переходу йонів металу з поверхні у воду на початковому етапі.
- Величина негативного заряду тим більше, чим вище активність металу.
-

ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

В основі методу потенціометрії лежить визначення електрорушійної сили гальванічного елемента, яка залежить від активної концентрації в розчині йонів певного виду. Потенціометричним методом можна виміряти активність як простих, так і складних йонів.

В потенціометрії застосовують гальванічний елемент, що складається з індикаторного та електроду порівняння.

- **Індикаторний електрод** є строго оборотним по відношенню до того виду йонів, які визначаються, і потенціал його залежить від молярної концентрації цих йонів в розчині.
- **Електрод порівняння** має сталі значення потенціалу, величина якого не залежить від концентрації досліджуваних йонів, наприклад, хлорсрібний електрод.

При визначенні величини молярної концентрації йонів Гідрогену використовують гальванічний елемент, який має йонселективний скляний електрод (індикаторний) та хлорсрібний (електрод порівняння). Електрорушійна сила (ЕРС) такого гальванічного елемента залежить від рН розчину:

$$ЕРС = \varphi_{х.с.} - 0,059 \text{ рН}, \quad \text{рН} = \frac{ЕРС - \varphi_{х.с.}}{0,059},$$

де ЕРС – експериментальна величина електрорушійної сили, $\varphi_{х.с.}$ – потенціал насиченого хлорсрібного електрода.

Потенціометричним титруванням

називають метод визначення концентрації речовини за кривими титрування, які одержують шляхом вимірювання ЕРС гальванічного елемента при кожному додаванні титранту до розчину, в якому знаходиться такий гальванічний елемент. Мета титрування полягає в додаванні титранту в кількості, еквівалентній кількості титруємої речовини.

Прилад, за допомогою якого визначають величину рН за відповідною величиною ЕРС, називається йономіром або рН-метром (наприклад, ЕВ-74).

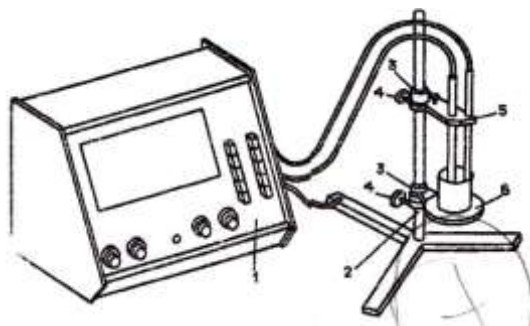


Рис.20 Йономір універсальний
1 – рН – метр, 2 – штатив; 3,4 – муфта;
5,6 – кронштейн для підтримки електродів

В області точки еквівалентності (т.е.) спостерігається різка зміна концентрації йонів, а отже, і зміна електрорушійної сили гальванічного елемента.

ПНИ – висококонцентровані та концентровані дисперсні системи типу Г/Р, у яких пухирці газу, які утворюють дисперсну фазу, перебувають між шарами (плівками) рідини, яка формує дисперсійне середовище.

ПЕПТИЗАЦІЯ – процес переходу осаду золю у зважений стан з одночасним подрібненням агрегатів на окремі частинки.

ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ (ПАР) – речовини, що мають дифільну будову, молекули яких мають гідрофільну частину та гідрофобний радикал, які здатні доволно адсорбуватися на межі поділу фаз і зменшувати поверхневий натяг.

ПАР поділяють на

- *молекулярні ПАР* (неіоногенні) – поверхневу активність виявляє молекула речовини, наприклад, спирти;
- *йоногенні ПАР* – поверхневу активність виявляють йони, які утворює речовина внаслідок дисоціації.

Йоногенні ПАР, у свою чергу, поділяються на *катіоноактивні (катіонні)* ПАР (поверхневу активність виявляє катіон, наприклад, триетаноламін) та *аніоноактивні (аніонні)* ПАР (поверхневу активність виявляє аніон, наприклад, солі вищих жирних кислот – мила).

ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ визначається особливим положенням молекул на межі поділу фаз:

- це *питома поверхнева енергія*, тобто *поверхнева енергія, що припадає на одиницю площі поверхні*;
- це *робота, яку потрібно здійснити для того, щоб збільшити площу поверхні на 1 м²*;
- це *сила, що діє вдовж дотичної до площі поверхні і запобігає збільшенню цієї поверхні в перерахунку на одиницю довжини*.

ПРАВИЛО ДЮКЛО-ТРАУБЕ визначає залежність поверхневої активності від довжини радикалу адсорбованих молекул ПАР:

Поверхнева активність у гомологічному ряду зростає в 3...3,5 (в середньому у 3,2) рази при збільшенні довжини радикала на кожен метиленову групу –CH₂.

ПОРОШКИ – дисперсні системи типу Т/Г, у яких є безпосередній контакт між часточками дисперсної фази.

ПРАВИЛО ПАНЕТА-ФАЯНСА – визначає особливості адсорбції йонів на кристалічних поверхнях: *в разі адсорбції на кристалічних поверхнях адсорбуються ті йони, які здатні добудовувати кристалічну ґратку твердого тіла, присутні у надлишку і дають малорозчинні сполуки*.

ПРАВИЛО ШУЛЬЦЕ-ГАРДІ – визначає закономірності коагуляції колоїдних розчинів електролітами:

Коагулюючу дію справляє йон протилежного знака по відношенню до заряду поверхні частинок; вона виявляється тим сильніше, чим вищий заряд коагулюючого йона; підвищення коагулюючої здатності відбувається не пропорційно заряду коагулюючого йона, а в значно більшому ступені.

Правило Шульце-Гарді математично можна записати у вигляді:

$$C_{кр.} = \frac{const}{Z^6},$$

де $C_{кр}$ – поріг коагуляції золю електролітом;

Z – заряд коагулюючого йона.

ПОРІГ КОАГУЛЯЦІЇ (Скр.) - найменша концентрація електроліту у колоїдному розчині (моль/м³ або ммоль/л), яка спричиняє його коагуляцію.

ПИТОМА ПОВЕРХНЯ – площа, яка припадає на одиницю маси (зазвичай 1 кг) або об'єму (1 м³) часточок дисперсної фази.

ПОТЕНЦІАЛ СЕДИМЕНТАЦІЇ – різниця потенціалів, що виникає внаслідок седиментації (осадження) часточок дисперсної фази у дисперсійному середовищі.

ПОТЕНЦІАЛ ПРОТІКАННЯ – різниця потенціалів, що виникає внаслідок руху рідкого дисперсійного середовища через пористі тіла (дисперсну фазу) під впливом зовнішніх чинників.

Р

РІВНОВАЖНИЙ СТАН

стан системи, при якому за сталих зовнішніх умов термодинамічні параметри не змінюються, а також в системі відсутні потоки речовини і енергії.

Рівноважний стан стабільний

стан системи, при якому будь-який нескінченно малий вплив приводить до нескінченно малої зміни стану, а припинення цього впливу повертає систему у попередній стан.

Рівноважний стан хімічної реакції

стан, при якому швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної реакції тобто система перебуває в стані динамічної рівноваги.

РОБОТА

форма передачі енергії від системи, яка виконує роботу, до системи, над якою робота виконується.

В результаті виконання системою роботи її внутрішня енергія зменшується. Одиниця вимірювання – Дж, кал.

Прийнято, що:

- $A < 0$ - над системою виконують роботу зовнішнє середовище або інша система.
- $A > 0$ - система виконує роботу над зовнішнім середовищем, або над іншою системою.

РОБОТА МАКСИМАЛЬНА

робота, яку виконує система, якщо процес є термодинамічним оборотним (A_M).

В необоротних процесах робота, яку виконує система, буде меншою від максимальної. Тому відношення $\frac{A}{A_M} \leq 1$ може бути мірою необоротності термодинамічного процесу.

РОБОТА МАКСИМАЛЬНА ЕЛЕКТРИЧНА для окисно-відновного процесу робота яка може бути виконана системою в результаті перебігу в одній реакції окислення та відновлення при переході хімічної енергії в електричну (робота гальванічних елементів).

РОЗЧИНИ

Розчинами називають гомогенні однорідні термодинамічно стійкі системи, що складаються з двох і більшого числа компонентів, стан яких може змінюватися в процесі розчинення.

Розчинником вважають речовину, яка міститься у розчині у великій кількості; відповідно інші компоненти розчину називають **розчиненими речовинами**.

Ідеальними називають розчини, в яких сили взаємодії між однотипними і різними часточками відсутні. В ідеальних розчинах властивості окремих компонентів не відрізняється від їх властивостей в індивідуальному вигляді.

Неідеальними (реальними) називаються розчини, властивості яких залежать від сил взаємодії між однотипними і різними часточками. Реальні розчини не підкоряються законам ідеальних розчинів.

Гранично розбавлені розчини – розчини, в яких мольна частка розчиненої речовини $X_{р.р.} < 0,005$, а мольна частка розчинника близька до одиниці. Сили взаємодії в таких розчинах практично не відрізняються від ідеальних систем.

Насичені розчини – розчини, що перебувають в стані динамічної рівноваги з твердою або рідкою фазою розчиненої речовини. Концентрація речовини в насиченому розчині є *мірою розчинності речовини*.

Пересичений розчин – розчин, в якому міститься більше розчиненої речовини, ніж в насиченому розчині. Пересичені розчини є термодинамічно нестійкими системами (метастабільними) і утворюються за умов відсутності центрів кристалізації, при малій швидкості охолодження тощо. Пересичені розчини легко переходять в стан насичених розчинів і при цьому надлишок розчиненої речовини випадає в осад.

Здатність речовини розчинятися у воді виражають *коефіцієнтом розчинності* (k , г/100г H_2O). **Коефіцієнт розчинності (k)** – маса речовини, що розчиняється у 100 г розчинника з утворенням насиченого розчину (величина безрозмірна).

Коефіцієнт розчинності залежить від природи речовини, температури та тиску (рис.21).

Розчинність речовин також виражають через частку (масову, мольну, об'ємну) або концентрацію (молярна, моляльна тощо) речовини в розчині, які дорівнюють відносному вмісту компонента в розчині.

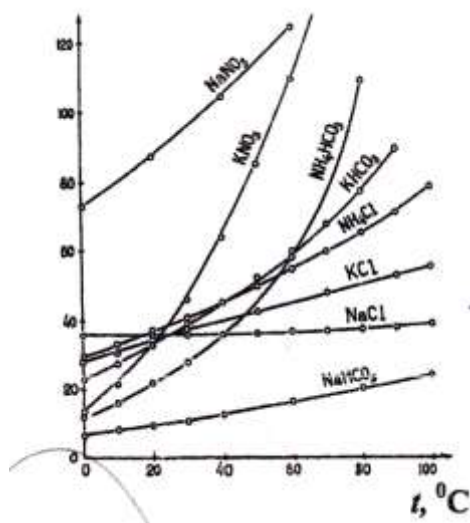


Рис. 21 Вплив температури на розчинність солей у воді

РОЗЧИНИ. КЛАСИФІКАЦІЯ

I. За природою часточок розчиненої речовини розрізняють:

- молекулярні розчини: розчинена речовина знаходиться у вигляді сольватованих молекул;
- розчини електролітів: розчинена речовина дисоціює на йони внаслідок взаємодії з молекулами розчинника.

II. За розмірами часточок розчиненої речовини виділяють:

- справжні (істинні, дійсні) розчини: розчинена речовина знаходиться у вигляді сольватованих молекул, йонів (розмір в межах 10^{-10} м);
- колоїдні розчини: часточки дисперсної фази (розчиненої речовини) мають розмір в межах $10^{-7} \dots 10^{-9}$ м.

III. За співвідношенням розчинника і розчиненої речовини:

- розбавлені розчини: концентрація розчиненої речовини не більше 0,5...1%;
- концентровані.

IV. За агрегатним станом компонентів розчину:

- газоподібні;
- рідкі (суміші рідин або розчини твердих речовин і газів в рідинах);
- тверді (тверді фази, які утворюються при охолодженні рідких розплавів).

РОЗЧИНИ газів в рідинах

Ідеальні системи

Парціальний тиск газу пропорційний його мольній частці в розчині (парціальний тиск насиченої пари розчиненого газу підкоряється закону Рауля):

$$p_i = p_0 X_i.$$

Неідеальні (реальні) розчини

Розчинність газів у рідинах експериментально встановлена Генрі.

Закон Генрі (1808 р.): розчинність будь-якого газу в рідині пропорційна його тиску над розчином:

$$C(X)_i = K p_i,$$

де $C(X)$ – концентрація газу в розчині; p_i – парціальний тиск газу над розчином; K – коефіцієнт пропорційності.

Якщо вміст газу в розчині виразити через мольну частку X_i , то рівняння Генрі набуває вигляду:

$$p_i = X_i \cdot \frac{1}{K'}; \quad \text{або} \quad p_i = K_G X_i,$$

де K_G – константа Генрі, яка залежить від природи розчиненого газу і визначається експериментально.

РОЗКЛИНЮЮЧИЙ ТИСК – надлишковий порівняно з об'ємною фазою тиск у тонких прошарках рідини, обумовлений перекрыттям поверхневих сил, що діють на певній відстані від межі поділу фаз в умовах термодинамічної

рівноваги. Поняття про розклинюючий тиск – одне з фундаментальних понять колоїдної хімії. Розклинюючий тиск виникає у всіх випадках утворення тонких прошарків рідин і є одним із чинників стійкості дисперсних систем та колоїдних розчинів.

РІВНЯННЯ ГІББСА - фундаментальне рівняння адсорбції, зв'язує між собою основні параметри, що характеризують адсорбцію (Γ , C , T і σ), характеризує вплив на адсорбцію концентрації адсорбтива та температури:

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

де Γ – *гіббсівська адсорбція*, моль/м³ – величина, що характеризує надлишок адсорбата у поверхневому шарі порівняно з його початковою кількістю у цьому шарі; якщо концентрація адсорбата на поверхні адсорбента значно перевищує його концентрацію в об'ємі, то Γ можна прирівняти до *абсолютної адсорбції*

A – кількості адсорбата на одиниці поверхні адсорбента;

C – рівноважна концентрація адсорбтиву в об'ємі, моль/л;

R – універсальна газова стала;

T – температура, К;

$\frac{d\sigma}{dC}$ – зміна поверхневого натягу рідини зі зміною концентрації адсорбтиву.

РІВНЯННЯ ЛЕНГМЮРА (ізотерма Ленгмюра) – аналітичний вираз адсорбції в залежності від концентрації адсорбтиву в об'ємі за сталої температури. Виведене на основі мономолекулярної теорії адсорбції Ленгмюра. В основу теорії покладені кінетичні уявлення про процес адсорбції, які визначають швидкість адсорбції та десорбції в умовах рівноваги. Математично рівняння має вигляд:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{bC}{1 + bC},$$

де Γ - адсорбція, Γ_{∞} - гранична адсорбція, тобто адсорбція, що відповідає утворенню на поверхні адсорбента моношару адсорбату, що складається з молекул ПАР, C – концентрація адсорбтиву в об'ємі, b – константа адсорбційної рівноваги.

РІВНЯННЯ ФРЕЙНДЛІХА (ізотерма Фрейндліха) – емпіричне рівняння, що відображає залежність адсорбції від концентрації адсорбтиву. Математично рівняння має вигляд:

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot C^{\frac{1}{n}},$$

де $\frac{x}{m}$ - кількість газу, адсорбованого одиницею маси адсорбента,

C – рівноважна концентрація газу,

β і n - деякі константи, характерні для даного сорбенту і газу

(рівноважну концентрацію газу можна замінити на його рівноважний тиск p).

Константи β і n визначають експериментально. Для цього рівняння ізотерми Фрейндліха попередньо записують у логарифмічній формі:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg C$$

Визначають адсорбцію даного газу чи пару даним сорбентом при декількох його концентраціях і будують графік залежності $\lg \frac{x}{m} = f(\lg C)$, який є прямою лінією. Тангенс кута нахилу цієї прямої дає значення $\frac{1}{n}$, а відрізок, що вона відсікає на осі ординат – значення $\lg \beta$.

РІВНЯННЯ ШИШКОВСЬКОГО – відображає зменшення поверхневого натягу рідини внаслідок адсорбції ПАР на межі розподілу рідина-газ, є аналітичним виразом ізотерми поверхневого натягу:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bC),$$

де σ – поверхневий натяг розчину ПАР певної концентрації;

σ_0 – поверхневий натяг чистого розчинника;

C – концентрація ПАР у розчині;

a і b – деякі емпіричні коефіцієнти. Коефіцієнт a залишається незмінним в межах гомологічного ряду ПАР. Коефіцієнт b визначають експериментально, його значення залежить від властивостей рідини і ПАР.

РІВНЯННЯ РЕЛЕЯ – характеризує залежність інтенсивності розсіяного світла від різних чинників:

$$I = 24\pi I_0 \frac{v_{\text{ч}} V^2}{\lambda^4 x^2} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \sin^2 \alpha,$$

де – I і I_0 – інтенсивності, відповідно, розсіяного та падаючого світла;

n_1 і n_2 – показники заломлення світла, відповідно, дисперсною фазою та дисперсійним середовищем;

V – об'єм часточки дисперсної фази (для сферичних частинок він становить

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3;$$

r – радіус сферичної частинки дисперсної фази;

$v_{\text{ч}}$ - концентрація частинок в одиниці об'єму системи;

λ – довжина хвилі світла;

x – відстань частинок від спостерігача;

α – кут між напрямком падаючого світла та напрямком, за яким здійснюють спостереження за частинками.

С

СИСТЕМА ТЕРМОДИНАМІЧНА

матеріальний об'єкт, виділений із зовнішнього середовища за допомогою фізичної або абстрактної граничної поверхні і здатний обмінюватися з іншими тілами енергією і (або) речовиною.

Стан термодинамічної системи характеризується сукупністю термодинамічних параметрів стану.

СИСТЕМИ ТЕРМОДИНАМІЧНІ, КЛАСИФІКАЦІЯ

1) За здатністю обмінюватись з навколишнім середовищем масою та енергією розрізняють:

- Системи відкриті – обмінюються енергією та речовиною з навколишнім середовищем;

- Системи закриті – обмінюються з середовищем тільки енергією;

- Системи ізольовані – не обмінюються з середовищем ні енергією, ні речовиною.

2) За числом фаз розрізняють:

- Системи гомогенні – між частинами системи відсутні поверхні розподілу, властивості її змінюються монотонно;

- Системи гетерогенні – складаються з окремих фаз, розмежованих поверхнями розподілу, на яких термодинамічні властивості змінюються стрибкоподібно.

СКЛАД СИСТЕМИ

відносний вміст певного компонента (X) в багато компонентній системі. До багатокомпонентних систем відносять суміші газів, розчини, сплави тощо.

Частка

відношення кількості даного компонента (X) до загальної кількості всіх компонентів системи. До чисельника і знаменника математичної формули входять величини з однаковими одиницями вимірювання: маса (m), кількість речовини (ν), або об'єм (V). Це безрозмірна речовина (частка від одиниці), яку можна домножити на 100% і отримати одиницю вимірювання – відсоток, %.

Концентрація

Величина, яка визначає вміст даного компонента (X) в одиниці об'єму розчину, а також в одиниці маси розчину та розчинника. Математично її розраховують як відношення кількості даного компонента до об'єму, маси системи або до маси лише розчинника.

СОЛЬВАТАЦІЯ

сукупність структурних та енергетичних змін, що відбуваються при взаємодії між часточками речовини, що розчиняється, та молекулами розчинника.

Сольватація включає різні види взаємодії, природа яких залежить від будови молекул:

- Між полярними молекулами розчиненої речовини з полярними молекулами розчинника виникає орієнтацій на диполь – дипольна взаємодія;
- Між молекулами, до складу яких входять атоми Гідрогену та ковалентно зв'язані з ними атоми з великою електронегативністю (O, N, F), виникають водневі зв'язки;
- Між йонами, що утворюються при дисоціації йонних сполук та речовин з полярним ковалентним зв'язком, і полярними молекулами розчинника виникає йон – дипольна взаємодія, а при більш глибоких перетвореннях вона переходить в донорно – акцепторний хімічний зв'язок;
- При розчиненні неполярної речовини в неполярному розчиннику між молекулами виникає дисперсійна взаємодія;
- При розчиненні неполярної речовини в полярному розчиннику між різнорідними молекулами проявляються дисперсійні та індукційні сили взаємодії.

Сольвати – продукти сольватації мають змінний склад, що залежить від концентрації розчиненої речовини в розчині та температури.

СТАН СИСТЕМИ СТАНДАРТНИЙ

стан одного моля чистої речовини при сталій температурі та нормальному тиску в найбільш стійкому агрегатному стані.

Для газу стандартний стан – це гіпотетичний або реальний стан, при якому газ знаходиться при $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і підкоряється законам ідеальних газів.

Для індивідуальних твердих та рідких речовин за стандартний стан при температурі T прийнята модифікація, яка є стійкою при даній температурі та $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Для індивідуальних речовин, що утворюють розчин, за стандартний приймають стан, при якому вони знаходяться в такому ж фазовому стані, що і розчин за тих же температурі (T) та тиску (P). Стан розчиненої речовини в розчині називають стандартним за умови утворення нескінченно розбавленого розчину.

СТАН СИСТЕМИ СТАНДАРТНИЙ

Стан відкритої термодинамічної системи, в якому термодинамічні параметри залишаються сталими, але в системі відбуваються зміни – потоки енергії і (або) речовини.

СТАНДАРТНІ УМОВИ

- Стала температура; як правило $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$);
- Тиск $P = 1 \text{ атм}$ ($101,3 \text{ кПа}$);

- Кількість речовини $n = 1 \text{ моль}$; для розчинів – молярна концентрація речовини $C(X) = 1 \text{ моль/л}$; для газової суміші парціальний тиск кожного компонента дорівнює одиниці $p(i) = 1 \text{ атм}$ (101,3 кПа).

СКЛЯНИЙ (іонообмінний) ЕЛЕКТРОД

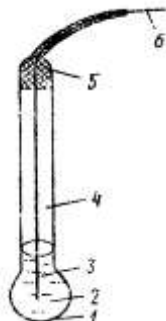
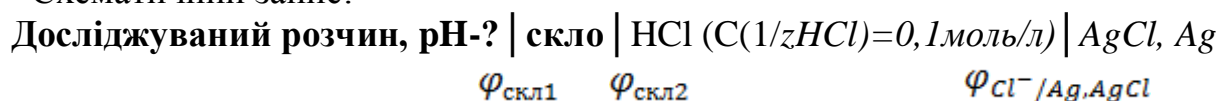


Рис. 22 Схема будови скляного електрода

Скляний електрод складається з кульки (1), виготовленої зі спеціального скла товщиною 0,01-0,001 мм, у яку вміщено хлорсрібний електрод (3) і залито розчином HCl , еквівалентна концентрація якого 0,1 моль/л (2). Скляний електрод вміщують у розчин, рН якого вимірюється.

Схематичний запис:

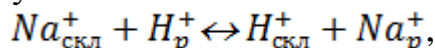


Сумарний потенціал скляного електрода складається з трьох стрибків потенціалу:

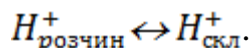
- на границі скляна мембрана/досліджуваній розчин – $\varphi_{\text{скл1}}$;
- на границі скляна мембрана/внутрішній розчин (0,1н HCl) – $\varphi_{\text{скл2}}$;
- хлорсрібного електрода – $\varphi_{Cl^-/Ag, AgCl}$. Тоді:

$$\varphi_{\text{сум}} = \varphi_{\text{скл1}} + \varphi_{\text{скл2}} + \varphi_{Cl^-/Ag, AgCl}.$$

Між склом і розчином відбувається обмін йонами:



в результаті чого скляний електрод стає оборотним відносно йона H^+ . При зануренні скляного електрода у досліджуваній розчин встановлюється рівновага:



Потенціал скляного електрода відповідає рівнянню:

$$\varphi_{\text{скл}} = \varphi_{\text{скл}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{H^+}}{a_{H_{\text{скл}}^+}}; \quad \text{або} \quad \varphi = \varphi_{\text{скл}}^0 - 0,059 \text{ рН}.$$

Потенціал хлорсрібного електрода та потенціал на межі скло – HCl (0,1 моль/л) є величинами сталими. На величину потенціалу скляного електрода впливають властивості скла (внутрішня напруга поверхні), тому кожний електрод калібрують в буферному розчині з точною величиною рН.

Скляний електрод є достатньо точним при визначенні рН розчинів в межах 0÷9 рН. У концентрованих лужних розчинах скляний електрод стає оборотним відносно однозарядних катіонів металів (Na⁺).

СИНЕРЕЗИС – самочинне виділення рідини з гелів або драглів, зменшення їх об'єму за рахунок упрочнення каркасу, який складається із скоагульованих дисперсних часточок золів або макромолекул ВМС.

СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ – самочинне розчинення міцелярною ПАР речовин (твердих, рідких та газоподібних), практично не розчинних при звичайних умовах у дисперсійному середовищі, з утворенням термодинамічно стабільного розчину. Солюбілізація є однією з ланок обміну речовин у живих організмах, наприклад вирішальну роль у засвоєнні жирів відіграють такі біологічні ПАР як фольові кислоти, які містяться у жовчі.

СУСПЕНЗІЇ – седиментаційно-нестійкі середньо- та грубо дисперсні системи з твердою дисперсною фазою та рідким дисперсійним середовищем.

СТІЙКІСТЬ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ – це здатність дисперсних систем зберігати незмінними у часі дисперсність та рівноважний розподіл часточок дисперсної фази у дисперсійному середовищі. Розрізняють два види стійкості дисперсних систем (М.П.Песков): кінетичну і агрегативну.

Кінетична (седиментаційна) стійкість - це стійкість дисперсних систем та колоїдних розчинів до осідання або спливання.

Агрегативна стійкість – це стійкість до злипання часточок дисперсної фази в більш великі агрегати.

Т

ТЕМПЕРАТУРА

кількісна характеристика ступеня нагрітості тіла.

На основі кінетичної теорії газів температура є мірою:

| Кінетичної енергії молекул | Швидкості руху молекул |
|----------------------------|------------------------------|
| $E = \frac{3}{2}kT$ | $T = \sqrt{\frac{mv^2}{3k}}$ |

Для кількісної характеристики ступеня нагрітості тіла використовують термометри. Термометром називають тіло, яке приводиться у контакт з досліджуваними тілами і визначає ступінь їх нагрітості. Сучасні термометри мають різні шкали – Цельсія (°C), Реомюра (°R), Фаренгейта (°F). Співвідношення між температурними шкалами :

$$n, \text{ } ^\circ\text{C} \rightarrow 0,8n, \text{ } ^\circ\text{R} \rightarrow (1,8n + 32), \text{ } ^\circ\text{F}$$

- За шкалою Цельсія (1742) – $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ відповідає точці замерзання води,
а $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – точці кипіння води;
- За шкалою Фаренгейта – 0°F відповідає температурі суміші снігу
та нашатиря, а точка кипіння води при
 1 атм - $+212\text{ }^{\circ}\text{F}$;
- За шкалою Реомюра – $0\text{ }^{\circ}\text{R}$ відповідає точці таяння льоду,
а точка кипіння води становить $+80\text{ }^{\circ}\text{R}$.

В термодинаміці користуються шкалою Кельвіна. Нуль шкали Кельвіна називають *температурою абсолютного нуля, яка дорівнює $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. При температурі абсолютного нуля кінетична енергія молекул дорівнює нулю.*

ТЕОРІЯ ГАЗІВ КІНЕТИЧНА

Р. Клаузіус (1857 р.), Дж.Максвелл (1859 р.), Л.Больцман (1869-1871 р.р.).

Допущення, прийняті в молекулярно-кінетичній теорії газів:

1. Молекули газу перебувають в стані постійного прямолінійного руху.
2. Співудари молекул між собою є абсолютно пружними і кінетична енергія частинок не змінюється.
3. Тиск газу зумовлений ударами молекул об стінки посудини. Тиск газу збільшується за умов: при нагріванні (з ростом кінетичної енергії молекул) та при зменшенні об'єму газу.
4. У порівнянні із загальним об'ємом газу можна знехтувати сумарним об'ємом молекул.

Основне рівняння кінетичної теорії (Р.Клаузіус):

$$PV = \frac{1}{3} N_A m \bar{v}^2 \quad (\text{для 1 моль речовини}),$$

де m – маса молекули, \bar{v}^2 – середній квадрат швидкості молекули. З врахуванням рівняння Менделєєва-Клапейрона *середня квадратична швидкість* дорівнює:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

де M – молярна маса газу.

ТЕПЛОЄМНІСТЬ

екстенсивний термодинамічний параметр, що характеризує кількість теплоти, які потрібно надати термодинамічній системі для нагрівання її на один градус. Одиниці вимірювання Дж/К. Величина теплоємності залежить від маси речовини m (кількості речовини ν) та кількості складових частин системи.

ТЕПЛОЄМНІСТЬ ДІЙСНА (C) (миттєва теплоємність)

відношення нескінченно малої кількості теплоти (δq), отриманої тілом при нагріванні, до відповідного збільшення температури (dT):

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

Величина дійсної теплоємності залежить від способу вираження кількості речовини:

- *теплоємність питомо* ($C_{\text{пит}}$), Дж/(К·кг)

кількість теплоти, яку необхідно надати речовині масою один кг (г), щоб нагріти її на один градус;

- **теплоємність молярна** (С), Дж/(К·моль)

кількість теплоти, яку необхідно надати одному молю речовини для збільшення її температури на один градус.

В залежності від умов нагрівання молярна теплоємність становить:

| при сталому об'ємі | при сталому тиску |
|--|--|
| $C_v = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_v = \frac{dU}{dT}$ | $C_p = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_p = \frac{dH}{dT}$ |

Для простих речовин ідеальних газів співвідношення між мольними теплоємностями, отриманими при сталих об'ємі і тиску становить

$$C_p = C_v + R,$$

де R – універсальна газова стала.

ТЕПЛОТА

Форма передачі енергії від більш нагрітого тіла до менш нагрітого, за рахунок хаотичного руху часточок системи (q). Одиниці вимірювання – Дж, кал. Розрізняють:

- Атомну теплоту утворення (атомну ентальпію утворення) $\Delta H_{f, ат.}$;
- Теплоту утворення (ентальпію утворення) ΔH_f ;
- Теплоту згорання (ентальпію згорання) $\Delta H_{зг.}$;
- Теплоту нейтралізації (ентальпію нейтралізації) $\Delta H_{нейтр.}$;
- Теплоту дисоціації (ентальпію дисоціації) $\Delta H_{дис.}$;
- Теплоту розчинення (ентальпію розчинення) $\Delta H_{розч.}$ Та 99ід..

ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

кількість теплоти, що виділяється або поглинається в результаті перебігу хімічної реакції (ΔH_p) за умови, коли реакція проводиться при тиску $p=1,013 \cdot 10^5$ Па і сталій температурі (Т).

Стандартний тепловий ефект реакції ($\Delta H_p^0, 298$ або скорочено ΔH_p^0) відповідає температурі 298 К (яку прийняли за стандартну) та віднесений до 1 моль будь-якого з учасників реакції.

Теплові ефекти реакцій можна розраховувати двома способами:

- за ентальпіями утворення речовин

$$\Delta H_p = \sum_{(прод.)} \nu_i \Delta H_{fi}^0 - \sum_{(1idr, реч.)} \nu_j \Delta H_{fj}^0$$

- за ентальпіями згорання речовин

$$\Delta H_p = \sum_{(i \text{ др. реч.})} \nu_i \Delta H_{32i}^0 - \sum_{(прод.)} \nu_j \Delta H_{32j}^0$$

ТЕРМОДИНАМІКА

- Термодинаміка – наука, яка вивчає закономірності взаємоперетворень різних видів енергії (теплової, хімічної, електричної, механічної тощо), пов'язаних з переходом енергії між тілами у формі тепла або роботи.
- Термодинаміка є теоретичною базою для кількісної характеристики енергетичного балансу системи.
- Термодинаміка дозволяє передбачити можливість перебігу певних фізичних і хімічних процесів в системі та їх напрям.

ТИСК

сила, з якою тіло діє на одиницю площі поверхні

$$P = \frac{F}{S}, \text{ Н/м}^2, \text{ Па.}$$

Тиск атмосферний

Тиск атмосферного стовпа на одиницю поверхні Землі.

Біля поверхні Землі атмосферний тиск дорівнює

$$1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2 = 101,325 \text{ кПа} = 760 \text{ мм р.ст.}$$

Тиск внутрішній рідини

тиск, зумовлений дією сил взаємного притягання молекул рідини.

Тиск газу

сила, з якою газ діє на одиницю площі поверхні посудини.

Тиск насиченої пари

тиск пари, яка перебуває в стані термодинамічної рівноваги з рідиною або твердим тілом.

Тиск парціальний компонента в суміші (p_i)

Дорівнює тому тиску, який мав би цей компонент, якщо б він один займав об'єм суміші при тій же температурі (закон Дальтона):

$$p_i = \chi_i P_{\text{заг}}$$

ТЕОРІЯ АКТИВОВАНОГО КОМПЛЕКСУ (ПЕРЕХІДНОГО СТАНУ)

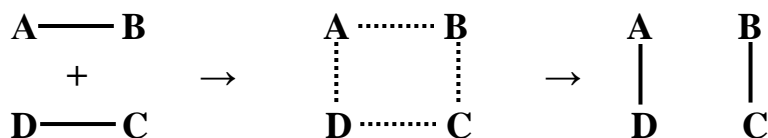
(Г. Ейрінг, М. Полянї, М. Еванс, 1953 р.)

Теорія активованого комплексу створена на основі законів класичної та квантової механіки і є основним напрямком в розвитку теорій кінетики, який отримав назву теорії абсолютних швидкостей хімічної реакції.

Основні положення теорії

1. В процесі хімічного перетворення реагентів на етапі реакції, який називають *перехідним станом системи*, виникає проміжна малостійка сполука – *активованій комплекс*. Така сполука складається з атомних ядер і зв'язуючи електронів усіх взаємодіючих речовин.

2. В результаті перерозподілу електронної густини в активованому комплексі послаблюються окремі зв'язки у вихідних молекулах і намічається утворення нових зв'язків, характерних для продуктів реакції:



де: (A..B..C..D)* - проміжний активований комплекс. Активований комплекс перебуває в стані рівноваги з вихідними речовинами і необоротно перетворюється на продукти реакції.

3. **Енергія активації прямої реакції** дорівнює різниці між енергією активованого комплексу E^* та енергією молекул вихідних речовин (AB+CD) :

$$E_A = E^* - E_{\text{вихідн. р-н або продуктів р-ції}}$$

Отже, енергія перехідного стану визначає величину енергетичного бар'єру.

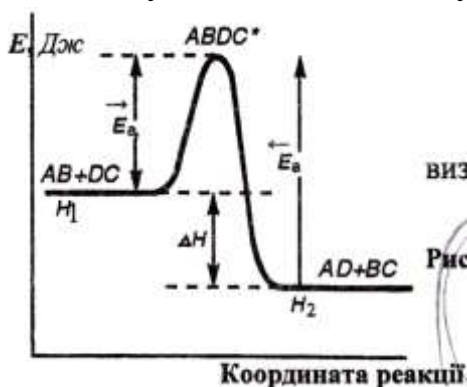


Рис. 23 Зміна потенційної енергії системи в ході реакції

ТЕОРІЇ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІЗУ

1. Теорія активних ансамблів (Кобозев М.І., 1939 р.)

Ця теорія стосується каталізаторів на носіях. Каталітично-активною є атомно-дисперсна аморфна фаза – окремі атоми або групи атомів, які утворюють на поверхні носія активні ансамблі. Активні ансамблі є сукупністю кількох активних центрів, кожен з яких сформований оптимальною для даної реакції кількістю атомів каталізатора. Їх існування обумовлене геометричною та енергетичною нерівноцінністю поверхні носія, виникненням відповідно геометричних і енергетичних бар'єрів, які унеможливають поверхневу міграцію атомів. Тому кожний активний ансамбль займає певну область поверхні каталізатора, межі якої окремі випадкові атоми залишити не можуть.

2. Мультиплетна теорія каталізу (А.А.Баландін, 1929 р.)

Активними центрами на поверхні каталізатора є мультиплети, які складаються з декількох силових центрів ділянки кристалічної решітки каталізатора і мають правильну конфігурацію. Адсорбція реагуючих речовин відбувається одночасно на кількох центрах за принципом геометричної та енергетичної відповідності. Багатоцентрова адсорбція сприяє деформації молекул, послабленню зв'язків у молекулах реагентів, полегшує їх розрив та утворення нових зв'язків в молекулах продуктів реакції.

Принцип геометричної відповідності – розміщення силових центрів мультиплету відповідає розміщенню атомів в індексній групі адсорбованої молекули. Міжатомні відстані та кути хімічних зв'язків в індексній групі молекули субстрату мають бути дещо меншими, ніж міжатомні відстані в мультиплеті каталізатора. Так, найкращими каталізаторами реакції гідрування етену є метали (платина, паладій), міжатомні відстані на поверхні яких дорівнюють 0,27-0,28 нм:

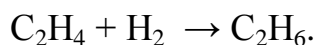
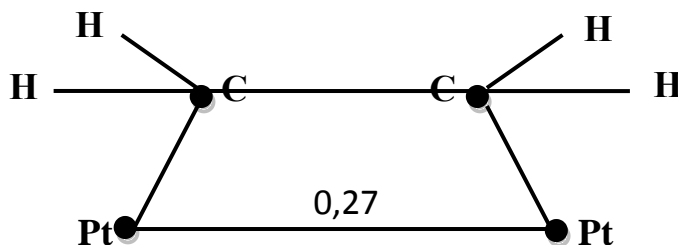


Схема мультиплетного поверхневого комплексу:



При утворенні мультиплетного комплексу подвійний зв'язок в молекулі етену переходить в одинарний і вільними валентностями обидва атоми Карбону приєднуються до двох атомів дуплету на поверхні каталізатора.

Для гідрування бензину (секстетний мультиплет) використовуються метали з кубічною та гексагональними решітками (Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co тощо).

Принцип енергетичної відповідності – оптимальний склад мультиплету каталізатора відповідає умові рівності енергії утворення та руйнування мультиплетного поверхневого комплексу.

ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАННЯ ідеальних молекулярних розчинів

Температура замерзання розчинів менше від температури замерзання чистого розчинника

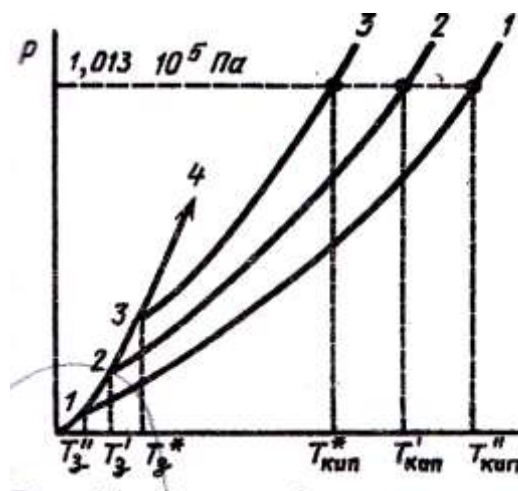


Рис. 24 Залежність тиску насиченої пари розчинника над розчином різних концентрацій ($C_1 > C_2 > C_3$)

Зниження температури замерзання розчину ($\Delta T_{\text{зам.}}$) пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини (II закон Рауля):

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K C_m,$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = T_{\text{зам.р-ка}} - T_{\text{зам.р-ну}},$$

де $T_{\text{зам.р-ка}}$ – температура замерзання чистого розчинника;

$T_{\text{зам.р-ну}}$ – температура замерзання розчину;

K – кріоскопічна стала (константа);

C_m – молярна концентрація розчиненої речовини.

Кріоскопічна константа

молярне зниження температури замерзання розчину, який в 1 кг розчинника містить 1 моль розчиненої речовини за умов, що розчин є ідеальним. Розмірність кріоскопічної константи - $\text{кг} \cdot \text{К} / \text{моль}$.

Кріоскопічна константа залежить тільки від природи розчинника.

За величиною зниження температури замерзання розчину можна визначити молекулярну масу розчиненої речовини. Експериментально для цього вимірюють температури замерзання чистого розчинника і розчину з досліджуваною речовиною. Метод називається **кріоскопією**.

ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАННЯ розчинів електrolітів

В результаті електrolітичної дисоціації в розчині електrolіту утворюються йони і відповідно зростає фактична кількість часточок. Тому в рівняння залежності зниження температури замерзання від концентрації розчиненої речовини вводиться ізотонічний коефіцієнт (i):

$$\Delta T_{\text{зам.}} = i K C_m.$$

За експериментальною величиною $\Delta T_{\text{зам.}}$ можна обчислити:

- величину ізотонічного коефіцієнта для розчинів слабких електrolітів:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{зам.експ.}}}{\Delta T_{\text{зам.теор.}}};$$

- коефіцієнт активності розчиненої речовини.

ТЕМПЕРАТУРА КИПІННЯ ідеальних молекулярних розчинів

При нагріванні розчину збільшується інтенсивність випаровування молекул розчинника з поверхні розподілу розчин-повітря. Тому тиск його насиченої пари над розчином поступово зростає. При певній температурі тиск насиченої пари розчинника над розчином дорівнюватиме зовнішньому атмосферному тиску і розчин починає кипіти. Ця температура називається температурою кипіння розчину.

Розчин кипить при більш високій температурі, ніж чистий розчинник (рис. 24).

Взаємозв'язок між температурою кипіння розчину та концентрацією розчиненої речовини є наслідком закону Рауля (цю закономірність також називають *II законом Рауля*):

Підвищення температури кипіння пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E C_m ,$$
$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.р-ну}} - T_{\text{кип.р-ка}} ,$$

де $T_{\text{кип.р-ка}}$ – температура замерзання чистого розчинника;

$T_{\text{кип.р-ну}}$ - температура замерзання розчину;

E – ебуліоскопічна стала (константа);

C_m – молярна концентрація розчиненої речовини.

Ебуліоскопічна константа

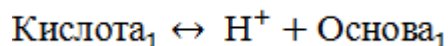
молярне підвищення температури кипіння розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини в 1 кг розчинника за умови утворення ідеального розчину.

Ебуліоскопія - метод визначення молекулярної маси розчиненої речовини за допомогою вимірювання температури кипіння ідеального розчину.

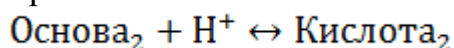
ТЕОРІЯ КИСЛОТ ТА ОСНОВ. Протолітична теорія

(Бренстед, Лоурі, 1923)

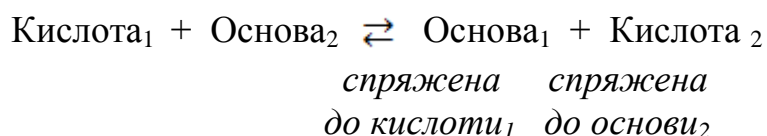
Кислотою називається речовина, здатна в хімічній реакції віддавати протон:



Основою називається речовина, здатна в хімічній реакції приєднувати протон:



В процесі кислотно-основної взаємодії хімічна реакція іде за участю речовин, що мають кислотну і основну природу. При цьому **кислота перетворюється на спряжену основу, а основа перетворюється на спряжену кислоту:**



Реакція доволіно іде в бік утворення слабких електролітів: більш слабкої кислоти і більш слабкої основи.

Теорія Бренстеда-Лоурі має більш загальний характер, ніж теорія Арреніуса: основами можуть бути нейтральні молекули та аніони, а кислотами – нейтральні молекули, катіони та аніони.

Автопротоліз. Кислотно-основні властивості розчинників

Процес автоіонізації розчинників є результатом власної дисоціації молекул і виражається рівнянням:



яке відображає взаємодію двох молекул розчинника між собою і є сумою двох реакцій, кожна з яких характеризується своєю константою рівноваги:

1) молекула дисоціює як кислота з утворенням протону



(реакція характеризується константою рівноваги – константою кислотності K_a),

2) молекула є акцептором протонів - основа



(реакція характеризується константою рівноваги – константою основності K_{oc}).

Константа рівноваги сумарної реакції (константа автопротолізу K_S) є добутком констант кислотності і основності:

$$K_S = K_a \cdot K_{oc} = a_{S^-} \cdot a_{SH_2^+}.$$

Від співвідношення констант K_a і K_{oc} залежать властивості розчинника

- для амфотерних $K_a \approx K_{oc}$;
- для кислотних $K_a > K_{oc}$;
- для основних $K_a < K_{oc}$.

За кислотно-основними властивостями розчинники поділяють на 4 групи:

- амфотерні (*амфіпротні*) розчинники – виявляють як кислотні, так і основні властивості (H_2O , CH_3OH , C_2H_5OH):

| кислота ₁ | | основа ₂ | | спряжена основа ₁ | | спряжена кислота ₂ |
|----------------------|---|---------------------|----------------------|------------------------------|---|-------------------------------|
| HCl | + | H ₂ O | \rightleftharpoons | Cl ⁻ | + | H ₃ O ⁺ |
| H ₂ O | + | NH ₃ | \rightleftharpoons | OH ⁻ | + | NH ₄ ⁺ |

- кислотні розчинники (H_2SO_4 , HCOOH, CH_3COOH) є донорами протону (*протогенні*).
- Основні розчинники (піридин, етанол амін, етилендіамін тощо) характеризуються перевагою спорідненості до протону і тому називаються *протофільними*.
- Інертні (*апротонні*) розчинники не виявляють ні кислотних, ні основних властивостей (гексан, бензол, ацетон, хлороформ тощо).

Автоіонізація розчинника впливає на повноту дисоціації розчиненої кислоти або основи:

- дисоціація основи В в розчиннику SH буде тим більшою, чим вищі кислотні властивості розчинника і чим вищі основні властивості основи;
- дисоціація кислоти НА в розчиннику SH іде тим повніше, чим вище основні властивості розчинника і чим більші кислотні властивості кислоти.

ТЕОРІЇ КИСЛОТ ТА ОСНОВ. Протолітична теорія. рН та рОН розчинів

Користуючись величинами констант кислотності та основності, можна розрахувати рН розчинів кислот і основ з різною концентрацією розчиненої речовини.

- Розрахунок рН розчину слабкої кислоти при дисоціації:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_0),$$

де K_a – константа кислотності, C_0 – концентрація розчиненої речовини.

- Розрахунок рН розчину багато основної кислоти при дисоціації в розчині за I ступенем:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{1a} - \lg C_0),$$

де K_{1a} – константа кислотності за I ступенем дисоціації,

C_0 – концентрація розчиненої речовини.

- Розрахунок рОН розчину слабкої однокислотної основи:

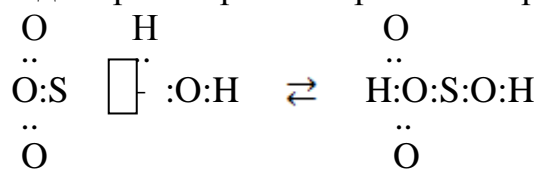
$$pOH = \frac{1}{2}(pK_{oc} - \lg C_0),$$

де K_{oc} – константа основності, C_0 – концентрація розчиненої речовини.

ТЕОРІЇ КИСЛОТ ТА ОСНОВ. Електронна теорія (Льюїс, 1939 р.)

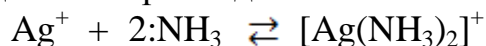
Електронна теорія розглядає кислотно-основну взаємодію, виходячи з електронної будови речовин та їх здатності до утворення ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом.

Кислотою називається речовина, яка є акцептором пари електронів, а **основою** – речовина, що є донором пари електронів. Наприклад,



кислота основа продукт взаємодії

Теорія дозволяє пояснити кислотно-основні властивості сполук, до складу яких Гідроген не входить. Наприклад:



кислота основа

Льюїса Льюїса

Недоліки електронної теорії: не можна кількісно оцінити силу кислот і основ та вплив розчинника на кислотно-основні рівноваги.

ТЕОРІЇ РОЗЧИНІВ

Фізична теорія

Фізична теорія розчинів була запропонована Я.Г.Вант-Гоффом (1885 р.) та С.Арреніусом (1883 р.).

За цією теорією процес розчинення розглядається як фізичний розпад розчиненої речовини на часточки (молекули та йони) та рівномірне розміщення їх у всьому об'ємі розчинника внаслідок дифузії. Розчинник вважають індиферентним середовищем. Міжмолекулярна взаємодія як між часточками розчиненої речовини, так і між молекулами розчинника та часточками розчиненої речовини відсутня.

Хімічна теорія (Д.І.Менделєєв, 1865-1887 р.р.)

«Розчинення ґрунтується на здатності розчинника утворювати дисоціюючу систему з розчиненим тілом, і розчин є середовище, у якому відбувається асоціація частинок, що утворюють систему розчинника і розчиненого тіла»

Хімічна (гідратна) теорія розглядає розчини як системи, що містять часточки розчинника, розчиненої речовини та нестійких хімічних сполук, що утворюються між ними за рахунок донорно-акцепторної взаємодії, утворення водневих зв'язків та електростатичних сил взаємодії.

Фізико-хімічна теорія

(Д.П.Коновалов, І.О.Каблуков, В.О.Кистяковський)

Кількісна теорія розчинів будь-яких концентрацій, розроблена на основі вчення про міжмолекулярну взаємодію та використання методів статистичної фізики. Об'єднала фізичну і хімічну точки зору на властивості розчинів.

Вчені пояснювали процес електролітичної дисоціації гідратацією полярних молекул або поверхневих йонів кристалічних речовин з наступною їх дисоціацією, а також вперше вказали, що утворення в розчині соль ватованих йонів забезпечує їх стабілізацію та утруднює зворотний процес їх сполучення.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕКТРОЛІТІВ З ПОГЛЯДУ СУЧАСНОЇ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

| $K^+A^- + (n+m) H_2O = K^+ \cdot nH_2O + A^- \cdot mH_2O$ | | |
|--|--|---|
| КИСЛОТИ | ОСНОВИ | СОЛІ |
| <ul style="list-style-type: none"> - Хімічний зв'язок між атомами Гідрогену і кислотним залишком ковалентний полярний. - Сильні і слабкі електроліти. - Тепловий ефект розчинення у воді – екзотермічний. | <ul style="list-style-type: none"> - Хімічний зв'язок між атомами металу і гідроксид-іонами – йонний. - Луги – сильні електроліти. - Основи – нерозчинні у воді електроліти за винятком NH_4OH. - Слабкі електроліти. - Тепловий ефект розчинення – екзотермічний. | <ul style="list-style-type: none"> - Хімічний зв'язок між атомами металу і кислотними залишками – йонний. - Як правило сильні електроліти. - Тепловий ефект розчинення у воді – екзо- або ендотермічний. |
| $H_xR \rightleftharpoons xH^+ + R^{x-}$ | $Me(OH)_x \rightleftharpoons Me^{x+} + xOH^-$ | $Me_xR_y = xMe^{y+} + yR^{x-}$ |

ТЕОРІЯ РОЗЧИНІВ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

В 1906 р. Е. Сазерленд та Л. Ганч висунули постулат, за яким властивості сильних електролітів пояснювалися їх повною дисоціацією на йони ($\alpha = 100\%$). Пізніше П. Дебай та Е. Хюккель (1923 р.) створили теорію сильних електролітів, яка базується на положенні про повну дисоціацію електроліту та враховує сили взаємодії, що виникають між йонами в розчині.

Основні положення теорії Дебая-Хюккеля:

1. Навколо кожного йона утворюється йонна атмосфера (рис.) з йонів протилежного заряду за рахунок дії електростатичних сил йон-йонної взаємодії.

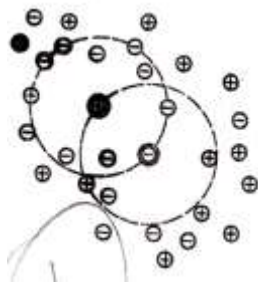


Рис. 25 Схема йонної атмосфери

2. Густина йонної атмосфери максимальна біля центрального йона та зменшується при віддаленні від нього.

3. Розмір та густина йонної атмосфери пов'язані з термодинамічними властивостями електролітів: температурою, діелектричною проникністю, зарядами йонів Z_+ та Z_- та йонною силою розчину (I).

4. Розподіл сил електростатичного притягання та відштовхування в розчинах сильних електролітів характеризується в цілому величиною йонної сили розчину.

Йонна сила розчину (I) дорівнює половині суми добутків молярних концентрацій усіх йонів в розчині на квадрат їх заряду:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^i C_i Z_i^2$$

Йонна сила розчину залежить тільки від кількості та величини зарядів усіх йонів, які є в розчині. При збільшенні концентрації електроліту йонна сила розчину зростає.

5. Активність йонів в розчині відрізняється від їх фактичної концентрації: вона зменшується внаслідок виникнення сил взаємодії між йонами.

$$a = f \cdot C(X),$$

де f – молярний коефіцієнт активності, $C(X)$ – молярна концентрація розчиненої речовини у розчині. Коефіцієнт активності дорівнює відношенню активності до фактичної концентрації електроліту.

$$f = \frac{a}{C(X)}$$

Коефіцієнт активності вносить поправку на сили взаємодії між йонами в реальних розчинах електролітів в порівнянні з ідеальними розчинами, в яких речовина є повністю дисоційована на йони, але сили взаємодії між часточками відсутні. Коефіцієнт активності йонів залежить від йонної сили і визначається

за відповідними рівняннями. Значення середніх коефіцієнтів активності різних йонів в залежності від величини йонної сили розчинів можна також знайти у відповідних довідниках.

Недоліки теорії Дебая – Хюккеля

- Теорія Дебая-Хюккеля не виправдовується для концентрованих розчинів сильних електролітів.
- Не враховує сольватацію та асоціацію йонів в розчинах.
- Замість взаємодії між йонами розглядає взаємодію йона з йонною атмосферою.
- Замість окремих зарядів розглядає безперервне електричне поле йонної атмосфери, розподіл йонів в йонній атмосфері визначає за законами класичної статистики.

ТИСК ПАРИ НАД РОЗЧИНАМИ. Ідеальні розчини нелетких речовин

В стані рівноваги між рідиною і парою число молекул, що випаровуються з поверхні за одиницю часу, дорівнює числу молекул, що конденсуються. При цьому над поверхнею рідини утворюється насичена пара речовини (рис. а). Тиск пари речовини в стані рівноваги називають *тиском насиченої пари* або *пружністю пари*.

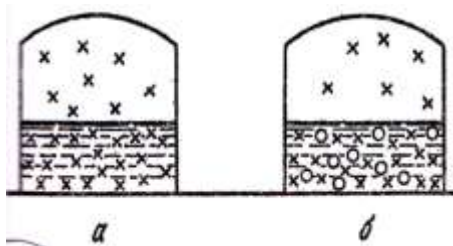


Рис. 26 Схема процесу випаровування в закритій системі:
а – розчинника; б - розчину

Якщо в рідині розчинити невелику кількість нелеткої речовини, то концентрація молекул розчинника на поверхні зменшиться. Відповідно до цього знизиться число молекул, що випаровуються, тобто тиск насиченої пари зменшиться (рис. 26 б).

I закон Рауля (1887 р.)

Тиск насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини пропорційний мольній частці розчинника:

$$p = p_0 X_{p-ка}$$

Інший варіант:

Відносне зниження пружності пари розчинника над розбавленим розчином нелеткої речовини дорівнює мольній частці розчиненої речовини:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p_0 - p}{p_0} = X_{р.р.}$$

Закон Рауля показує, що зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином залежить тільки від концентрації розчиненої речовини.

Закон Рауля використовується для визначення молярної маси розчиненої речовини в розчинах, які можна вважати ідеальними.

ТУРБИДИМЕТРИЯ – метод визначення розсірів та концентрації часточок золю, який ґрунтується на здатності високодисперсних систем поглинати світло.

Ф

ФАЗА

Фазою називають однорідну частину гетерогенної термодинамічної системи, що обмежена поверхнею розподілу, через яку відбувається стрибкоподібна зміна властивостей.

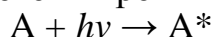
ФОТОХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ

реакції, які відбуваються під впливом електромагнітних коливань видимої та ультрафіолетової ділянки спектра.

Будь-яка фотохімічна реакція є складним багатостадійним процесом. Фотохімічні реакції включають два види процесів:

1. Первинні стадія (світлові реакції):

Елементарна фотохімічна реакція переходу частинки в електронно-збуджений стан під впливом електромагнітного випромінювання



2. Вторинна стадія:

Реакції за участю збуджених частинок, які відносяться до процесів

- внутрішньо-молекулярного перетворення $A^* \rightarrow B$;
- розкладу збудженої частинки на радикали $A^* \rightarrow B + D$;
- сполучення з іншими молекулами $A^* + B \rightarrow AB$;
- дезактивації збудженої часточки $A^* + M \rightarrow A + M$
 $A^* \rightarrow A + h\nu$.

Якщо вторинні процеси не потребують освітлення для свого перебігу, їх відносять до темнових реакцій.

ФОТОХІМІЇ ЗАКОНИ

- Закон І.Ф. Гротгуса (1817 р.):

Хімічне перетворення викликається лише тим випроміненням, яке поглинається речовиною.

- Закон А. Ейнштейна (1912 р.):

Кожний поглинений квант світла ($h\nu$) викликає перетворення однієї молекули.

$$n_{\phi} = \frac{E}{h\nu},$$

де E – кількість поглиненої світлової енергії; n_{ϕ} – кількість поглинених квантів світла. Цей закон є справедливим лише для *первинних реакцій*, коли $n_p = n_{\phi}$, де n_p – число молекул, що прореагували.

- Закон Я. Вант-Гоффа (1904 р.)

встановлює кількісну залежність між швидкістю фотохімічної реакції та кількістю поглиненої енергії: **кількість хімічно зміненої речовини пропорційна кількості поглиненої енергії:**

$$\gamma = \frac{n_p}{n_{\phi}},$$

де γ – квантовий вихід.

ФОТОФОРЕЗ – пересування часточок аерозолі при однобічному освітленні.

Ч

ЧИСЛА ПЕРЕНОСУ

Рух йонів в розчинах електролітів під дією зовнішнього джерела енергії відповідає перенесенню певної кількості електрики. Загальна кількість перенесеної електрики дорівнює сумі кількості електрики, перенесеної катіонами, та кількості електрики, перенесеної аніонами.

Числом переносу йона називається відношення кількості електрики, перенесеної йонами певного виду, до загальної кількості електрики, пропущеної через електроліт; тобто числа переносу показують частку електрики, що переноситься певними йонами. Числа переносу залежать від абсолютної швидкості руху йонів (v^0 , м/с при напруженості електричного поля $H=1$ В/м) і можуть бути виражені через зміну концентрації в при катодному і при анодному об'ємах. Оскільки $\frac{\Delta v_-^0}{\Delta v_+^0} = \frac{\Delta C_K}{\Delta C_A}$, то:

$$t_+ = \frac{v_+^0}{v_+^0 + v_-^0} = \frac{\Delta C_A}{\Delta C_A + \Delta C_K}; \quad t_- = \frac{v_-^0}{v_+^0 + v_-^0} = \frac{\Delta C_K}{\Delta C_A + \Delta C_K};$$

де ΔC_K , ΔC_A - зміна концентрації електроліту в при катодному і при анодному об'ємах.

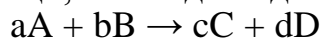
Ш

ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

число елементарних актів хімічної взаємодії, що відбуваються за одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенних реакцій) або на одиниці поверхні (для гетерогенних реакцій).

Швидкість реакції характеризують кількістю речовини, що прореагувала за одиницю часу в одиницю об'єму (змінною її молярної концентрації).

Миттєва швидкість – це швидкість реакції в даний момент часу, яка виражається через зміну концентрації кожного учасника реакції за нескінченно малий проміжок часу. Для реакції, якій відповідає рівняння



Швидкість дорівнює:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}$$

де: А, В – вихідні речовин, концентрація яких зменшується; С, D – продукти реакції, концентрація яких в ході реакції зростає.

ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 408 с.
2. Гомонай В.І. Фізична і колоїдна хімія: Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496 с.
3. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія. – К.: Вища школа, 2009. – 311 с.
4. Кузнецов В.В., Усть-Качкинцев В.Р. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1976. – 252 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. Равделя и Пономаревой А.М. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.
6. Фізична і колоїдна хімія / О.А. Стрельцов, Д.О. Мельничук, В.В.Снітинський та ін. – Львів: Ліга-Прес, 2002. – 456 с.
7. Фізична та колоїдна хімія: Навч. посібник/ Костржицький А. І., Калінков О. Ю., Тіщенко В. М., Берегова О. М. – К.: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
8. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.

Додаткова

9. Білий О.В. Фізична хімія. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 364 с.
10. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
11. Евстратова КИ., Купина НА., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия / Под ред. К.И.Евстратовой. – М.: «Высшая школа», 1990. – 487 с.
12. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1978. – 776 с.
13. Колоїдна хімія: Підручник/ М. О. Мchedалов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова та ін.; За ред. М. О. Мchedалова-Петросяна. – Харків: Фоліо, 2005. – 304 с.
14. Садовничая Л.П., Хухрянский В.Г., Цыганенко А. Биофизическая химия. – К.: «Вища школа», 1986. – 271 с.
15. Скоробогатий ЯП., Федорко В.Ф. Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження: Навчальний посібник. – Львів: «Компакт-ЛВ», 2005. – 248 с.
16. Фізична хімія: Підручник/ Л. С. Воловик, Є. І. Ковалевська, В. В. Манк та ін.; За ред. проф. В. В. Манка. – К.: Фірма «Інкос», ЦНЛ, 2007. – 190 с.
17. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 464 с.

ТАБЛИЦІ

ЗНАЧЕННЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНИХ ФІЗИЧНИХ СТАЛИХ

| | |
|---|---|
| Швидкість світла у вакуумі | $c = 299792458 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ |
| Планка стала | $h = 6,62659 (85)\cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ |
| Елементарний заряд | $e = 1,60217733(49)\cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ |
| Авогадро стала | $N_A = 6,0221367(36)\cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ |
| Атомна одиниця маси | $m_0 = m(^{12}\text{C})/12 = 1,6605402(10)\cdot 10^{-27} \text{ кг}$ |
| Атмосфера стардартна | $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$ |
| Больцмана стала | $k = R/N_A = 1,380685(12)\cdot 10^{-23} \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$ |
| Об*єм моля ідеального газу за н.у. ($T = 273,15 \text{ К}$ і $p = 101325 \text{ Па}$) | $V_M = 22,41410(19) \text{ л/моль}$ |
| Температура абсолютна | $T = 0 \text{ К} = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| Універсальна газова стала | $R = 8,314510(70) \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$ |

СТАНДАРТНІ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ, СТАНДАРТНІ ЕНЕРГІЇ ГІБСАУТВОРЕННЯ ДЕЯКИХ НЕОРГАНІЧНИХ І ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА ЇХ СТАНДАРТНІ ЕНТРОПІЇ при 298,15 К

| Речовина та стан | $\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль | $\Delta G_{f,298}^0$ кДж/моль | S_{298}^0 Дж/(моль·К) |
|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| Ag (к) | 0 | 0 | 42,55 |
| AgBr (к) | -100,7 | -97,2 | 107,1 |
| AgCl (к) | -127,1 | -109,8 | 96,1 |
| AgI (к) | -61,9 | -66,4 | 115,5 |
| AgNO ₃ (к) | -124,5 | -33,6 | 140,9 |
| Ag ₂ O (к) | -31,1 | -11,3 | 121,0 |
| Ag ₂ SO ₄ (к) | -717,2 | -619,6 | 199,8 |
| Al (к) | 0 | 0 | 28,34 |
| AlCl ₃ (к) | -704,2 | -628,6 | 109,3 |
| AlCl ₃ ·6H ₂ O (к) | -2691,6 | -2261,3 | 318,0 |
| Al(OH) ₃ (аморф.) | -1276 | - | - |
| Al ₂ O ₃ (к) | -1675,7 | -1582,3 | 50,9 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ (к) | -3441,8 | -3100,9 | 239,2 |
| HBO ₂ (к) | -803,8 | -736,1 | 49 |
| BaCl ₂ (к) | -844,0 | -795,7 | 123,7 |
| BaCl ₂ ·2H ₂ O (к) | -1446,4 | -1282,9 | 203,3 |
| BaO (к) | -548 | -520 | 72,0 |
| Ba(OH) ₂ (к) | -941 | -855 | 109 |
| BaSO ₄ (к) | -1458,9 | -1347,9 | 132,2 |
| Br ₂ (г) | 30,91 | 3,13 | 245,37 |
| Br ₂ (р) | 0 | 0 | 152,2 |

| | | | |
|---|---------|---------|--------|
| HBr (г) | -36,3 | -53,3 | 198,59 |
| C (к, алмаз) | 1,83 | 2,83 | 2,37 |
| C (к, графіт) | 0 | 0 | 5,74 |
| CCl ₄ (р) | -135,4 | -64,6 | 214,4 |
| CHCl ₃ (г) | -101,3 | -68,6 | 295,9 |
| CH ₃ OH (г) | -202,0 | -163,3 | 239,7 |
| CH ₃ OH (р) | -239,45 | -167,1 | 126,6 |
| CH ₄ (г) | -74,81 | -50,82 | 186,31 |
| CO (г) | -110,52 | -137,14 | 197,54 |
| CO ₂ (г) | -393,51 | -394,38 | 213,67 |
| C ₂ H ₂ (г) | 226 | 208,5 | 200,83 |
| C ₂ H ₄ (г) | 52,5 | 68,3 | 219,3 |
| C ₂ H ₆ (г) | -84,7 | -33,0 | 229,5 |
| C ₂ H ₅ OH (г) | -234,6 | -168,1 | 282,4 |
| C ₂ H ₅ OH (р) | -276,9 | -174,2 | 161,0 |
| C ₆ H ₆ (р) | 49,03 | 124,5 | 172,8 |
| CaC ₂ (к) | -60 | -65 | 70,0 |
| CaCl ₂ (к) | -795,9 | -749,4 | 108,4 |
| CaCO ₃ (к) | -1206,8 | -1128,4 | 91,7 |
| Ca(OH) ₂ (к) | -985,1 | -897,1 | 83,4 |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ (к) | -4120,8 | -3885,0 | 236,0 |
| Ca(NO ₃) ₂ (к) | -938,8 | -743,5 | 193,3 |
| CaO (к) | -635,1 | -603,5 | 38,1 |
| CaSO ₄ (к) | -1436,3 | -1323,9 | 106,7 |
| Cl ₂ (г) | 0 | 0 | 222,98 |
| HCl (г) | -92,31 | -95,30 | 186,79 |
| Cr ₂ O ₃ (к) | -1140,6 | -1059,0 | 81,2 |
| Cu ₂ O (к) | -173,2 | -150,6 | 92,9 |
| CuO (к) | -162,0 | -134,3 | 42,63 |
| CuSO ₄ (к) | -770,9 | -661,79 | 109,2 |
| CuSO ₄ ·5H ₂ O (к) | -2279,4 | -1880 | 300 |
| FeCl ₃ (к) | -399,4 | - | - |
| FeO (к) | -265 | -244 | 60,8 |
| Fe(OH) ₂ (к) | -562 | -479,7 | 88 |
| Fe(OH) ₃ (к) | -827 | -699,6 | 105 |
| Fe ₂ O ₃ (к) | -822 | -740 | 87 |
| KCl (к) | -436,56 | -408,6 | 82,55 |
| KClO ₃ (к) | -389,1 | -287,5 | 142,97 |
| KMnO ₄ (к) | -833,9 | -734,0 | 171,7 |
| KOH (к) | -424,67 | -378,9 | 78,9 |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ (к) | -2062 | -1882 | 291 |
| K ₂ O (к) | -362 | -322 | 96 |
| K ₃ [Fe(CN) ₆] (к) | -253,6 | -131,5 | 420,9 |
| K ₄ [Fe(CN) ₆] (к) | -600,4 | -458,6 | 419,1 |
| MgO (к) | -601,5 | -569,3 | 27,07 |
| Mg(OH) ₂ (к) | -924,7 | -833,7 | 63,2 |

| | | | |
|---|----------|----------|--------|
| MgSO ₄ (к) | -1287,4 | -1173,2 | 91,5 |
| MgSO ₄ ·6H ₂ O (к) | -3089,50 | -2635,10 | 348,10 |
| NH ₃ (г) | -46,2 | -16,71 | 192,6 |
| NH ₃ (р) | -69,87 | - | - |
| NH ₄ Cl (к) | -314,2 | -203,2 | 95,81 |
| HNO ₃ (р) | -173,00 | -79,90 | 156,16 |
| NaCl (к) | -411,41 | -384,4 | 72,13 |
| NaOH (к) | -495,93 | -379,8 | 64,43 |
| Na ₂ CO ₃ (к) | -1129,43 | -1045,7 | 135,0 |
| Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O (к) | -4077 | -3906 | 2172 |
| Na ₂ SO ₄ (к) | -1389,5 | -1271,7 | 149,62 |
| Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O (к) | -4329,6 | -3648,9 | 591,87 |
| Na ₂ O (к) | -414,84 | -376,1 | 75,3 |
| O ₂ (г) | 0 | 0 | 205,04 |
| O ₃ (г) | 142,2 | 162,7 | 238,8 |
| H ₂ O (к) | -291,85 | - | 39,33 |
| H ₂ O (г) | -241,82 | -228,61 | 188,72 |
| H ₂ O (р) | -285,83 | -237,25 | 70,08 |
| H ₂ O ₂ (г) | -135,88 | -105,74 | 234,41 |
| P ₂ O ₃ (р) | -1097 | -1023 | 142 |
| P ₂ O ₅ (к) | -1507,2 | -1371,7 | 140,3 |
| H ₃ PO ₄ (к) | -1279,05 | -1119,20 | 110,50 |
| H ₃ PO ₄ (р) | -1266,90 | -1134,00 | 200,83 |
| S (к, монокл.) | 0,377 | 0,188 | 32,6 |
| S (к., ромб) | 0 | 0 | 31,9 |
| SO ₂ (г) | -296,90 | -300,21 | 248,07 |
| SO ₃ (г) | -394,13 | -321,49 | 216,31 |
| SO ₃ (р) | -439,0 | - | - |
| H ₂ S (г) | -20,9 | -33,8 | 205,69 |
| H ₂ SO ₄ (р) | -814,2 | -690,3 | 156,9 |
| ZnCl ₂ (к) | -415,1 | -369,4 | 111,5 |
| ZnO (к) | -350,6 | -320,7 | 43,51 |
| Zn(OH) ₂ (к) | -645,43 | -555,92 | 77,0 |
| CH ₂ O (г) формальдегід | -115690 | -109,94 | 218,78 |
| CH ₂ O ₂ (р) метанова к-та | -424,76 | -361,74 | 128,95 |
| CH ₂ O ₂ (г) метанова к-та | -378,80 | -351,51 | 248,77 |
| CH ₄ O (г) метанол | -238,57 | -166,27 | 126,78 |
| CH ₄ O (р) метанол | -201,00 | -162,38 | 239,76 |
| C ₂ H ₂ O ₄ (к) оксалатна к-та | -829,94 | -701,73 | 120,08 |
| C ₂ H ₄ O (г) ацетальдегід | -166,00 | -132,95 | 264,20 |
| C ₂ H ₄ O ₂ (г) ацетатна к-та | -484,09 | -389,36 | 159,83 |
| C ₂ H ₄ O ₂ (р) ацетатна к-та | -434,84 | -376,68 | 282,50 |
| C ₂ H ₆ O (г) етанол | -276,98 | -174,15 | 160,67 |
| C ₂ H ₆ O (г) етанол | -234,80 | -167,96 | 281,38 |
| C ₂ H ₆ O ₂ (р) етиленгліколь | -454,90 | -323,49 | 167,32 |
| C ₂ H ₆ O ₂ (г) етиленгліколь | -389,32 | -304,49 | 323,55 |

| | | | |
|--|----------|----------|--------|
| C ₃ H ₆ O (р) ацетон | -248,11 | -166,42 | 200,41 |
| C ₃ H ₆ O (г) ацетон | -217,57 | -153,05 | 294,93 |
| C ₃ H ₈ O ₃ (р) гліцерин | -668,60 | -477,07 | 204,47 |
| C ₆ H ₆ O (к) фенол | -164,85 | -50,21 | 144,01 |
| C ₇ H ₆ O ₂ (к) бензинова к-та | -362,96 | -216,68 | 140,16 |
| C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (к) сахароза | -2222,12 | -1544,70 | 360,24 |
| CH ₄ N ₂ O (к) карбамід (сечовина) | -333,17 | -197,15 | 104,60 |
| C ₂ H ₅ NO ₂ (к) амінооцтова к- та | -524,67 | -366,84 | 109,20 |
| C ₆ H ₇ N (р) анілін | 31,09 | 149,08 | 191,29 |
| C ₆ H ₇ N (г) анілін | 86,86 | 166,67 | 166,57 |

ГРАНИЧНА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ЙОНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

| ГРАНИЧНА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ДЕЯКИХ КАТІОНІВ | | | |
|---|---|------------------------------|---|
| Катіон | $\lambda_{\infty}, \text{Ом}^{-1} \text{моль}^{-1} \text{см}^2$ | Катіон | $\lambda_{\infty}, \text{Ом}^{-1} \text{моль}^{-1} \text{см}^2$ |
| Fe ²⁺ | 53,5 | Na ⁺ | 50,10 |
| Fe ³⁺ | 68 | NH ₄ ⁺ | 73,55 |
| H ⁺ | 349,8 | Ni ²⁺ | 54 |
| K ⁺ | 73,50 | Pb ²⁺ | 70 |
| Mg ²⁺ | 53,05 | Sr ²⁺ | 59,45 |
| Mn ²⁺ | 53,5 | Zn ²⁺ | 56,6 |

| ГРАНИЧНА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ДЕЯКИХ АНІОНІВ | | | |
|---|---|-------------------------------|---|
| Аніон | $\lambda_{\infty}, \text{Ом}^{-1} \text{моль}^{-1} \text{см}^2$ | Аніон | $\lambda_{\infty}, \text{Ом}^{-1} \text{моль}^{-1} \text{см}^2$ |
| Br ⁻ | 78,14 | I ⁻ | 78,84 |
| CH ₃ COO ⁻ | 40,90 | MnO ₄ ⁻ | 62,8 |
| HCOO ⁻ | 54,59 | NO ₂ ⁻ | 72 |
| C ₂ O ₄ ²⁻ | 74,15 | NO ₃ ⁻ | 71,46 |
| CO ₃ ²⁻ | 69,3 | OH ⁻ | 198,3 |
| CN ⁻ | 78 | SCN ⁻ | 66,5 |
| Cl ⁻ | 76,35 | SO ₃ ²⁻ | 72 |
| F ⁻ | 55,4 | SO ₄ ²⁻ | 80,02 |

КОЕФІЦІЄНТИ АКТИВНОСТІ РІЗНИХ ЙОНІВ

| Йони | Значення коефіцієнтів активності f_i при йонній силі I | | | | | | | |
|---|--|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,0005 | 0,001 | 0,0025 | 0,005 | 0,01 | 0,025 | 0,05 | 0,1 |
| Йони неорганічних сполук | | | | | | | | |
| H ⁺ | 0,975 | 0,967 | 0,950 | 0,933 | 0,914 | 0,88 | 0,86 | 0,83 |
| Li ⁺ | 0,975 | 0,965 | 0,948 | 0,929 | 0,907 | 0,87 | 0,835 | 0,80 |
| Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ | 0,975 | 0,964 | 0,945 | 0,924 | 0,898 | 0,85 | 0,80 | 0,75 |
| K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ | 0,975 | 0,964 | 0,945 | 0,925 | 0,899 | 0,85 | 0,805 | 0,755 |
| OH ⁻ , F ⁻ , HS ⁻ , MnO ₄ ⁻ , SCN ⁻ | 0,975 | 0,964 | 0,946 | 0,926 | 0,900 | 0,855 | 0,81 | 0,76 |
| Na ⁺ , H ₂ PO ₄ ⁻ | 0,975 | 0,964 | 0,947 | 0,928 | 0,902 | 0,86 | 0,82 | 0,775 |
| Hg ₂ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻ | 0,903 | 0,867 | 0,803 | 0,740 | 0,660 | 0,545 | 0,445 | 0,355 |
| Pt ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ | 0,903 | 0,868 | 0,805 | 0,742 | 0,665 | 0,55 | 0,455 | 0,37 |
| Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ | 0,903 | 0,868 | 0,805 | 0,744 | 0,67 | 0,555 | 0,465 | 0,38 |
| Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Mg ²⁺ , Be ²⁺ | 0,905 | 0,870 | 0,809 | 0,749 | 0,675 | 0,57 | 0,485 | 0,405 |
| PO ₄ ³⁻ , [Fe(CN) ₆] ³⁻ | 0,906 | 0,872 | 0,813 | 0,755 | 0,69 | 0,595 | 0,52 | 0,45 |
| Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ | 0,796 | 0,725 | 0,612 | 0,505 | 0,395 | 0,25 | 0,16 | 0,095 |
| [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ , Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ | 0,802 | 0,738 | 0,632 | 0,54 | 0,445 | 0,325 | 0,245 | 0,18 |
| | 0,668 | 0,57 | 0,425 | 0,31 | 0,20 | 0,10 | 0,048 | 0,021 |
| | 0,678 | 0,588 | 0,455 | 0,35 | 0,255 | 0,155 | 0,10 | 0,065 |
| Йони органічних сполук | | | | | | | | |
| HCOO ⁻ , CH ₃ NH ⁺ | 0,975 | 0,964 | 0,946 | 0,926 | 0,900 | 0,855 | 0,81 | 0,76 |
| CH ₃ COO ⁻ , NH ₂ CH ₂ COO ⁻ , (CH ₃) ₄ N ⁺ | 0,975 | 0,964 | 0,947 | 0,928 | 0,902 | 0,86 | 0,82 | 0,755 |

**НАБЛИЖЕНІ КОЕФІЦІЄНТИ АКТИВНОСТІ РІЗНИХ ЙОНІВ
ПРИ ВИСОКИХ ЗНАЧЕННЯХ ЙОННОЇ СИЛИ РОЗЧИНІВ**

I – йонна сила розчину; *f_i* - коефіцієнт активності йона; *Z_i* – заряд йона

| <i>I</i> | <i>f_i</i> при <i>Z_i</i> | | | | | |
|----------|---|------|------|-------|--------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 0,05 | 0,84 | 0,50 | 0,21 | 0,062 | 0,013 | 0,0019 |
| 0,1 | 0,81 | 0,44 | 0,16 | 0,037 | 0,0058 | 0,00060 |
| 0,2 | 0,80 | 0,41 | 0,14 | 0,028 | 0,0038 | 0,00033 |
| 0,3 | 0,81 | 0,42 | 0,14 | 0,032 | 0,0046 | 0,00043 |
| 0,4 | 0,82 | 0,45 | 0,17 | 0,042 | 0,0072 | 0,00082 |
| 0,5 | 0,84 | 0,50 | 0,21 | 0,062 | 0,013 | 0,0020 |
| 0,6 | 0,87 | 0,56 | 0,27 | 0,098 | 0,027 | 0,0054 |
| 0,7 | 0,89 | 0,63 | 0,36 | 0,16 | 0,058 | 0,016 |
| 0,8 | 0,92 | 0,72 | 0,48 | 0,27 | 0,13 | 0,054 |
| 0,9 | 0,96 | 0,83 | 0,66 | 0,48 | 0,31 | 0,19 |
| 1,0 | 0,99 | 0,96 | 0,91 | 0,85 | 0,78 | 0,69 |

КРІОСКОПІЧНІ СТАЛІ І ТЕМПЕРАТУРИ ЗАМЕРЗАННЯ РОЗЧИННИКІВ

| Речовина | Температура замерзання, °С | Кріоскопічна стала, К |
|------------------|----------------------------|-----------------------|
| Вода | 0 | 1,86 |
| Діоксан | 11,7 | 4,63 |
| Бензол | 5,45 | 5,07 |
| Ацетатна кислота | 16,65 | 3,6 |
| Ацетон | -94,6 | 2,4 |
| Тетрахлорметан | -23,0 | 2,98 |
| Камфора | 174,4 | 40 |

ЕБУЛІОСКОПІЧНІ СТАЛІ І ТЕМПЕРАТУРИ КИПІННЯ РОЗЧИННИКІВ

| Речовина | Температура замерзання, °С | Кріоскопічна стала, К |
|------------------|----------------------------|-----------------------|
| Вода | 100,0 | 0,516 |
| Діоксан | 100,3 | 3,27 |
| Бензол | 80,2 | 2,57 |
| Ацетатна кислота | 118,5 | 3,07 |
| Ацетон | 56,0 | 1,48 |
| Тетрахлорметан | 76,7 | 5,30 |
| Камфора | 204,0 | 6,09 |
| Етиловий спирт | 78,4 | 1,20 |

ВЕЛИЧИНИ КОНСТАНТ ДИСОЦІАЦІЇ ДЕЯКИХ КИСЛОТ ТА ОСНОВ

| КИСЛОТИ | | |
|--|------------------------|-----------------------|
| Формула | Назва | pK_a |
| H ₃ BO ₃ | Боратна | 9,15; 12,74;13,80 |
| H ₂ B ₄ O ₇ | Тетраборатна | 3,74;7,70 |
| H ₂ CO ₃ | Карбонатна | 6,37; 10,32 |
| HCN | Ціанідна | 9,4 |
| NH ₄ ⁺ | Амоній-іон | 9,24 |
| HNO ₂ | Нітритна | 3,16 |
| HNO ₃ | Нітратна | -1,64 |
| H ₃ PO ₄ | Ортофосфатна | 2,12;7,21;12,32 |
| H ₂ SiO ₃ | Силікатна | 9,66;11,80 |
| H ₂ S | Сульфідна | 7,00;12,6 |
| H ₂ SO ₃ | Сульфитна | 1,85;7,21 |
| H ₂ SO ₄ | Сульфатна | -3,0;1,94 |
| HCl | Хлоридна | -7,00 |
| HBr | Бромідна | -9,00 |
| HI | Йодидна | -11,00 |
| HMnO ₄ | Перманганатна | -2,3 |
| HCO ₂ H | Мурашина (форміатна) | 3,77 |
| H ₃ CCO ₂ H | Оцтова (ацетатна) | 4,76 |
| (COOH) ₂ | Щавлева (оксалатна) | 2,83;5,69 |
| ОСНОВИ | | |
| NH ₄ OH | Амоній гідроксид | 4,2 |
| Al(OH) ₃ | Алюміній гідроксид | 11,2 |
| AgOH | Аргентум гідроксид | 2,3 |
| Ba(OH) ₂ | Барій гідроксид | 0,64 |
| Ca(OH) ₂ | Кальцій гідроксид | 1,37 |
| LiOH | Літій гідроксид | 0,17 |
| Fe(OH) ₂ | Ферум (II) гідроксид | 3,89 |
| Fe(OH) ₃ | Ферум (III) гідроксид | 10,74(II);11,87(III) |
| Mg(OH) ₂ | Магній гідроксид | 2,6 |
| NaOH | Натрій гідроксид | -0,77 |
| Pb(OH) ₂ | Плюмбум (II) гідроксид | 3,05;7,52 |
| Sr(OH) ₂ | Стронцій гідроксид | 0,82 |
| Cr(OH) ₃ | Хром (III) гідроксид | 9,99 |
| Zn(OH) ₂ | Цинк гідроксид | 4,4 |

НАУКОВО-НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

Марчак Тетяна Віталіївна
Румянцева Жанна Олександрівна

ФІЗИЧНА І КОЛОЇДНА ХІМІЯ
(СЛОВНИК-ДОВІДНИК)

Набір і верстка авторські

Підписано до друку . Формат 60x84/16.
Ум.друк.арк. 7,5. Папір офсетний. Друк різнографічний.
Тираж 100 прим.

Віддруковано у редакційно-видавничому відділі
Вінницького національного аграрного університету
м. Вінниця, вул. Сонячна, 3

Обкладинка виготовлена у друкарні ТД «Едельвейс»
м. Вінниця, вул. 600-річчя, 17