

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Базовий підручник для студентів вищого фармацевтичного
навчального закладу (фармацевтичних факультетів)
IV рівня акредитації

Видання друге, перероблене та доповнене

*За загальною редакцією
професора В.І. Кабачного*



**НАЦІОНАЛЬНИЙ
ПІДРУЧНИК**



Харків
НФаУ
«Золоті сторінки»
2015

УДК 541.1+541.18 (075.8)

ББК 24.5

Ф 50

Автори: В.І. Кабачний, Л.Д. Грицан, Т.О. Томаровська,
Л.К. Осіпенко, В.П. Колесник, Я.А. Лабузова

Рецензенти: **В.І. Лебідь**, доктор хімічних наук, професор кафедри фізичної хімії Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна; **В.В. Болотов**, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії НФаУ;

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

Кафедра хімії Харківського національного педагогічного університету ім. Г.С. Сковороди (завідувач кафедри — доктор хімічних наук, професор **О.М. Свєтнікова**, кандидат хімічних наук, доцент **Т.М. Святська**)

Серія започаткована у 2015 році

*Затверджено Міністерством освіти і науки,
молоді та спорту України як підручник для студентів ВНЗ
(лист №1/11-6544 від 22.07.2011 р.)*

*Затверджено Міністерством охорони здоров'я України
(лист №23-01-9/81 від 14.04.2014 р.)*

Підготовлено згідно з наказом МОЗ України №502 від 22.06.2010 р.

Ф 50 **Фізична** та колоїдна хімія : базовий підруч. для студ. вищ. фармацевц. навч. закл. (фармац. ф-тів) IV рівня акредитації / В.І. Кабачний, Л.Д. Грицан, Т.О. Томаровська та ін. ; за заг. ред. В.І. Кабачного. — 2-ге вид., перероб. та доп. — Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2015. — 432 с. — (Національний підручник).

ISBN 978-966-615-457-9

ISBN 978-966-400-357-2

Підручник підготовлений відповідно до програм з фізичної та колоїдної хімії для фармацевтичних вузів та фармацевтичних факультетів вищих медичних навчальних закладів і включає основні розділи курсу. Підкреслено значення фізичної та колоїдної хімії для фармацевтичних спеціальностей.

Рекомендований для студентів, а також буде корисним для аспірантів, викладачів та наукових працівників.

© В.І. Кабачний, Л.Д. Грицан, Т.О. Томаровська,
Л.К. Осіпенко, В.П. Колесник, Я.А. Лабузова,
2015

© Національний фармацевтичний університет,
2015

ISBN 978-966-615-457-9
ISBN 978-966-400-357-2

ЗМІСТ

ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ ТА СКОРОЧЕННЯ	8
ПЕРЕДМОВА	11
ВСТУП.....	13
1. Предмет фізичної та колоїдної хімії	13
2. Основні етапи розвитку фізичної та колоїдної хімії	14
3. Методи фізико-хімічного дослідження	16
4. Розділи фізичної й колоїдної хімії.....	17
1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ.....	19
1.1. Перший закон термодинаміки	20
1.1.1. Основні поняття та визначення	20
1.1.2. Стан термодинамічної системи	20
1.1.3. Термодинамічний процес	21
1.1.4. Теплота та робота	21
1.1.5. Розрахунок роботи в термодинамічних процесах.....	22
1.1.6. Внутрішня енергія	24
1.1.7. Формулювання першого закону термодинаміки	25
1.1.8. Застосування першого закону термодинаміки до різних процесів.....	26
1.2. Термохімія.....	28
1.2.1. Тепловий ефект. Співвідношення між ізобарним та ізохорним тепловими ефектами реакції.....	28
1.2.2. Закон Гесса.....	30
1.2.3. Теплоти утворення та згоряння сполук	31
1.2.4. Висновки із закону Гесса	32
1.2.5. Теплота розчинення	34
1.2.6. Теплота нейтралізації	35
1.2.7. Залежність теплового ефекту реакції від температури.....	35
1.3. Другий закон термодинаміки. Характеристичні функції та термодинамічні потенціали.....	39
1.3.1. Формулювання другого закону термодинаміки.....	39
1.3.2. Ентропія	40
1.3.3. Зміна ентропії в різних процесах.....	43
1.3.4. Статистичний характер другого закону термодинаміки	44
1.3.5. Третій закон термодинаміки. Абсолютна та стандартна ентропії речовин	45
1.3.6. Характеристичні функції та термодинамічні потенціали. Критерії напрямку самочинних процесів	46

1.3.7. Рівняння Гіббса–Гельмгольца	49
1.4. Термодинаміка хімічної рівноваги	52
1.4.1. Хімічний потенціал	52
1.4.2. Закон дії мас. Константа рівноваги	54
1.4.3. Рівняння ізотерми хімічної реакції. Хімічна спорідненість	57
1.4.4. Залежність константи рівноваги від температури	59
1.4.5. Залежність константи рівноваги від тиску	60
2. РОЗЧИНИ	63
2.1. Загальна характеристика розчинів. Властивості ідеальних розчинів	63
2.1.1. Основні поняття й визначення. Способи вираження концентрації розчинів	63
2.1.2. Про теорії розчинів	65
2.1.3. Закон Рауля	66
2.1.4. Колігативні властивості розбавлених розчинів неелектролітів	69
2.1.5. Колігативні властивості розбавлених розчинів електролітів	78
2.1.6. Застосування колігативних властивостей розчинів у фармації	79
2.2. Реальні розчини	81
2.2.1. Відхилення від закону Рауля	81
2.2.2. Узагальнене рівняння Рауля. Поняття про активність компонента в розчині	82
3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ	85
3.1. Основні поняття й визначення. Правило фаз Гіббса	86
3.2. Однокомпонентні системи	91
3.2.1. Фазові перетворення в однокомпонентних системах. Рівняння Клапейрона–Клаузіуса та його практичне застосування	91
3.2.2. Діаграми стану однокомпонентних систем	94
3.3. Двокомпонентні системи	99
3.3.1. Діаграма стану двокомпонентної системи. Застосування правила фаз Гіббса до двокомпонентних систем	99
3.3.2. Поняття про фізико-хімічний аналіз. Термічний аналіз	100
3.3.3. Рівновага кристали–рідкий розчин у двокомпонентних системах. Діаграми плавкості двокомпонентних систем	101
3.3.4. Рівновага пара–рідкий розчин у двокомпонентних системах з необмеженою взаємною розчинністю рідин	112
3.3.5. Рівновага пара–рідкий розчин у бінарних системах із взаємно нерозчинними рідинами. Перегонка з водяною парою	119
3.3.6. Рівновага рідина–рідина у двокомпонентних системах з обмеженою взаємною розчинністю рідин	121

3.4. Трикомпонентні системи	124
3.4.1. Розподіл речовини між двома рідкими фазами	124
3.4.2. Екстракція	127
4. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ	132
4.1. Властивості розчинів електролітів	133
4.1.1. Основні положення теорії електролітичної дисоціації	133
4.1.2. Міжйонна взаємодія в розчинах сильних електролітів. Теорія Дебая–Гюккеля	135
4.1.3. Протолітична теорія кислот і основ	138
4.1.4. Кількісна теорія впливу розчинників на силу електролітів Измайлова	140
4.2. Електрична провідність розчинів електролітів	142
4.2.1. Питома електрична провідність	142
4.2.2. Молярна електрична провідність	145
4.2.3. Швидкості руху іонів і числа переносу	148
4.2.4. Кондуктометрія	151
4.3. Електродні потенціали й електрорушійні сили	155
4.3.1. Електродний потенціал	155
4.3.2. Термодинамічний вираз для рівноважного електродного потенціалу	157
4.3.3. Класифікація електродів	158
4.3.4. Класифікація гальванічних елементів	169
4.4. Потенціометрія	177
4.4.1. Визначення термодинамічних характеристик реакцій	178
4.4.2. Визначення середнього коефіцієнта активності електроліту	179
4.4.3. Визначення константи дисоціації слабкої кислоти	180
4.4.4. Визначення іонного добутку протолітичного розчинника	181
4.4.5. Визначення рН	182
4.4.6. Визначення активності (концентрації) іонів за допомогою іонселективних електродів	190
4.4.7. Визначення добутку розчинності	193
4.4.8. Визначення константи стійкості комплексного іона	194
4.4.9. Визначення константи дисоціації кислоти	195
4.4.10. Потенціометричне титрування	196
4.5. Нерівноважні електродні процеси	204
4.5.1. Електроліз	204
4.5.2. Поляризація	205
4.5.3. Перенапряга	207
4.5.4. Полярнографія	210
4.5.5. Амперометричне титрування	213
4.5.6. Поняття про електросинтез	213

5. ХІМІЧНА КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ	216
5.1. Формальна кінетика	217
5.1.1. Швидкість хімічної реакції та методи її вимірювання	217
5.1.2. Основний постулат хімічної кінетики. Порядок і молекулярність реакції	218
5.1.3. Кінетика простих реакцій	219
5.1.4. Методи визначення порядку реакції	222
5.1.5. Складні реакції	225
5.1.6. Залежність константи швидкості реакції від температури	228
5.2. Молекулярна кінетика	233
5.2.1. Теорія активних зіткнень	233
5.2.2. Теорія перехідного стану	235
5.2.3. Ланцюгові реакції	237
5.2.4. Фотохімічні реакції	239
5.3. Каталіз	241
5.3.1. Характерні риси каталізаторів	241
5.3.2. Гомогенний каталіз	242
5.3.3. Гетерогенний каталіз	245
6. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА	251
6.1. Поверхнева енергія. Поверхневий натяг. Когезія. Адгезія. Змочування	252
6.1.1. Поверхнева енергія. Поверхневий натяг	252
6.1.2. Когезія. Адгезія	254
6.1.3. Змочування	257
6.2. Адсорбція	261
6.2.1. Короткий огляд сорбційних процесів та їх класифікація	261
6.2.2. Адсорбція на межі тверде тіло–газ	265
6.2.3. Адсорбція на межі розчин–газ	281
6.2.4. Адсорбція на межі тверде тіло–розчин	288
6.3. Деякі аспекти практичного застосування поверхневих явищ	294
7. КОЛОЇДНА ХІМІЯ	299
7.1. Загальна характеристика дисперсних систем, методи їх одержання та очистки	300
7.1.1. Основні визначення	300
7.1.2. Класифікація дисперсних систем	300
7.1.3. Одержання дисперсних систем	303
7.1.4. Очистка дисперсних систем	306
7.2. Молекулярно–кінетичні властивості дисперсних систем	308
7.2.1. Броунівський рух	308
7.2.2. Дифузія	310
7.2.3. Осмотичний тиск	312
7.2.4. Седиментація	313
7.3. Оптичні властивості дисперсних систем	322
7.3.1. Розсіяння світла	322

7.3.2. Оптичні методи дослідження дисперсних систем.....	324
7.4. Електричні властивості дисперсних систем.....	330
7.4.1. Подвійний електричний шар.....	330
7.4.2. Електрокінетичні явища.....	335
7.4.3. Будова колоїдної міцели.....	343
7.5. Стійкість і коагуляція ліофобних колоїдних систем.....	346
7.5.1. Стійкість ліофобних колоїдних систем, види і фактори стійкості.....	346
7.5.2. Коагуляція колоїдних розчинів. Коагуляція під дією електролітів.....	346
7.5.3. Кінетика коагуляції.....	349
7.5.4. Фізична теорія стійкості й коагуляції.....	351
7.5.5. Особливі випадки коагуляції.....	355
7.6. Структурно-механічні властивості дисперсних систем.....	359
7.6.1. В'язкість істинних розчинів.....	359
7.6.2. В'язкість дисперсних систем.....	361
7.6.3. Утворення структур у дисперсних системах.....	362
7.6.4. Структурна в'язкість.....	364
7.7. Окремі класи дисперсних систем.....	367
7.7.1. Системи з газовим дисперсійним середовищем.....	367
7.7.2. Системи з рідким дисперсійним середовищем.....	375
7.7.3. Утворення і властивості ліофільних дисперсних систем. Колоїдні поверхнево-активні речовини.....	386
7.7.4. Критична концентрація міцелоутворення.....	389
8. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА ЇХ РОЗЧИНИ.....	396
8.1. Класифікація, методи одержання й деякі властивості високомолекулярних сполук (ВМС).....	397
8.1.1. Класифікація ВМС.....	397
8.1.2. Методи одержання ВМС.....	398
8.1.3. Полідисперсність ВМС. Середня молекулярна маса ВМС і методи її визначення.....	399
8.1.4. Специфічні властивості полімерів.....	401
8.1.5. Фазові та фізичні стани ВМС.....	402
8.2. Розчини ВМС.....	405
8.2.1. Розчинення та набування полімерів.....	406
8.2.2. Осмотичний тиск розчинів ВМС.....	410
8.2.3. В'язкість розчинів полімерів.....	411
8.2.4. Агрегативна стійкість розчинів ВМС.....	414
8.2.5. Поліелектроліти.....	414
8.2.6. Коацервація.....	415
8.2.7. Мембранна рівновага Доннана.....	416
8.2.8. Драглі.....	418
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	422
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК.....	425

ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ ТА СКОРОЧЕННЯ

- A — абсолютна адсорбція
 a — активність
 C — теплоємність
 C_p — теплоємність при $p = \text{const}$
 C_v — теплоємність при $V = \text{const}$
 D — коефіцієнт дифузії
 E_a — енергія активації
 E — електрорушійна сила; напруженість електричного поля; енергія
 F — число Фарадея; енергія Гельмгольца
 G — енергія Гіббса
 g — поверхнева активність
 H — ентальпія
 I — іонна сила розчину; інтенсивність світлорозсіання; сила струму
 K — константа рівноваги
 $K_{A/B}$ — коефіцієнт селективності
 k — константа швидкості реакції; константа Больцмана
 M — молярна маса
 M_w — середньомасова молекулярна маса
 M_N — середньочисельна молекулярна маса
 N_A — число Авогадро
 m — маса; молярна концентрація, моль·кг⁻¹
 n — кількість речовини, моль; кінетичний порядок реакції
 p — тиск
 P — стеричний фактор

- Q — кількість теплоти; кількість електрики
 Q_p — тепловий ефект при $p = \text{const}$
 Q_V — тепловий ефект при $V = \text{const}$
 R — газова стала
 S — ентропія
 T — температура за шкалою Кельвіна
 t — час; число переносу
 t° — температура за шкалою Цельсія
 U — внутрішня енергія; електрична напруга
 u — рухливість іонів
 V — об'єм
 v — швидкість реакції
 W — робота
 W' — корисна робота
 x — мольна частка; адсорбція
 y — молярний коефіцієнт активності
 z — заряд іонів
 Γ — адсорбція (поверхневий надлишок)
 Γ_∞ — гранична адсорбція
 α — ступінь дисоціації; ступінь набухання
 γ — молярний коефіцієнт активності
 ε — діелектрична проникність
 ζ — електрокінетичний (дзета)-потенціал
 θ — крайовий кут
 η — коефіцієнт корисної дії; в'язкість
 κ — питома електрична провідність
 λ — молярна електрична провідність; довжина хвилі
 μ_i — хімічний потенціал i -того компонента
 ν — стехіометричний коефіцієнт;
 частинкова концентрація
 π — осмотичний тиск
 ρ — густина
 σ — поверхневий натяг
 τ — час

- φ — електродний потенціал
 φ_d — дифузійний потенціал
 ξ — хімічна змінна
БАР — біологічно активна речовина
ВМС — високомолекулярна сполука
ГЛБ — гідрофільно-ліпофільний баланс
ЕРС — електрорушійна сила
ІЕТ — ізоелектрична точка
ККМ — критична концентрація міцелоутворення
ПЕШ — подвійний електричний шар
ПАР — поверхнево-активна речовина

ПЕРЕДМОВА

Підручник підготовлений викладачами кафедри фізичної та колоїдної хімії Національного фармацевтичного університету з урахуванням багаторічного досвіду викладання даного предмета майбутнім фахівцям фармацевтичного профілю. Підручник містить усі розділи, передбачені програмами з фізичної та колоїдної хімії для студентів фармацевтичних вузів і фармацевтичних факультетів. Розподіл матеріалу відповідає тематичному плану лекцій, кожна глава підручника може бути темою окремої лекції. Вивчення фізичної та колоїдної хімії часто викликає у студентів-фармацевтів певні труднощі, пов'язані з використанням досить складного математичного апарату. Автори спробували викласти матеріал у найбільш доступній і, по можливості, короткій формі. Математичні виведення зроблені досить просто й зрозуміло.

У вступі до кожного розділу підкреслене значення фізико-колоїдної хімії як теоретичної бази спеціальних дисциплін: технології ліків, фармацевтичної, токсикологічної, біологічної хімії та ін. У всіх розділах наведені типові задачі та їх розв'язання, а також приклади використання того або іншого фізико-хімічного явища у фармацевтичній практиці. Особлива увага приділена фізико-хімічним методам дослідження і аналізу: кріометрії, осмометрії, потенціометрії, кондуктометрії, полярографії, хроматографії, електрофорезу тощо, які широко застосовуються у фармації. Наприкінці глав і розділів надані короткі висновки та запитання для самостійного контролю. Список літератури, яку можна рекомендувати для поглибленого опрацювання курсу фізичної та колоїдної хімії, наведено у кінці книги. Ці ж джерела були використані авторами.

Автори висловлюють подяку рецензентам: професорові В.І. Лебідю, професорові В.В. Болотову, професорові В.М. Кошкіну та професорові Ю.І. Долженку за ретельне рецензування, критичні зауваження й побажання, які сприяли поліпшенню підручника. Автори також вдячні асистенту О.О. Мозговій за допомогу в роботі над рукописом.

Автори будуть вдячні читачам за побажання та пропозиції, які сприятимуть удосконаленню даного підручника.

ВСТУП

1. ПРЕДМЕТ ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Усі хімічні дисципліни вивчають хімічну форму руху матерії, пов'язану з рухом атомів, з розривом старих і виникненням нових хімічних зв'язків у процесі хімічної реакції. Однак хімічні реакції завжди супроводжуються фізичними явищами: виділенням або поглинанням теплоти, виникненням електричної або світлової енергії. Фізичні явища можуть, у свою чергу, викликати хімічні реакції, наприклад, поглинання світла фотоплівкою приводить до хімічного процесу розкладання броміду срібла. Таким чином, хімічні й фізичні явища зв'язані між собою. *Взаємозв'язок хімічних і фізичних явищ вивчає фізична хімія.* Ця наука перебуває на стику між хімією й фізикою. Користуючись теоретичними й експериментальними методами обох наук, фізична хімія займається дослідженням реакцій і супроводжуваних їх фізичних процесів, причому основна увага приділяється вивченню законів перебігу хімічних процесів у часі й законів хімічної рівноваги. Головне завдання фізичної хімії — це передбачення часового ходу хімічного процесу й кінцевого результату (стану рівноваги) у різних умовах.

Колоїдна хімія спочатку була лише розділом фізичної хімії. Нині це самостійна галузь хімічної науки, що вивчає *дисперсний стан* речовини й поверхневі явища у *дисперсних системах*. *Дисперсними системами* (або дисперсіями) називають гетерогенні, переважно мікрогетерогенні, дво- і багатофазні системи, у яких принаймні одна з фаз перебуває в дисперсному стані, тобто містить малі частинки, тонкі плівки, мембрани. Сучасна колоїдна хімія розглядає широкий діапазон дисперсних систем — від *грубодисперсних* із частинками від 1 мкм і вище й питомою поверхнею $s < 1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ до високодисперсних, у тому числі ультрамікрогетерогенних *колоїдних систем (наносистем)* із частинками до 1 нм і питомими поверхнями, що досягають десятків і сотень $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

2. ОСНОВНІ ЕТАПИ РОЗВИТКУ ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Основоположником фізичної й колоїдної хімії є М.В. Ломоносов, що ввів термін «фізична хімія», дав визначення цієї науки й уперше у світі в 1752–1754 роках читав лекції з фізичної хімії студентам Академії наук, паралельно велися практичні заняття. (Аналогічний практикум у Ю. Лібіха ввели лише в 1825 році.) М.В. Ломоносов виконав численні дослідження з фізичної хімії, відкрив закон збереження й перетворення енергії, закон збереження матерії: розробив кінетичну теорію теплоти, вивчав властивості газів і розчинів. На жаль, дослідження М.В. Ломоносова були мало відомі й не змогли відіграти належної ролі в розвитку науки. Можливо, саме тому протягом цілого сторіччя фізична хімія не сформувалася в самостійну науку.

Тільки наприкінці XVIII — початку XIX сторіччя у деяких країнах були проведені важливі дослідження, що мали велике значення для розвитку фізичної хімії. Було відкрито явище адсорбції (К. Шеєле, І. Ловіц, 1785), досліджені теплові ефекти реакцій (А. Лавуаз'є, П. Лаплас, 1779–1784), каталітичні процеси (Г. Деві, Й. Берцеліус, 1835), сформульовані закони електролізу (М. Фарадей, 1830). Російський учений Г. Гесс відкрив основний закон термохімії (1840). У середині XIX сторіччя в розвитку фізичної хімії велику роль відіграло обґрунтування основних законів термодинаміки (С. Карно, Г. Гельмгольц, Р. Клаузіус, У. Томсон), законів рівноваги (М.М. Бекетов, К. Гульдберг і П. Вааге, Дж. Гіббс).

Після М.В. Ломоносова читання лекцій з фізичної хімії було вперше відновлене М.М. Бекетовим, який з 1860 року почав читати курс фізичної хімії в Харківському університеті. У 1864 році було організовано фізико-хімічне відділення.

Для розвитку фізичної хімії виняткове значення мали роботи Д.І. Менделєєва й, насамперед, відкриття періодичного закону (1869), що послужило основою для вивчення будови атома, атомних спектрів, систематизації властивостей хімічних елементів та їх сполук. Д.І. Менделєєв створив гідратну теорію розчинів, увів універсальну газову сталу, установив існування критичної температури (абсолютної температури кипіння рідини).

Наприкінці XIX сторіччя фізична хімія бурхливо розвивається й остаточно формується в самостійну дисципліну. Цьому сприяли видатні роботи Дж. Гіббса (термодинаміка), Я. Вант-Гоффа (фізична

теорія розчинів), С. Арреніуса (теорія електролітичної дисоціації), В. Нернста (електрохімія). У 1887 році в Лейпцизькому університеті була створена перша кафедра фізичної хімії на чолі з В. Оствальдом, на якій працювали Я. Вант-Гофф, С. Арреніус, В. Нернст.

У ХХ сторіччі фізична хімія швидко розвивається завдяки створенню нових експериментальних методів, одержанню глибокого вакууму, високих тисків і низьких температур, застосуванню електроніки, радіотехніки й автоматики. На початку ХХ сторіччя створена ядерна модель атома (Е. Резерфорд, 1911), кількісна теорія атома водню (Н. Бор, 1913), сформульована теплова теорема (В. Нернст, 1906). До числа великих досягнень ХХ сторіччя належить теорія розчинів сильних електролітів (П. Дебай і Е. Гюккель, 1923), теорія ланцюгових реакцій (М.М. Семенов, 1934). В останні роки інтенсивно розвиваються методи дослідження будови й властивостей молекул (електронний парамагнітний резонанс, ядерний магнітний резонанс, мас-спектрометрія й ін.).

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

Одні з найбільш ранніх досліджень колоїдних систем були проведені італійським ученим Ф. Сельмі (1845). Він досліджував колоїдні розчини хлориду срібла, сірки, берлінської лазури й висловив думку, що в цих розчинах існують агрегати молекул. К. Негелі назвав їх міцелами (від лат. *mīsa* — частинка), а міцеловмісні системи — золями.

Англійський фізик М. Фарадей (1857) розробив методи одержання золів металів і показав, що колоїдна частинка складається із чистого металу.

Формулювання основних колоїдно-хімічних ідей, введення терміна «колоїди» належать англійському хімікові Т. Грему (1861), якого вважають засновником колоїдної хімії.

Принципове значення й велике майбутнє нової галузі природознавства передбачив Д.І. Менделєєв. Він експериментально досліджував багато колоїдних систем і показав, що майже всі речовини можуть бути отримані в колоїдному стані, підготувавши цим ідею універсальності колоїдного стану.

У 1903 році Р. Зігмонді й Г. Зідентоф сконструювали ультрамікроскоп, з його допомогою обчислили розміри частинок у золях і перевірили теорію броунівського руху, розроблену А. Ейнштейном і М. Смолуховським (1905–1906).

У 1903–1930 роках розвивається вчення про адсорбцію, яке стало теоретичним фундаментом колоїдної хімії (М.С. Цвет, 1903; Б. Шишковський, 1908; І. Ленгмюр, 1917; Г. Фрейндліх, 1926; М.О. Шилов, 1930). У цей же час закладені основи теорії подвійного електричного шару (Г. Гуї, Д. Чепмен, О. Штерн, 1910–1924), розробляється теорія коагуляції (М. Смолуховський, 1916).

Величезне значення для розвитку колоїдної хімії мали роботи М.П. Пескова. Він досліджував стійкість колоїдних систем, ним уведене уявлення про два види стійкості — агрегативну і кінетичну. Слід зазначити, що проблема стійкості колоїдних систем — одна з головних у науці про колоїди. У її рішення великий внесок зробили П.О. Ребіндер (структурно-механічні властивості колоїдних систем), Б.В. Дерягін та Л.Д. Ландау (теорія стійкості колоїдних систем).

Колоїдна хімія відіграє важливу роль у науково-технічному прогресі. Особливо велике значення вона має для медицини й фармації. У медицині широко застосовуються такі методи колоїдної хімії, як гемодіаліз, гемофільтрація, сорбційна екстракорпоральна детоксикація організму, препаративний електрофорез клітин й ін. Вивчення колоїдної хімії необхідне для підготовки кваліфікованого фахівця в галузі фармації, перед яким поставлено завдання — розробляти ефективні лікарські препарати у вигляді аерозолів, мазей, супозиторіїв тощо.

3. МЕТОДИ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ

У фізичній хімії використовують три незалежних методи дослідження: термодинамічний, статистичний і квантово-механічний.

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

Статистичний метод ґрунтується на вивченні систем, що складаються з великої кількості частинок, що перебувають у хаотичному тепловому русі. Хаотичність руху частинок і велике їх число дають можливість застосовувати до їх сукупності закони теорії ймовірності. Статистичний метод вимагає знання механізму досліджуваних процесів.

Квантово-механічний метод побудований на уявленні про двоїсту, корпускулярно-хвильову природу мікрочастинок. Цей метод має особливе значення для теорії хімічного зв'язку, розрахунків хімічної рівноваги й хімічної кінетики.

4. РОЗДІЛИ ФІЗИЧНОЇ Й КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Фізичну та колоїдну хімію зазвичай поділяють на декілька основних розділів.

Основи фізичної хімії

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

Розчини. Метою теорії розчинів є пояснення та передбачення властивостей розчинів на підставі властивостей складових їх речовин. Для цього вивчають молекулярну структуру розчинів і різні їх властивості залежно від складу. Зокрема, розчини належать до найпоширеніших рідких лікарських форм. Тому вивчення розчинів важливе для засвоєння правил їх приготування, умов зберігання, стандартизації й застосування.

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

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

Хімічна кінетика й каталіз. У цьому розділі вивчають швидкість хімічних реакцій, залежність швидкості від різних факторів, механізми хімічних процесів, а також явище каталізу. Знання законів хімічної кінетики дозволяє управляти хімічним процесом, тобто проводити його якнайшвидше й повніше в певному напрямку. Це стосується також інтенсифікації фармацевтичного виробництва.

Основи колоїдної хімії: фізикохімія поверхневих явищ і дисперсних систем

Поверхневі явища. Поверхневими називають явища, що відбуваються на межі поділу фаз. Найважливіше з них — адсорбція. Поверхневі явища мають велике значення для технології ліків (виробництва, очищення, підбора умов зберігання), для встановлення механізму дії лікарських речовин.

Методи одержання й очищення дисперсних систем. Розглядаються конденсаційні й диспергаційні методи одержання дисперсних систем, а також методи їхнього очищення за допомогою діалізу, ультрафільтрації й т.д. Конденсаційні й диспергаційні методи застосовують для одержання лікарських препаратів: суспензій, емульсій, аерозолів та ін.

Молекулярно-кінетичні, оптичні, електричні, структурно-механічні властивості дисперсних систем. У цих розділах колоїдної хімії вивчають дифузію, осмос, седиментацію, розсіяння світла, електрокінетичні явища (електроосмос, електрофорез та ін.) у дисперсних системах, їх реологічні властивості. Вивчення цих властивостей дисперсних систем дає можливість визначити раціональну технологію виготовлення лікарських емульсій, суспензій, золів, порошків, мазей та ін., а також розробляти методи їх аналізу.

Стійкість і коагуляція дисперсних систем. У даному розділі колоїдної хімії викладена теорія стійкості й коагуляції дисперсних систем, що лежить в основі одержання стабільних лікарських препаратів: золів, емульсій, суспензій.

Високомолекулярні сполуки та їх розчини. Розділ колоїдної хімії, що вивчає властивості розчинів ВМС: процеси розчинення й набухання високомолекулярних речовин, осмотичний тиск і в'язкість їхніх розчинів, властивості розчинів поліелектролітів, гелів та ін. ВМС застосовують у медицині й фармації для виготовлення інструментарію, протезів, оболонок таблеток, а також як стабілізатори емульсій, основи мазей, кровозамінники тощо.

1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Хімічна термодинаміка вивчає взаємні перетворення різних форм енергії, що супроводжують хімічні та фізико-хімічні процеси. Базуючись на двох найважливіших законах термодинаміки, вона дозволяє вирішувати такі завдання, як визначення енергетичних ефектів хімічних і фізико-хімічних процесів, можливості та умови самочинного перебігу хімічної реакції з максимальним виходом продукту.

Хімічна термодинаміка має велике значення для теорії та практики фармації. Закони термохімії використовують при дослідженні енергетичних змін, що відбуваються в організмі під дією різних біологічно активних та лікарських речовин. Оскільки зміна енергії не залежить від шляху процесу, немає необхідності знати справжній механізм реакції, що проходить в живих клітинах. Моделювання фізіологічних процесів можна здійснювати при температурі, що відрізняється від температури організму людини. Знайдені при цьому зміни енергії за допомогою термодинамічних рівнянь можна привести до реальних умов. Другий закон термодинаміки дозволяє передбачити напрямок протікання реакції в організмі за участю лікарської речовини. Цей закон лежить в основі таких явищ, як адсорбція, екстракція, змочування, важливих для життєдіяльності організму людини.

Теорія хімічної рівноваги дозволяє прогнозувати шляхи досягнення максимального виходу при синтезі біологічно активних та лікарських речовин.

1.1. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

1.1.1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

Термодинамічна система — це тіло або сукупність тіл, відокремлених від навколишнього середовища уявною або дійсно існуючою оболонкою. Тіла, які перебувають за межами термодинамічної системи, утворюють *навколишнє середовище*.

Залежно від характеру взаємодії з навколишнім середовищем розрізняють системи відкриті, закриті та ізольовані.

Відкрита система обмінюється з навколишнім середовищем речовиною та енергією. *Закрита* може обмінюватися енергією, але не обмінюється речовиною. *Ізольована* система не має змоги обмінюватися з навколишнім середовищем як речовиною, так і енергією.

Сукупність частин термодинамічної системи з однаковим складом і властивостями називають *фазою*. *Гомогенна* система складається з однієї фази (газ, розчин), *гетерогенна* система — з декількох фаз, відділених одна від одної поверхнями поділу (газ–розчин, вода–масло).

1.1.2. СТАН ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СИСТЕМИ

Фізичні характеристики термодинамічної системи (маса, об'єм, температура, тиск, склад, енергія, теплоємність та ін.) називаються *термодинамічними властивостями*. Вони можуть бути *екстенсивними* та *інтенсивними*. До екстенсивних властивостей належать маса, об'єм, енергія, теплоємність та ін. Вони використовуються як кількісні характеристики термодинамічної системи, залежать від кількості речовини і характеризуються *адитивністю*, тобто екстенсивна властивість системи дорівнює сумі відповідних властивостей її складових частин. До інтенсивних властивостей належать температура, тиск, склад, густина та ін. Вони дають якісну характеристику термодинамічної системи, не залежать від маси й неадитивні.

Стан термодинамічної системи характеризують термодинамічними параметрами (температура, тиск, об'єм, внутрішня енергія, ентропія та ін.). Параметри, які можна безпосередньо виміряти, називаються *основними параметрами стану*. Інші параметри стану системи є функціями від основних параметрів (внутрішня енергія, ентальпія, ентропія та ін.). Ці термодинамічні функції називають *функціями стану*, тому що їх зміна при переході системи з одного стану в інший не залежить від шляху процесу, а визначається тільки початковим і кінцевим станами системи.

1.1.3. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПРОЦЕС

Зміна одного або декількох параметрів стану системи називається *термодинамічним процесом*. Під *рівноважним* розуміють такий стан, що не змінюється в часі при незмінності зовнішніх факторів. У *рівноважному процесі* система проходить через безперервний ряд *рівноважних станів*. В *оборотному* процесі система повертається в початковий стан без будь-яких енергетичних змін у навколишньому середовищі. Необхідною умовою оборотності є його рівноважність. В іншому випадку процес є *необоротним*.

Процес може бути *самочинним* або *несамочинним*. До *самочинних* належать процеси, які проходять без витрати енергії ззовні.

Залежно від того, який з параметрів стану в термодинамічному процесі залишається незмінним, розрізняють *ізотермічний* ($T = \text{const}$), *ізобарний* ($p = \text{const}$), *ізохорний* ($V = \text{const}$) процеси. *Адіабатичним* називають процес, у якому $Q = 0$, тобто система ізольована в тепловому відношенні.

Особливе місце в термодинаміці займають так звані *кругові процеси* — *термодинамічні цикли*. *Круговим* називається процес, в результаті якого система після низки змін повертається в початковий стан.

1.1.4. ТЕПЛОТА ТА РОБОТА

Теплота (Q) і *робота* (W) — це форми передачі енергії від системи до навколишнього середовища й навпаки.

Теплотою називають форму передачі енергії внаслідок хаотичного руху частинок. При виконанні *роботи* енергія передається шляхом упорядкованого руху молекул під дією певної сили. Спрямований рух молекул може бути перетворений у хаотичний. Тоді робота переходить у теплоту.

Загальна властивість теплоти й роботи полягає в тому, що вони характеризують не стан системи, а процес, що відбувається в ній. Не можна говорити про запас теплоти або роботи в системі, а тільки про теплоту й роботу певного процесу. Теплота та робота залежать від шляху процесу, отже, вони є функціями процесу, а не стану.

Теплоту та роботу виражають у джоулях (Дж).

У термодинаміці додатньою величиною вважають теплоту, яку поглинає система (ендотермічний процес), а від'ємною — теплоту, яку вона виділяє (екзотермічний процес).

Робота вважається додатньою величиною, якщо вона чиниться системою, і від'ємною, якщо вона здійснюється над системою.

1.1.5. РОЗРАХУНОК РОБОТИ В ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПРОЦЕСАХ

З різних видів роботи особливе значення в термодинаміці має робота проти зовнішнього тиску. Розглянемо роботу розширення ідеального газу в різних термодинамічних процесах.

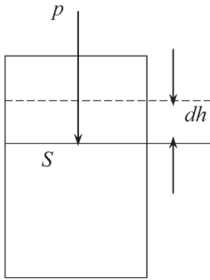


Рис. 1.1. Схема для розрахунку роботи розширення ідеального газу

Припустимо, що в циліндрі під поршнем перебуває газ (рис. 1.1).

При зменшенні тиску газ розширюється і переміщує поршень на нескінченно малу відстань dh . При цьому газ здійснює нескінченно малу кількість роботи $\delta W = Fdh$, де F — сила, необхідна для подолання тиску поршня. З огляду на те, що $F = pS$ (S — площа поршня), одержимо $\delta W = p \cdot S \cdot dh = pdV$, де dV — нескінченно малий приріст об'єму газу. Тоді для скінченного процесу робота розширення ідеального газу дорівнюватиме:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV. \quad (1.1)$$

Розглянемо розрахунок роботи в різних термодинамічних процесах.

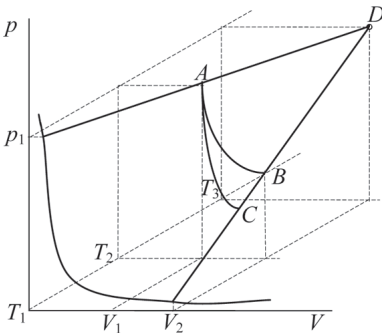


Рис. 1.2. Зображення різноманітних процесів на p - V - T -діаграмі стану ідеального газу

Для характеристики зміни стану ідеального газу при різних процесах зручно користуватися об'ємною діаграмою, на якій кожний рівноважний стан зображений точкою з координатами p , V , T (рис. 1.2). Сукупність точок, що відповідають рівнянню стану, являє собою поверхню, перерізи якої площинами $T_1 = \text{const}$, $T_2 = \text{const}$ і т.д. дають гіпербол (зі збільшенням температури вони віддаляються від вісі температур). Перерізи площинами

$p = \text{const}$ і $V = \text{const}$ є прямими лініями.

Нехай вихідний стан газу характеризується координатами точки A на діаграмі (p_1, V_1, T_2) . Порівняємо зміну стану для різних рівноважних процесів розширення газу до об'єму V_2 . Для ізотермічного

процесу зміна відбувається відповідно до кривої AB . Для адіабатичного процесу при розширенні газу температура знижується й процес зображується кривою AC . Для ізобарного процесу зміна йде за прямою AD . В ізохорному процесі при $V = \text{const}$ зміна відбувається, наприклад, за прямою CD . Відповідна p - V -діаграма, що являє собою проекцію на площину $T_2 = \text{const}$, показана на рис. 1.3. Робота, що чиниться газом, у розглянутих процесах графічно може бути представлена площами фігур, що розташовані між віссю абсцис, прямими $V_1 = \text{const}$ і $V_2 = \text{const}$ і кривими AB , AC' і AD' , які відповідають кожному процесу. В ізохорному процесі ($C'D'$) робота не відбувається.

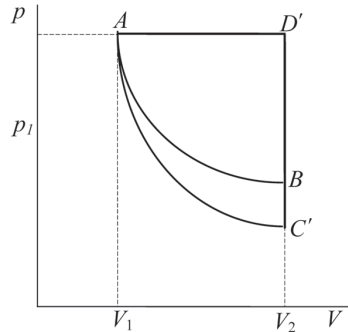


Рис. 1.3. Зображення різноманітних процесів на плоскій p - V -діаграмі (проекція на площину $T_2 = \text{const}$): AD' – ізобара; $D'C'$ – ізохора; AB – ізотерма; AC' – адібата ($\gamma = C_p/C_v$)

1. Ізобарний процес. У цьому випадку інтегрування рівняння (1.1) приводить до виразу:

$$W = p(V_2 - V_1) = p\Delta V, \quad (1.2)$$

тобто робота ізобарного розширення газу дорівнює добутку тиску на збільшення об'єму. На графіку (рис. 1.3), що відображає залежність тиску від об'єму, ця робота є площею прямокутника V_1ADV_2 під прямою лінією, яка називається *ізобарою*.

Для розширення 1 моль газу, користуючись рівнянням Менделєєва–Клапейрона $pV = RT$ і замінюючи p_1 на RT_1 , а p_2 на RT_2 , одержуємо: $W = R(T_2 - T_1) = R\Delta T$. Для n моль:

$$W = nR\Delta T. \quad (1.3)$$

При $n = 1$ і $\Delta T = 1$ робота розширення газу дорівнює газовій сталій:

$$W = R.$$

2. Ізохорний процес. Якщо $V = \text{const}$, то $dV = 0$ і

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

Графічно в координатах p - V залежність є прямою лінією, паралельною вісі ординат (рис. 1.3), яка називається *ізохорою*.

3. Ізотермічний процес. Розглядаючи розширення n моль газу й підставляючи $p = (nRT)/V$ у рівняння (1.1), отримуємо вираз:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (1.4)$$

Графічно ізотермічний процес представляють кривою — рівносторонньою гіперболою, яка називається *ізотермою*, а робота процесу є площею під кривою AB (V_1ABV_2) (рис. 1.3).

4. Адіабатичний процес.

$$Q = 0$$

$$W = -\Delta U = -nC_V \Delta T = -nC_V(T_2 - T_1) = nC_V(T_1 - T_2). \quad (1.5)$$

Графічно адіабатичний процес представляють кривою AC' , а робота чисельно дорівнює площі під цією кривою ($V_1AC'V_2$).

1.1.6. ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ

Внутрішня енергія — це кінетична енергія всіх частинок системи (молекул, атомів, електронів тощо) і потенціальна енергія їх взаємодії, за винятком кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому. Внутрішня енергія — екстенсивна величина, тобто її значення залежить від кількості речовини в системі. Зазвичай внутрішню енергію відносять до 1 моль речовини та виражають у Дж·моль⁻¹. Абсолютну величину внутрішньої енергії визначити неможливо, але для практичних цілей достатньо знати зміну внутрішньої енергії ΔU , що відбувається в процесі.

Внутрішня енергія є *функцією стану*, тобто її зміна визначається заданими початковим і кінцевим станами системи й не залежить від шляху процесу: $\Delta U = U_2 - U_1$.

Наведемо доказ від протилежного. Припустимо, що система переходить із точки A в точку B одним шляхом, що відповідає зміні внутрішньої енергії ΔU_1 , а повертається в точку A іншим шляхом, що відповідає зміні ΔU_2 . Припустимо, що зміна внутрішньої енергії залежить від шляху процесів і $\Delta U_1 > \Delta U_2$. Тоді в системі відбувалося б накопичення енергії без одержання її ззовні. Але це неможливо, тому що суперечить закону збереження енергії. Отже, $\Delta U_1 = \Delta U_2$.

1.1.7. ФОРМУЛЮВАННЯ ПЕРШОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ

Перший закон термодинаміки є окремим випадком закону збереження матерії і розглядає збереження енергії при різних перетвореннях одних форм руху матерії в інші.

Можна дати кілька еквівалентних формулювань першого закону термодинаміки:

Енергія не зникає без сліду і не виникає з нічого, а тільки переходить із одного виду в інший у строго еквівалентній кількості.

У будь-якій ізольованій системі загальний запас енергії зберігається незмінним.

Вічний двигун першого роду, тобто періодично діюча машина, що дає роботу, не витрачаючи енергії, неможливий.

Якщо б вічний двигун першого роду був можливим, то, ізолювавши його від навколишнього середовища, ми спостерігали б накопичення енергії в ізольованій системі, що суперечить закону збереження енергії.

Перший закон термодинаміки можна виразити аналітично у вигляді рівняння:

$$Q = \Delta U + W. \quad (1.6)$$

Отже, теплота, надана системі, витрачається на виконання роботи й збільшення внутрішньої енергії.

Це *інтегральна форма* першого закону термодинаміки.

Q і W — абсолютні значення кількості теплоти й роботи, а не їх зміни, тому що теплота й робота є функціями процесу.

Для нескінченно малих елементарних процесів перший закон термодинаміки виражається в *диференціальній формі*:

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (1.7)$$

де dU — повний диференціал, тобто зміна, що не залежить від шляху процесу, а δQ і δW — нескінченно малі кількості теплоти й роботи, їх значення залежать від шляху процесу.

Величина δW є сумою двох робіт — роботи проти сили зовнішнього тиску $p dV$ і корисної роботи $\delta W'$ (сума всіх робіт за винятком роботи розширення):

$$\delta W = p dV + \delta W'. \quad (1.8)$$

У багатьох термодинамічних розрахунках враховують лише дію зовнішнього тиску на систему, а роботу $\delta W'$ вважають рівною нулю, у цьому випадку:

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (1.9)$$

1.1.8. ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРШОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО РІЗНИХ ПРОЦЕСІВ

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

Якщо процес відбувається за участю ідеального газу, то

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT, \quad \Delta U = n C_V \Delta T = 0,$$

де C_V — молярна теплоємність при сталому об'ємі.

$$Q_T = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (1.10)$$

В ізотермічному процесі вся поглинена системою теплота йде на виконання роботи.

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

$$W = 0; \quad Q_V = \Delta U. \quad (1.11)$$

Поглинена системою теплота йде на збільшення її внутрішньої енергії. Отже, Q_V набуває властивостей термодинамічної функції стану.

3. Ізобарний процес: $p = \text{const}$;

$$W = p \Delta V;$$

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p \Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = \\ &= U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1 = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1). \end{aligned}$$

Введемо позначення: $U + pV = H$, тоді:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (1.12)$$

де p і V — параметри стану, а U — функція стану, отже, сума $U + pV$ є також функцією стану. Ця функція називається *ентальпією*. Таким чином, *теплота в ізобарному процесі дорівнює зміні ентальпії ΔH* і не залежить від шляху процесу, тобто набуває властивостей функції стану системи.

4. Адіабатичний процес: $Q = 0$;

$$W = -\Delta U.$$

Робота виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії, і температура системи знижується (див. рівняння (1.5)).



Питома теплота випаровування бензену C_6H_6 при $80^\circ C$ дорівнює $397,1 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Визначити зміну внутрішньої енергії при конденсації 1 моль C_6H_6 при $80^\circ C$ (об'ємом рідини в порівнянні з об'ємом пари знехтувати).

Відповідно до першого закону термодинаміки

$$\Delta U = Q - W; \quad Q_{\text{конд}} = -Q_{\text{вип}};$$

$$Q_{\text{конд}} = -397,1 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot 78 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = -30973,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$(M_{C_6H_6} = 78 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}).$$

Для ізобарного процесу

$$W = p\Delta V = p(V_p - V_n) = -pV_n = -nRT;$$

$$W = -1 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 353 \text{ К} = -2934,84 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Delta U = -30973,8 + 2934,84 = -28039,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Delta U = -28,04 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$



✓ Термодинамічна система — сукупність тіл, відокремлених від навколишнього середовища дійсною або уявною оболонкою.

✓ Ізольована система не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією.

✓ Екстенсивні властивості залежать від маси системи та характеризуються адитивністю.

✓ Інтенсивні властивості не залежать від маси системи й неадитивні.

✓ Зміна термодинамічної функції стану не залежить від шляху процесу.

✓ Внутрішня енергія, ентальпія — функції стану системи.

✓ Теплота та робота — функції процесу.

✓ Поглинена системою теплота витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи та здійснення роботи.

✓ Теплоти ізобарного та ізохорного процесів набувають властивості функцій стану.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Яка система називається відкритою, закритою, ізольованою?

2. Чим відрізняються інтенсивні та екстенсивні властивості системи?

3. Яка функція називається термодинамічною функцією стану?
4. Який процес називають оборотним, рівноважним, самочинним, круговим?
5. У чому полягає спільна властивість теплоти та роботи?
6. У якому із процесів розширення ідеального газу від об'єму V_1 до об'єму V_2 робота буде найбільшою: ізотермічному, ізобарному або адіабатичному?
7. Доведіть, що внутрішня енергія є термодинамічною функцією стану.
8. Наведіть різні формулювання першого закону термодинаміки.
9. Напишіть математичний вираз першого закону термодинаміки для нескінченно малої та скінченної зміни стану системи.
10. Напишіть математичний вираз першого закону термодинаміки для ізотермічного, ізобарного, ізохорного, адіабатичного процесів.

1.2. ТЕРМОХІМІЯ

1.2.1. ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ. СПІВВІДНОШЕННЯ МІЖ ІЗОБАРНИМ ТА ІЗОХОРНИМ ТЕПЛОВИМИ ЕФЕКТАМИ РЕАКЦІЇ

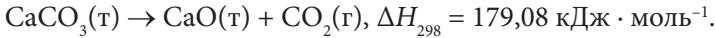
Термохімія — це розділ хімічної термодинаміки, в якому вивчаються теплові ефекти хімічних реакцій. Велику роль у розвитку термохімії відіграли російські вчені Г.І. Гесс, М.М. Бекетов, В.В. Лутінін.

Тепловим ефектом реакції називають кількість теплоти, що виділяється або поглинається в реакції при сталому тиску або об'ємі, причому продукти реакції мають таку ж температуру, що й вихідні речовини, і відсутні інші види робіт, крім роботи проти зовнішнього тиску. Умова ізотермічності необхідна для того, щоб виключити втрату або отримання теплоти системою при її нагріванні або охолодженні.

У термодинаміці прийнято для ендотермічних реакцій знак теплового ефекту вважати *додатнім*, а для екзотермічних — *від'ємним*.

У термохімії користуються термохімічними рівняннями. *Термохімічне рівняння* — це рівняння хімічної реакції, у якому зазначений тепловий ефект. Тепловий ефект реакції залежить від природи реагуючих речовин та їх агрегатних станів, тому в термохімічних рівняннях символами (г, р, т) позначають стан речовин.

Наприклад:



Залежно від умов перебігу реакцій розрізняють ізобарний та ізохорний теплові ефекти реакції.

Ізобарним тепловим ефектом реакції Q_p називають теплоту хімічного процесу, що відбувається при $p = \text{const}$ і рівності температур початкового та кінцевого станів системи $T_1 = T_2$. *Ізохорним* тепловим ефектом реакції Q_v називають теплоту хімічного процесу, що відбувається при $V = \text{const}$ і $T_1 = T_2$. Останні проводять у герметично замкнених ємностях — *калориметричних бомбах*.

Незважаючи на те, що температури початкового й кінцевого станів системи однакові, у ній обов'язково відбувається зміна внутрішньої енергії, тому що змінюється хімічна складова, пов'язана зі зміною будови речовин системи в результаті реакції. Звідси випливає, що ізохорний тепловий ефект реакції, подібно теплоті ізохорного процесу (1.10), дорівнює зміні внутрішньої енергії системи:

$$Q_v = \Delta U,$$

а ізобарний тепловий ефект реакції дорівнює зміні ентальпії системи:

$$Q_p = \Delta H.$$

Відповідно до першого закону термодинаміки для ізобарного процесу:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H.$$

Підставивши в це рівняння Q_v замість ΔU , отримуємо:

$$Q_p = Q_v + p\Delta V. \quad (1.13)$$

Якщо реакція супроводжується виділенням або поглинанням газу та початкове число молів газоподібних речовин n_1 , а кінцеве — n_2 , то, вважаючи, що гази ідеальні та підпорядковуються рівнянню Менделєєва–Клапейрона, маємо:

$$pV_1 = n_1 RT \text{ і } pV_2 = n_2 RT.$$

Тоді

$$p\Delta V = p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1) RT = \Delta n RT. \quad (1.14)$$

Підставивши результати перетворень в (1.13), отримуємо:

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT. \quad (1.15)$$

Цей вираз показує, що Q_p і Q_v відрізняються на роботу розширення $\Delta n RT$. Із вищевказаного випливає:

а) якщо $\Delta n = 0$, то $Q_p = Q_v$;

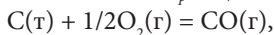
б) якщо $\Delta n > 0$, то $Q_p > Q_v$;

в) якщо $\Delta n < 0$, то $Q_p < Q_v$.

Для реакцій між рідкими й твердими тілами, які не супроводжуються виділенням або поглинанням газів, $\Delta V \approx 0$ та $Q_p = Q_v$.



Розрахуємо співвідношення Q_p і Q_v для реакції при 298 К:



$\Delta n = 1 - 0,5 = 0,5$ моль, відповідно,

$$Q_p > Q_v \text{ і } Q_p = Q_v + 0,5RT.$$

Отже, $Q_p - Q_v = 0,5 \cdot 8,314 \cdot 298 = 1239$ Дж = 1,24 кДж.

1.2.2. ЗАКОН ГЕССА

З рівнянь (1.10) і (1.11) випливає, що теплові ефекти реакцій не залежать від шляху реакції, тому що визначаються зміною відповідних функцій стану U і H . Це є термодинамічним обґрунтуванням закону, експериментально встановленого Гессом у 1840 році, який одержав назву *закону Гесса*:

Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху реакції, тобто від проміжних стадій, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи.

Рівняння (1.10) та (1.11) — математичні вирази закону Гесса.

Припустимо, що процес перетворення речовини А в речовину В проходить різними шляхами, зображеними схематично (рис. 1.4).

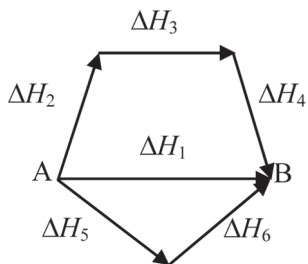


Рис. 1.4. Схема, що ілюструє закон Гесса

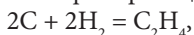
Сумарні теплові ефекти кожного шляху відповідно до закону Гесса будуть рівні між собою, тобто,

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

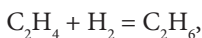
Закон Гесса має велике практичне та теоретичне значення. За його допомогою можна розрахувати тепловий ефект реакції, не проводячи безпосередніх вимірів. У деяких випадках ним можна скористатися для розрахунку теплових ефектів, які не можна визначити експериментально.



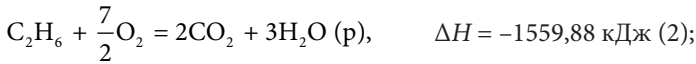
Знайдемо тепловий ефект реакції



якщо відомі теплові ефекти таких реакцій:



$$\Delta H = -136,95 \text{ кДж (1);}$$



Щоб одержати шукане рівняння, робимо відповідні алгебраїчні дії з даними термохімічними рівняннями. Підсумуємо рівняння (3), помножене на 2, і рівняння (4), помножене на 3, з отриманої суми віднімаємо рівняння (1) і (2). Аналогічні алгебраїчні дії виконуємо і з тепловими ефектами:

$$\Delta H_x = 2\Delta H_3 + 3\Delta H_4 - \Delta H_1 - \Delta H_2;$$

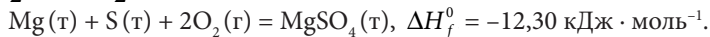
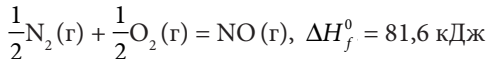
$$\Delta H_x = 2(-393,51) + 3(-285,83) + 136,95 + 1559,88 = 53,32 \text{ кДж.}$$

Закон Гесса широко використовується для визначення не лише теплових ефектів хімічних реакцій, але й теплот розчинення, випаровування, кристалізації, дисоціації тощо.

1.2.3. ТЕПЛОТИ УТВОРЕННЯ ТА ЗГОРЯННЯ СПОЛУК

Для виконання різних термодинамічних розрахунків у термохімії вводяться поняття теплоти або ентальпії утворення та теплоти або ентальпії згоряння речовин.

Стандартною теплотою (ентальпією) утворення називається тепловий ефект реакції утворення 1 моль складної речовини із простих речовин за стандартних умов (298 К, 101 325 Па). Позначається стандартна теплота утворення символом ΔH_f^0 . Верхній індекс (0) позначає стандартний стан, а нижній (f) — початкова буква англійського слова «formation» (утворення). При цьому всі учасники реакції мають бути в стійких агрегатних станах.



Стандартні теплоти утворення простих речовин приймаються рівними нулю.

Реакції утворення записують таким чином, щоб праворуч був 1 моль даної сполуки.

Необхідно відзначити, що утворення складних речовин прямим синтезом із простих речовин у більшості випадків практично нездійсненні, тому теплові ефекти цих реакцій розраховуються за законом Гесса.

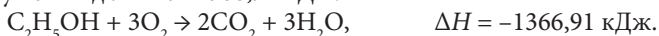
Для термодинамічних розрахунків реакцій за участю органічних речовин поряд з теплотами утворення користуються теплотами (ентальпіями) згоряння речовин.

Стандартною теплотою згоряння називають тепловий ефект реакції окиснення 1 моль речовини газоподібним киснем до відповідних продуктів згоряння за стандартних умов (298 К, 101 325 Па). Для елементів С, Н, N, S продуктами згоряння вважають CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$, N_2 , SO_2 . Теплота згоряння позначається символом ΔH_c^0 . Індекс *c* — початкова буква англійського слова «combustion» (згоряння).

Стандартні теплоти згоряння вищих оксидів у стійких станах приймаються рівними нулю.



Стандартна теплота згоряння етанолу дорівнює $1366,91 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$. Це означає, що при згорянні 1 моль спирту з утворенням газоподібного карбон (IV) оксиду і рідкої води за стандартних умов виділиться $1366,91 \text{ кДж}$:



Значення стандартних теплот утворення та згоряння наводяться в довідниках фізико-хімічних величин.

1.2.4. ВИСНОВКИ ІЗ ЗАКОНУ ГЕССА

У термохімічних розрахунках часто користуються висновками із закону Гесса, відповідно до яких теплові ефекти реакцій за стандартних умов розраховують за стандартними теплотами утворення та згоряння речовин, що беруть участь у реакціях.

1. Розрахунок теплових ефектів реакцій за стандартними теплотами утворення.

Наведемо у вигляді схеми процеси перетворення вихідних речовин у продукти реакції та одержання вихідних речовин і продуктів реакції із простих речовин.

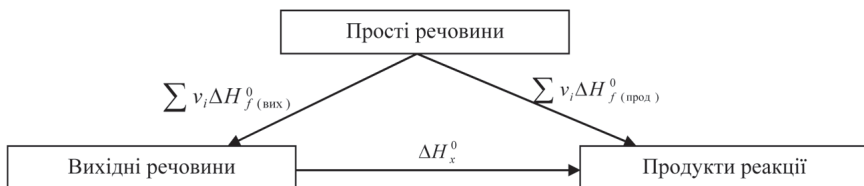


Рис. 1.5. Схема розрахунку ΔH_x^0 реакції за ΔH_f^0 .

Як видно з рис. 1.5, продукти реакції можна одержати двома шляхами: 1) безпосередньо із простих речовин ($\sum v_i \Delta H_f^0 (\text{прод})$) і 2) спочатку із простих речовин одержати вихідні речовини ($\sum v_i \Delta H_f^0 (\text{вих})$), а потім з останніх — продукти реакції (ΔH_x^0).

Тоді відповідно до закону Гесса:

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

та

$$\Delta H_x^0 = \sum v_i \Delta H_{f(\text{прод})}^0 - \sum v_i \Delta H_{f(\text{вих})}^0. \quad (1.16)$$

Отже,

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

2. Розрахунок теплових ефектів реакцій за стандартними теплотами згоряння.

Аналогічно вищезазначеному наведемо у вигляді схеми (рис. 1.6) процес перетворення вихідних речовин у продукти реакції та процеси окиснення вихідних речовин і продуктів реакції до відповідних продуктів згоряння. Останні можна одержати двома шляхами: 1) безпосереднім окисненням цих речовин ($\sum v_i \Delta H_{c(\text{вих})}^0$) і 2) вихідні речовини перевести в продукти (ΔH_x^0), а потім останні спалити ($\sum v_i \Delta H_{c(\text{прод})}^0$).

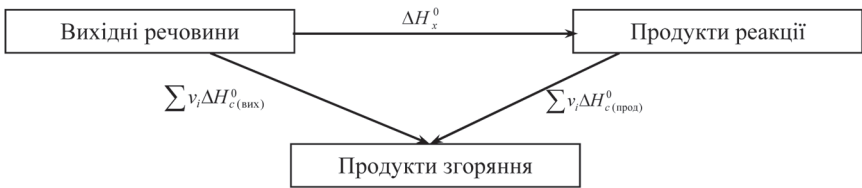


Рис. 1.6. Схема розрахунку ΔH^0 реакції за ΔH_c^0 .

Тоді відповідно до закону Гесса:

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

та

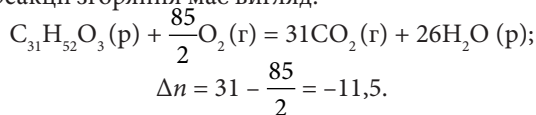
$$\Delta H_x^0 = \sum v_i \Delta H_{c(\text{вих})}^0 - \sum v_i \Delta H_{c(\text{прод})}^0. \quad (1.17)$$

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



Розрахуємо стандартну ентальпію утворення вітаміну Е ($C_{31}H_{52}O_3$), якщо при згорянні його в калориметричній бомбі при 298 К виділяється $39,14 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$ теплоти.

Рівняння реакції згоряння має вигляд:



При $V = \text{const}$ $Q_V = \Delta U$:

$$\Delta U = -39,14 \cdot M_{C_{31}H_{52}O_3} = -39,14 \cdot 472,83 = -18506,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

ΔH розраховуємо за рівнянням $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$:

$$\Delta H = -18506,6 - 11,5 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -18535,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Стандартну ентальпію утворення вітаміну Е знаходимо за першим висновком із закону Гесса, скориставшись даними таблиць термодинамічних величин для ентальпій утворення H_2O і CO_2 :

$$\Delta H_f^0(C_{31}H_{52}O_3) = 31\Delta H_f^0(CO_2) + 26\Delta H_f^0(H_2O) - \Delta H$$

$$\Delta H_f^0(C_{31}H_{52}O_3) = 31 \cdot (-393,51) + 26 \cdot (-285,83) + 18535,1 = -1095,29 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

1.2.5. ТЕПЛОТА РОЗЧИНЕННЯ

У фармацевтичній, хімічній та інших галузях промисловості широко застосовуються розчини. Процес утворення розчинів, як правило, супроводжується тепловим ефектом, що залежить від температури, тиску, природи розчинника й розчиненої речовини. Найчастіше визначають *інтегральну теплоту розчинення* — тепловий ефект розчинення 1 моль речовини в деякій кількості чистого розчинника з одержанням розчину заданої концентрації.

Процес розчинення кристалічних речовин (наприклад, солі) складається з руйнування кристалічних ґраток і утворення сольватів (гідратів). Тому теплота розчинення є сумарною величиною, що складається з теплоти, витраченої на руйнування кристалічних ґраток ($\Delta H > 0$), і теплоти, що виділилася при сольватації іонів і молекул ($\Delta H < 0$). Таким чином, відповідно до закону Гесса, маємо:

$$\Delta H_{\text{розч}}^0 = \Delta H_{\text{кр}}^0 + \Delta H_{\text{сольв}}^0,$$

де $\Delta H_{\text{кр}}^0$ й $\Delta H_{\text{сольв}}^0$ — теплоти руйнування кристалічних ґраток і сольватації іонів відповідно.

Теплота розчинення може бути від'ємною величиною ($\Delta H_{\text{розч}} < 0$), якщо при розчиненні переважає ефект сольватації (наприклад, розчинення безводної солі), і додатною величиною ($\Delta H_{\text{розч}} > 0$), наприклад, при розчиненні кристалогідрату, тому що в цьому випадку переважає процес руйнування кристалічних ґраток.

Інтегральні теплоти розчинення визначають калориметрично (див. [40]). Значення інтегральних теплот розчинення солей, кислот і основ у воді наводяться в довідниках фізико-хімічних величин.

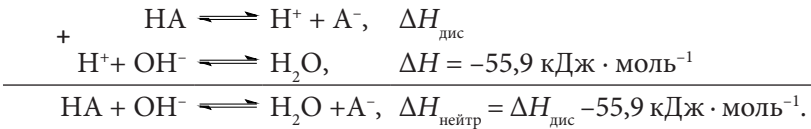
1.2.6. ТЕПЛОТА НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

Теплотою нейтралізації називають тепловий ефект, що супроводжує нейтралізацію молярної маси еквівалента кислоти (основи) відповідною кількістю основи (кислоти).

Експериментально було встановлено, що при нейтралізації розчинів сильних кислот сильними основами, незалежно від їх природи, спостерігається один і той самий тепловий ефект. Це пояснюється тим, що відповідно до теорії Арреніуса реакція нейтралізації сильної кислоти сильною основою у водних розчинах зводиться до реакції утворення малодисоційованих молекул води з іонів H^+ і OH^- :



Нейтралізація слабкої кислоти або слабкої основи супроводжується їх дисоціацією:

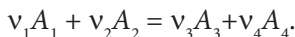


Отже, відповідно до закону Гесса теплота нейтралізації слабкої кислоти або основи складається з теплоти дисоціації та теплоти утворення одного моля води з іонів.

1.2.7. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

Закон Гесса та висновки з нього дозволяють розраховувати теплові ефекти реакцій за стандартних умов, тоді як на практиці часто необхідно знати тепловий ефект для температури, при якій та або інша хімічна реакція проходить найбільш повно.

Розглянемо реакцію:



Тепловий ефект реакції:

$$Q_p = \Delta H = \nu_3 H_3 + \nu_4 H_4 - \nu_1 H_1 - \nu_2 H_2,$$

де H_1, H_2, H_3, H_4 — ентальпії учасників реакції.

Продиференціюємо це рівняння за температурою:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \nu_3 \cdot \left(\frac{\partial H_3}{\partial T}\right)_p + \nu_4 \cdot \left(\frac{\partial H_4}{\partial T}\right)_p - \nu_1 \cdot \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p - \nu_2 \cdot \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p.$$

Але

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

де C_p — молярна теплоємність при постійному тиску.

Звідси:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p &= \nu_3 C_{p,3} + \nu_4 C_{p,4} - \nu_1 C_{p,1} - \nu_2 C_{p,2} = \\ &= \sum \nu_i C_{p(\text{прод})} - \sum \nu_i C_{p(\text{вих})} = \Delta C_p, \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p, \quad (1.18)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V. \quad (1.19)$$

Рівняння (1.18) і (1.19) називаються рівняннями Кірхгофа у диференціальній формі.

Отже,

температурний коефіцієнт теплового ефекту реакції дорівнює зміні теплоємності в результаті перебігу реакції.

Рівняння Кірхгофа у диференціальній формі дозволяють якісно оцінити залежність теплового ефекту від температури. Якщо $\Delta C_p > 0$, то при підвищенні температури тепловий ефект ΔH збільшується. Якщо $\Delta C_p < 0$, то підвищення температури чинить протилежну дію. Якщо $\Delta C_p = 0$, тепловий ефект реакції не залежить від температури.

Для кількісної оцінки рівняння Кірхгофа інтегрують у межах від T_1 до T_2 :

$$\int_{T_1}^{T_2} \partial \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

та отримують його інтегральну форму:

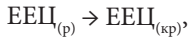
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (1.20)$$

У вузькому інтервалі температур нехтують залежністю теплоємності від температури. Тоді:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1). \quad (1.21)$$



Етиловий естер ціаноацетатної кислоти (ЕЕЦ) — проміжний продукт синтезу вітаміну В₆. Для технологічних розрахунків синтезу необхідне вивчення термодинамічних властивостей ЕЕЦ в широкому інтервалі температур. Обчисліть ΔH для процесу перетворення 1 моль рідкого ЕЕЦ при 200 К у кристали, якщо теплота плавлення ЕЕЦ при 146 К дорівнює 11,78 кДж · моль⁻¹, а молярні теплоємності рідкого та кристалічного ЕЕЦ дорівнюють відповідно 140 і 100 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.



$$\Delta H^{кр} = -\Delta H^{пл},$$

$$\Delta H_{T_2}^{кр} = \Delta H_{T_1}^{кр} + \Delta C_p \cdot \Delta T.$$

$$\Delta H_{T_2}^{кр} = -11,78 \cdot 10^3 + (100 - 140) \cdot (200 - 146) = -13940 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta H_{T_2}^{кр} = -13,94 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

У широкому інтервалі температур необхідно враховувати залежність теплоємності від температури, що виражається степеневими рядами типу:

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

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}.$$

Значення коефіцієнтів a , b , c і c' наводяться в довідниках термодинамічних величин.

Враховуючи залежність теплоємності від температури, одержимо рівняння Кірхгофа у вигляді:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}) dT, \quad (1.22)$$

$$\text{де } \Delta a = \sum v_i a_{(\text{прод})} - \sum v_i a_{(\text{вих})}, \quad \Delta b = \sum v_i b_{(\text{прод})} - \sum v_i b_{(\text{вих})} \text{ і т.д.}$$

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

Розрахунки за рівняннями Кірхгофа проводять при складанні теплових балансів процесів на хімічних і фармацевтичних виробництвах.

1. Основи хімічної термодинаміки



- ✓ *Ізобарний та ізохорний теплові ефекти відрізняються на роботу розширення.*
- ✓ *Закон Гесса впливає з першого закону термодинаміки.*
- ✓ *Закон Гесса дозволяє оперувати з термохімічними рівняннями так само, як із алгебраїчними.*
- ✓ *Теплота утворення простої речовини дорівнює нулю.*
- ✓ *Теплота згоряння вищого оксиду дорівнює нулю.*
- ✓ *Тепловий ефект реакції можна розрахувати за теплотами утворення або теплотами згоряння реагентів.*
- ✓ *Тепловий ефект утворення сполуки можна розрахувати за його теплотою згоряння.*
- ✓ *Зміна теплоємності в результаті реакції визначає значення температурного коефіцієнта теплового ефекту.*
- ✓ *Рівняння Кірхгофа в інтегральній формі використовують для розрахунку теплового ефекту реакції при температурах, які відрізняються від стандартної.*

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Доведіть, що закон Гесса впливає з першого закону термодинаміки.
2. Доведіть, що значення теплового ефекту для реакції утворення сульфуру (IV) оксиду з газоподібного кисню та твердої сірки при постійному тиску та постійному об'ємі однакові.
3. На підставі закону Гесса виведіть розрахункове рівняння для обчислення стандартного теплового ефекту реакції:
$$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) \rightarrow \text{CS}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г})$$
 - а) за теплотами утворення;
 - б) за теплотами згоряння.
4. Як розрахувати теплоту згоряння органічної сполуки, маючи дані про теплоти утворення речовин?
5. Як залежить тепловий ефект хімічної реакції від температури та чим визначається характер цієї залежності?
6. Як змінюється тепловий ефект екзотермічної реакції при підвищенні температури, якщо теплоємність продуктів реакції більше теплоємності вихідних речовин?

1.3. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ

1.3.1. ФОРМУЛЮВАННЯ ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ

Перший закон термодинаміки дає кількісну характеристику зміни енергії системи в різних процесах. Однак з нього не можна зробити висновок про можливість процесу та його напрямку.

Можливість, напрямок і межу перебігу самочинного процесу визначає другий закон термодинаміки.

Другий закон термодинаміки, як і перший, є результатом узагальнення багатовікового людського досвіду. Існують різні формулювання другого закону, однак усі вони визначають напрямку самочинних процесів.

Теплота не може самочинно переходити від холодного тіла до гарячого (постулат Клаузіуса).

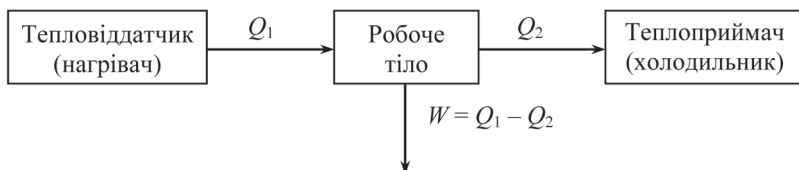
Процес, єдиним результатом якого є перетворення теплоти в роботу, неможливий (постулат Томсона).

Не можна побудувати машину періодичної дії, яка б лише охолоджувала тепловий резервуар і виконувала роботу (перший постулат Планка).

Будь-яка форма енергії може повністю перетворитися в теплоту, але теплота перетворюється в інші види енергії лише частково (другий постулат Планка).

У 1824 році С. Карно, досліджуючи умови перетворення теплоти в роботу, зробив висновок, що в теплових машинах теплота, отримана від тепловіддатчика, не може повністю перетворитися в роботу, частина її передається холодильнику.

Розглянемо роботу теплової машини, зображеної на схемі:



Робота такої машини полягає не лише в отриманні теплоти Q_1 від нагрівача й здійсненні роботи W , але й у передачі деякої

кількості теплоти Q_2 холодильнику, тобто теплоприймача з більш низькою температурою ($T_2 < T_1$).

Відношення кількості виконаної роботи W до кількості теплоти, одержаної робочим тілом від тепловіддатчика, називається термодинамічним коефіцієнтом корисної дії η (ККД):

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (1.23)$$

При розгляді циклу Карно (оборотного термодинамічного процесу), на якому базується робота теплової машини, отримали:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (1.24)$$

тоді

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.25)$$

Отже,

максимальне значення коефіцієнта корисної дії теплової машини не залежить від природи тіла й речовин, що беруть участь у роботі машини, а залежить лише від температури тепловіддатчика та теплоприймача.

Другий закон термодинаміки можна ще сформулювати так (формулювання В. Оствальда): «Вічний двигун другого роду неможливий». Під вічним двигуном другого роду розуміють періодично діючу машину, що перетворює всю теплоту в роботу.

1.3.2. ЕНТРОПІЯ

Перетворення рівняння (1.24) дає:

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{або} \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Але Q_1 — теплота, яку отримує робоче тіло ($Q_1 > 0$), а Q_2 — теплота, яку система (робоче тіло) віддає, тому $Q_2 < 0$. Враховуючи останнє, маємо:

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \quad \text{або} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (1.26)$$

Відношення теплоти процесу до абсолютної температури, при якій відбувається процес, $\frac{Q}{T}$ називається приведеною теплотою

процесу. Тоді вираз (1.26) варто розглядати як деяку закономірність, згідно з якою сума приведених теплот оборотного термодинамічного циклу (циклу Карно) дорівнює нулю.

Для нескінченно малого циклу Карно приведена теплота дорівнює $\frac{\delta Q}{T}$, тоді рівняння (1.26) набуває вигляду:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0.$$

Будь-який оборотний тепловий процес можна розділити на нескінченно велику кількість елементарних циклів Карно. Тоді алгебраїчна сума приведених теплот для i -елементарних циклів також дорівнює 0:

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T} = 0.$$

При $i \rightarrow \infty$

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

де \oint — інтеграл за замкненим контуром, що охоплює весь цикл. З теорії інтегралів відомо, що коли інтеграл за замкненим контуром дорівнює нулю, то підінтегральний вираз є повним диференціалом функції стану системи. Ця функція стану була введена в термодинаміку Р. Клаузіусом і названа ентропією (S).

Отже:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.27)$$

Ентропія — функція стану, тому її зміна не залежить від шляху процесу, а визначається тільки початковим і кінцевим станами системи. Тоді інтегрування рівняння (1.27) дає:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.28)$$

Як відомо, робота необоротного процесу менша за роботу оборотного процесу. В той же час зміна внутрішньої енергії в цих процесах однакова. Отже, теплота необоротного процесу має бути меншою, ніж теплота оборотного процесу. Тоді:

$$\frac{\delta Q_{\text{обор}}}{T} > \frac{\delta Q_{\text{необор}}}{T} \text{ та } dS > \frac{\delta Q_{\text{необор}}}{T}.$$

1. Основи хімічної термодинаміки

Математичний вираз для оборотних і необоротних процесів можна записати у вигляді:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.29)$$

Рівняння (1.29) є *аналітичним виразом* другого закону термодинаміки.

За фізичним смислом ентропія — це кількість зв'язаної енергії, віднесена до одного градуса:

$$S = \frac{q}{T}.$$

Зв'язана енергія — це та частка внутрішньої енергії, що не може бути перетворена в корисну роботу:

$$U = F + q,$$

де q — зв'язана енергія; F — вільна енергія, за рахунок якої можна виконати роботу.

Зазвичай значення ентропії відносять до одного моля речовини та виражають у Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.

Співвідношення (1.29) приводить до висновку, що в адіабатичних процесах ($\delta Q = 0$):

$$dS \geq 0. \quad (1.30)$$

Отже ентропія ізольованої системи в оборотних процесах не змінюється ($S_2 = S_1$), а в необоротних (самочинних) — збільшується ($S_2 > S_1$).

При цьому самочинний процес відбувається доти, поки система не перейде у рівноважний стан, в якому ентропія досягає максимуму.

Таким чином,

|| *в ізольованих системах, для яких $V = \text{const}$ і $U = \text{const}$, напрямком протікання самочинних процесів визначається зміною ентропії.*

1.3.3. ЗМІНА ЕНТРОПІЇ В РІЗНИХ ПРОЦЕСАХ

Напишемо рівняння першого закону термодинаміки в диференціальній формі для оборотних процесів:

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

Ураховуючи, що

$$\delta Q = TdS, dU = C_v dT, \delta W = pdV,$$

отримаємо:

$$TdS = C_v dT + pdV.$$

Звідси:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T}.$$

Для ідеального газу можна замінити p на $\frac{RT}{V}$:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}.$$

Інтегруючи це рівняння в межах від T_1 до T_2 , маємо:

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.31)$$

За рівнянням (1.31) можна розрахувати зміну ентропії у процесах, в яких змінюються V і T , наприклад, при нагріванні 1 моль газу, що перебуває під поршнем циліндра, причому поршень вільно переміщується. Якщо змінюються температура й тиск (нагрівання газів під закріпленим поршнем), застосуємо аналогічне рівняння:

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (1.32)$$

Для випадку, коли V і p не змінюються, а змінюється тільки температура, наприклад, при нагріванні твердого тіла або рідини, кожне із двох останніх виразів дає рівняння:

$$S_2 - S_1 = C_{V(p)} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.33)$$

Слід зазначити, що в широкому інтервалі температур треба при інтегруванні враховувати залежність теплоємності від температури.

Для фазового перетворення скористаємося рівнянням (1.29):

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.34)$$

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T},$$

де Q — теплота, а T — температура фазового перетворення.



Обчислимо зміну ентропії при плавленні 12 г протигрибкового антибіотика гризеофульвіну, якщо його питома теплота плавлення становить $99,0 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, а температура плавлення — 217°C .

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

$$\Delta S = \frac{12 \text{ г} \cdot 99,0 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}}{(217 + 273) \text{ К}} = 2,424 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

1.3.4. СТАТИСТИЧНИЙ ХАРАКТЕР ДРУГОГО ЗАКОНУ ТЕРМОДИНАМІКИ

Другий закон термодинаміки, на відміну від першого, не є абсолютним, а носить статистичний характер, тобто застосовується для систем, що складаються з великої кількості частинок.

Розглядаючи зміни ентропії в різних самочинних процесах, можна помітити, що її збільшення супроводжується зростанням хаотичності молекулярного стану речовини. Отже, ентропія є функцією невпорядкованості (хаотичності) руху безлічі молекул, тобто має статистичний характер. Хаотичний стан здійснюється великим числом способів, отже, є більш ймовірним. Кількісно хаотичність оцінюється термодинамічною ймовірністю.

У статистичній термодинаміці кожному стану відповідає певна *термодинамічна ймовірність*.

Розглянемо поняття термодинамічної ймовірності.

Один і той самий термодинамічний стан даної системи, що характеризується тиском, об'ємом і температурою, може відповідати різним положенням молекул у просторі та різним розподілам енергії між ними, тобто даний макростан системи може бути здійснено великим числом мікростанів. *Число мікростанів, що відповідають даному макростану системи, називається термодинамічною ймовірністю*. На відміну від математичної ймовірності, що дорівнює відношенню числа сприятливих подій до загального числа можливих подій, а тому завжди менша за одиницю, термодинамічна ймовірність зазвичай є дуже великою величиною. Розглянемо ізольовану систему, в якій відбувається самочинний процес у напрямку встановлення стану рівноваги. Класична термодинаміка

стверджує, що ентропія системи буде збільшуватися. З точки зору статистичної термодинаміки цей процес супроводжується зростанням термодинамічної ймовірності. У стані рівноваги ці величини досягають максимального значення. Очевидно, що ентропія та ймовірність повинні бути зв'язані між собою. Кількісна залежність між ентропією та термодинамічною ймовірністю стану системи виражається рівнянням Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (1.35)$$

де W — термодинамічна ймовірність стану системи; k — стала Больцмана ($k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж · К⁻¹).

Таким чином, з рівняння випливає, що зростання ентропії в самочинних процесах відповідає переходу системи до стану з більшою ймовірністю. Тому другий закон термодинаміки можна розглядати як закон ймовірності для систем, що складаються з великої кількості молекул. У цьому полягає статистичний характер другого закону термодинаміки.

1.3.5. ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. АБСОЛЮТНА ТА СТАНДАРТНА ЕНТРОПІЇ РЕЧОВИН

У попередньому розділі були одержані вирази для розрахунку зміни ентропії в різних процесах. Щоб визначити абсолютне значення ентропії, необхідно знати ентропію за будь-яких відомих умов.

У 1906 році в результаті узагальнення великого обсягу експериментального матеріалу В. Нернстом було висловлене твердження, що *поблизу абсолютного нуля всі процеси перебігають без зміни ентропії*, що одержало назву теплової теореми Нернста і є одним з виразів третього закону термодинаміки. Пізніше, в 1912 році М. Планк, базуючись на тому, що ентропія — міра впорядкованості системи, сформулював постулат, який одержав назву третього закону термодинаміки:

Ентропія правильно утвореного кристала чистої речовини при абсолютному нулі дорівнює нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

Постулат Планка обґрунтовується статистичною термодинамікою. Частинки, що утворюють правильний кристал індивідуальної речовини, можуть бути розміщені єдино можливим чином.

Ймовірність цього стану дорівнює одиниці. Тоді ентропія відповідно до рівняння Больцмана має дорівнювати нулю:

$$S_0 = k \ln W = k \ln 1 = 0.$$

Зміна ентропії речовини ΔS при переході від нуля до деякої температури T дорівнює:

$$\Delta S = S_T - S_0,$$

але $S_0 = 0$, отже,

$$S_T = \Delta S. \quad (1.36)$$

Таким чином, визначення абсолютної ентропії S_T зводиться до розрахунку зміни ентропії, яку можна обчислити за рівняннями (1.31–1.34). Для таких розрахунків потрібно мати дані про теплоємність речовини, починаючи з якомога більш низької температури, а також знати теплоти фазових перетворень.

Абсолютна ентропія, знайдена для умов: $T = 298 \text{ К}$ і $p = 101,3 \text{ кПа}$, називається стандартною і наводиться в довідниках. За допомогою табличних значень розраховують зміну ентропії для різних реакцій:

$$\Delta S^0 = \sum v_i S_{(\text{прод})}^0 - \sum v_i S_{(\text{вих})}^0. \quad (1.37)$$

1.3.6. ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ. КРИТЕРІЙ НАПРЯМКУ САМОЧИННИХ ПРОЦЕСІВ

За зміною ентропії можна визначити напрямок і межу перебігу самочинного процесу тільки в ізольованих системах. Однак на практиці доводиться мати справу й з іншими системами. Для характеристики перебігу процесів у цих системах були введені інші термодинамічні функції. Розглянемо деякі з них.

Об'єднавши рівняння першого й другого законів термодинаміки, одержимо:

$$\delta W \leq TdS - dU. \quad (1.38)$$

Для рівноважного процесу:

$$\delta W = TdS - dU. \quad (1.39)$$

Інтегруючи при постійній T , маємо:

$$W = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1),$$

або

$$W = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2).$$

Вводимо позначення

$$U - TS = F, \quad (1.40)$$

тоді: $W = -\Delta F$.

У загальному випадку робота складається з роботи розширення $p\Delta V$ і корисної роботи W' . Отже,

$$W = p\Delta V + W'. \quad (1.41)$$

При $V = \text{const}$:

$$W = W' = (-\Delta F)_{T,V}. \quad (1.42)$$

Таким чином,

при сталих T і V максимальна корисна робота дорівнює зміні функції стану F . Така функція називається термодинамічним потенціалом.

Функція $F = U - TS$ — це ізохорно-ізотермічний потенціал, її називають також вільною енергією, або енергією Гельмгольца.

Повний диференціал функції F дорівнює:

$$dF = dU - TdS - SdT,$$

або, враховуючи (1.39):

$$dF = -SdT - \delta W.$$

Якщо виконується тільки робота розширення ($\delta W = pdV$), то:

$$dF = -SdT - pdV. \quad (1.43)$$

Цей вираз є повним диференціалом функції F при змінних T та V . Повний диференціал через частинні похідні:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV. \quad (1.44)$$

Порівнюючи вирази (1.43) і (1.44), маємо:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{та} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \quad (1.45)$$

Отже,

частинні похідні функції F у явній формі характеризують властивості системи. Така функція називається характеристичною.

Вважаючи $T = \text{const}$ і $V = \text{const}$, з рівняння (1.43) одержуємо:

$$(dF)_{T,V} = 0.$$

Таким чином, у рівновазі при постійних T і V енергія Гельмгольца не змінюється.

Для необоротних процесів, враховуючи (1.38), маємо:

$$(dF)_{T,V} < 0.$$

1. Основи хімічної термодинаміки

У загальному випадку:

$$(dF)_{T,V} \leq 0. \quad (1.46)$$

Отже,

у самочинних (необоротних) ізохорно-ізоатермічних процесах енергія Гельмгольца зменшується, стану рівноваги відповідає $dF = 0$ і $F = F_{\min}$ — вільна енергія приймає мінімальне значення.

Отже, енергія Гельмгольца — критерій напрямку процесу при сталих T і V .

Слід зазначити, що T і V — легко вимірювані параметри, тобто функція F — практично більш зручний критерій напрямку процесів, ніж ентропія, для якої повинні виконуватися умови сталості внутрішньої енергії та об'єму.

Рівняння для вільної енергії при сталому тиску має вигляд:

$$G = H - TS = U + pV - TS, \quad (1.47)$$

де G — це *ізобарно-ізоатермічний потенціал, або енергія Гіббса.*

Повний диференціал цієї функції при змінних T і p дорівнює:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

або

$$dG = -\delta W + pdV + Vdp - SdT.$$

Враховуючи, що $\delta W = pdV + \delta W'$, одержимо:

$$dG = -SdT + Vdp - \delta W'. \quad (1.48)$$

При сталих T і p :

$$dG = -\delta W'$$

або

$$W' = (-\Delta G)_{T,p}. \quad (1.49)$$

Отже,

максимальна корисна робота в ізобарно-ізоатермічних процесах дорівнює зменшенню енергії Гіббса. Таким чином, енергія Гіббса — термодинамічний потенціал.

При відсутності всіх видів роботи, крім роботи розширення ($\delta W' = 0$), з рівняння (1.48) маємо:

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (1.50)$$

Через частинні похідні:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp. \quad (1.51)$$

Отже:

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

Таким чином, енергія Гіббса — характеристична функція.

При сталих T і p :

$$(dG)_{T,p} \leq 0. \quad (1.52)$$

У самочинних процесах при сталих T і p енергія Гіббса зменшується та у стані рівноваги досягає мінімального значення. Енергія Гіббса — критерій напрямку процесу при сталих T і p .

Існують й інші характеристичні функції: $U = f(S, V)$, $H = f(S, p)$, $S = f(V, U)$.

Функції U і H також є термодинамічними потенціалами, тому що їх зменшення при відповідних сталих дорівнює максимальній корисній роботі.

Однак із всіх характеристичних функцій найбільше значення мають енергія Гіббса G і енергія Гельмгольца F , тому що хімічні процеси відбуваються при сталих T і p або T і V .

1.3.7. РІВНЯННЯ ГІББСА–ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Як зазначено вище:

$$F = U - TS,$$

а

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S.$$

Отже

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (1.53)$$

Аналогічно:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \quad (1.54)$$

Рівняння (1.53) і (1.54) характеризують запас вільної енергії системи в ізотермічних умовах.

Для зміни термодинамічних потенціалів одержуємо вирази:

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V, \quad (1.55)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \quad (1.56)$$

1. Основи хімічної термодинаміки

Останні рівняння дозволяють зв'язати ΔG або ΔF з тепловими ефектами ΔH та ΔU , не використовуючи в явному вигляді ентропію.

Рівняння (1.53–1.56) називають рівняннями Гіббса–Гельмгольца.

Для розрахунку зміни функцій Гіббса та Гельмгольца в результаті хімічних реакцій найчастіше застосовують рівняння Гіббса–Гельмгольца в такому вигляді:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.57)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (1.58)$$

Для обчислень за останніми рівняннями використовують табличні значення стандартних ентальпій утворення та згоряння речовин, а також їх абсолютних ентропій.



Обчислимо стандартну зміну енергії Гіббса при 25 °С для хімічної реакції



Знаходимо ΔH^0 реакції за рівнянням:

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

$$\Delta H^0 = \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_4)}^0 + \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})}^0 - \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}^0,$$

$$\Delta H^0 = -285,83 + 52,30 - (-276,278) = 43,45 \text{ кДж}.$$

Обчислимо ΔS^0 за рівнянням

$$\Delta S^0 = \sum v_i S_{(\text{прод})}^0 - \sum v_i S_{(\text{вих})}^0,$$

$$\Delta S^0 = \Delta S_{(\text{C}_2\text{H}_4)}^0 + \Delta S_{(\text{H}_2\text{O})}^0 - \Delta S_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}^0,$$

$$\Delta S^0 = 69,95 + 219,45 - 160,67 = 128,73 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Розрахуємо ΔG^0 реакції за рівнянням Гіббса–Гельмгольца

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = 43,45 \text{ кДж} - 298 \text{ К} \cdot 128,73 \cdot 10^{-3} \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1} = 5,09 \text{ кДж}.$$



- ✓ Ентропія — термодинамічна функція стану.
- ✓ В ізольованій системі самочинні процеси перебігають у бік збільшення ентропії.
- ✓ Чим більша ентропія, тим більша ймовірність знаходження системи в даному стані.
- ✓ Зміна термодинамічного потенціалу дорівнює максимальній корисній роботі.

- ✓ За допомогою характеристичних функцій можна отримати властивості системи в явному вигляді.
- ✓ Изобарно-ізотермічний процес самочинно перебігає у бік зменшення енергії Гіббса.
- ✓ Зміна енергії Гельмгольца — критерій напрямку ізохорно-ізотермічних процесів.
- ✓ Для розрахунку змін енергій Гіббса та Гельмгольца в хімічних реакціях використовують рівняння Гіббса-Гельмгольца.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Наведіть формулювання другого закону термодинаміки.
2. Запишіть математичний вираз другого закону термодинаміки.
3. У чому полягає фізичний смисл ентропії?
4. Яке значення має третій закон термодинаміки?
5. Що таке характеристичні функції?
6. У якому із процесів — ізотермічному, адіабатичному, ізохорному, ізобарному — при оборотному їх перебігу не відбувається зміни ентропії системи?
7. В яких випадках термодинамічні функції набувають властивості термодинамічних потенціалів?
8. Процес відбувається в умовах сталості температури й тиску. Який термодинамічний потенціал слід вибрати як критерій перебігу самочинного процесу в цих умовах?
9. Які параметри системи необхідно підтримувати сталими, щоб за знаком зміни ентропії визначити напрямок самочинного процесу?
10. Який термодинамічний потенціал слід вибрати як критерій напрямку реакції, якщо вона відбувається в закритому автоклаві при сталій температурі? Яка умова самочинного перебігу процесу?

1.4. ТЕРМОДИНАМІКА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

1.4.1. ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

Для відкритих систем, а також закритих систем, у яких відбуваються хімічні реакції, енергія Гіббса залежить не тільки від температури та тиску, але й від кількості кожної речовини (компонента) системи:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \cdot dn_i, \quad (1.59)$$

де n_j означає, що частинна похідна взята при постійних кількостях усіх компонентів системи, крім i -го.

Частинна похідна від енергії Гіббса за числом молів даного компонента називається *парціальною молярною енергією Гіббса* (\bar{G}_i), або *хімічним потенціалом i -го компонента* (μ_i):

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}. \quad (1.60)$$

Частинні похідні від інших термодинамічних потенціалів (при відповідних сталих) також дорівнюють хімічному потенціалу компонента:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j}.$$

Таким чином,

хімічний потенціал i -го компонента — це зміна термодинамічного потенціалу при додаванні 1 моль цього компонента (при відповідних сталих) до дуже великої кількості суміші (щоб склад її при цьому практично не змінювався).

Термін «хімічний потенціал» був уведений Дж. Гіббсом за аналогією з електричним потенціалом.

Рух електрики завжди відбувається від більшого значення електричного потенціалу до меншого. Рівновага характеризується рівністю електричного потенціалу у всіх частинах системи.

Аналогічно: рух будь-якого i -го компонента в системі завжди відбувається від більшого значення μ_i до меншого, рівновага

характеризується рівністю хімічного потенціалу i -го компонента в усіх частинах системи.

Хімічний потенціал компонента залежить від температури, природи компонента та його вмісту в системі.

Для 1 моль ідеального газу при $T = \text{const}$ маємо:

$$dG = Vdp = \frac{RT}{p} \cdot dp.$$

Інтегруючи це рівняння, отримуємо:

$$G = RT \ln p + \text{const}.$$

За стандартних умов $\text{const} = G^0$, де G^0 — стандартна енергія Гіббса. Отже:

$$G = G^0 + RT \ln p.$$

Для компонента суміші ідеальних газів:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (1.61)$$

де μ_i^0 — стандартний хімічний потенціал, а p_i — парціальний тиск компонента i .

Для ідеальних розчинів:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i, \quad (1.62)$$

де c_i — концентрація компонента в розчині.

Для реальних розчинів концентрацію заміняють на активність:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad (1.63)$$

Поняття про активність було введено Г. Льюїсом.

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

Активність дорівнює добутку концентрації на коефіцієнт активності:

$$a_i = c_i y_i$$

або

$$a_i = m_i \gamma_i, \quad (1.64)$$

де y_i і γ_i — відповідно молярний і моляльний коефіцієнти активності.

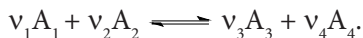
1.4.2. ЗАКОН ДІЇ МАС. КОНСТАНТА РІВНОВАГИ

Більшість хімічних реакцій оборотні: поряд із хімічною взаємодією між вихідними речовинами (пряма реакція) відбувається хімічна взаємодія між продуктами реакції (зворотна реакція), в результаті якої знов утворюються вихідні речовини. У міру перебігу процесу швидкість прямої реакції (число молей продуктів, що утворюються за одиницю часу) зменшується, а швидкість зворотної реакції (число молей цих продуктів, що прореагували за одиницю часу) збільшується. Коли обидві швидкості зрівняються, встановлюється хімічна рівновага — кількості речовин, що утворюють хімічну систему, залишаються незмінними в часі при незмінних зовнішніх умовах.

Однак встановлення рівноваги не означає відсутності руху: процеси в системі йдуть безупинно, але з однаковою швидкістю. Отже, головною ознакою хімічної рівноваги є її *динамічність*. Поряд із динамічністю слід відзначити, що хімічна рівновага *рухома* — зі зміною умов рівновага зрушується в той або інший бік та повертається до вихідного стану, якщо зовнішні умови досягають початкових значень.

Термодинамічні ознаки рівноваги: 1) незалежність стану рівноваги від того, з якого боку вона досягнута (тобто від того, проходила реакція зліва направо або справа наліво); 2) мінімальний запас енергії в стані рівноваги та максимальна ентропія (для ізольованої системи).

Запишемо рівняння оборотної газової реакції в загальному вигляді:



Зміна енергії Гіббса для системи, в якій перебігає хімічна реакція, виражається рівнянням:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (1.65)$$

Зміна кількості реагуючої речовини dn_i зв'язана зі стехіометричним коефіцієнтом ν_i співвідношенням:

$$\pm dn_i / \nu_i = d\xi, \quad (1.66)$$

де ξ — *хімічна змінна*, або число пробігів реакції, або ступінь перебігу реакції. Підставивши значення dn_i в (1.65), одержимо:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi. \quad (1.67)$$

При сталих температурі та тиску рівняння (1.67) приймає вигляд:

$$dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi. \quad (1.68)$$

Проінтегруємо одержаний вираз для одного пробігу реакції, прийнявши $\mu_i = \text{const}$:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_0^1 \sum_i \mu_i \nu_i d\xi; \Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (1.69)$$

Підставляємо в (1.69) значення μ_i для компонента суміші ідеальних газів (1.61):

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln p_i. \quad (1.70)$$

У стані рівноваги $\Delta G = 0$:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln p_i = 0$$

або

$$-\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0}{RT} = \sum_i \nu_i \ln p_i, \quad (1.71)$$

де p_i — *рівноважні* парціальні тиски.

Ліва частина рівняння (1.71) залежить тільки від температури, замінимо її логарифмом деякої функції $K_p(T)$:

$$\ln K_p(T) = \sum_i \nu_i \ln p_i. \quad (1.72)$$

Підставляючи замість суми логарифмів логарифм добутку:

$$\ln K_p(T) = \ln \frac{p_3^{\nu_3} \cdot p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2}}$$

і опускаючи логарифми, одержимо вираз:

$$K_p(T) = \frac{p_3^{\nu_3} \cdot p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2}}, \quad (1.73)$$

де $K_p(T)$ — величина, що залежить тільки від температури, не залежить від загального тиску та парціальних тисків і називається *константою рівноваги*.

Рівняння (1.73) є виразом *закону дії мас*.

Кінетичне виведення закону дії мас було проведено К. Гульдбергом і П. Вааге в 1867 році.

Швидкості прямої та зворотної реакцій ν_1 і ν_2 дорівнюють:

$$\nu_1 = k_1 \cdot p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2}; \quad \nu_2 = k_2 \cdot p_3^{\nu_3} \cdot p_4^{\nu_4},$$

де k_1 і k_2 — константи швидкості відповідних реакцій.

При досягненні рівноваги $v_1 = v_2$:

$$k_1 \cdot p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2} = k_2 \cdot p_3^{v_3} \cdot p_4^{v_4},$$

звідки

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{p_3^{v_3} \cdot p_4^{v_4}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}} = K_p.$$

Якщо концентрації реагуючих речовин надані в молях на одиницю об'єму (c_i) або в мольних частках (x_i), то константу рівноваги виражають через ці величини:

$$K_c = \frac{c_3^{v_3} \cdot c_4^{v_4}}{c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2}}; K_x = \frac{x_3^{v_3} \cdot x_4^{v_4}}{x_1^{v_1} \cdot x_2^{v_2}}.$$

Знайдемо зв'язок між K_p і K_c . Відповідно до рівняння стану ідеального газу $p_i = n_i RT/V_i = c_i RT$.

Підставивши значення p_i в рівняння для K_p , одержуємо:

$$K_p = \frac{c_3^{v_3} \cdot c_4^{v_4}}{c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2}} (RT)^{\Delta v},$$

де $\Delta v = v_3 + v_4 - v_1 - v_2$.

Отже,

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}. \quad (1.74)$$

Тепер знайдемо зв'язок між K_x і K_c .

$$p_i = p_{\text{заг}} \cdot x_i$$

де $p_{\text{заг}}$ — загальний тиск і $p_i = c_i RT$. Звідси:

$$x_i = \frac{c_i RT}{p_{\text{заг}}}.$$

Підставимо значення x_i у рівняння для K_x :

$$K_x = \frac{c_3^{v_3} \cdot c_4^{v_4}}{c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2}} \left(\frac{RT}{p_{\text{заг}}} \right)^{\Delta v}; \quad K_x = K_c \cdot \left(\frac{RT}{p_{\text{заг}}} \right)^{\Delta v}. \quad (1.75)$$

Якщо $\Delta v = 0$, то $K_p = K_c = K_x$.

Для гетерогенних реакцій, в яких конденсовані фази є індивідуальними речовинами, у рівняння константи хімічної рівноваги входять парціальні тиски (концентрації) тільки газоподібних компонентів. Концентрації твердих або рідких речовин сталі та можуть бути включені до константи рівноваги. Всі наведені рівняння справедливі тільки для хімічних реакцій в ідеальному газі або розчині. K_p , K_c , K_x — концентраційні константи рівноваги.

Для реальних систем константу рівноваги виражають через активності і називають *термодинамічною константою рівноваги*:

$$K_a = \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}}.$$

1.4.3. РІВНЯННЯ ІЗОТЕРМИ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ. ХІМІЧНА СПОРІДНЕНІСТЬ

Знайдемо зв'язок між зміною в ході реакції енергії Гіббса та константою рівноваги.

З рівнянь (1.71) і (1.72) маємо:

$$\sum_i v_i \mu_i^0 = -R T \ln K_p. \quad (1.76)$$

Підставляючи (1.76) в (1.70), одержуємо:

$$\Delta G = RT \sum_i v_i \ln p_i - RT \ln K_p$$

або

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_3^{v_3} \cdot p_4^{v_4}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}} - RT \ln K_p. \quad (1.77)$$

Рівняння (1.77) називається *рівнянням ізотерми хімічної реакції*, або рівнянням Вант-Гоффа (1886).

У перший доданок цього рівняння входять початкові парціальні тиски реагуючих речовин, а в другий — їх рівноважні тиски.

Рівняння ізотерми характеризує зміну енергії Гіббса при одному пробігу хімічної реакції в дуже великій системі при довільно заданому співвідношенні вихідних речовин і продуктів реакції.

За рівнянням ізотерми хімічної реакції можна визначити напрямок перебігу самочинних процесів.

Якщо $\Delta G < 0$ $\left(\ln \frac{p_3^{v_3} \cdot p_4^{v_4}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}} < \ln K_p \right)$, самочинно проходить пря-

ма реакція; якщо $\Delta G > 0$ $\left(\ln \frac{p_3^{v_3} \cdot p_4^{v_4}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}} > \ln K_p \right)$, самочинно буде

проходити зворотна реакція; якщо $\Delta G = 0$ $\left(\ln \frac{p_3^{v_3} \cdot p_4^{v_4}}{p_1^{v_1} \cdot p_2^{v_2}} = \ln K_p \right)$,

система перебуває в стані рівноваги.

За допомогою рівняння ізотерми можна визначити *хімічну спорідненість* різних речовин, тобто охарактеризувати їх здатність

1. Основи хімічної термодинаміки

вступати в хімічну взаємодію. Для співставлення реакційних здатностей різних хімічних систем, що відрізняються за хімічною природою, було введено поняття «стандартна хімічна спорідненість» (стандартна енергія Гіббса), що характеризує реакційну здатність хімічної системи за стандартних умов. Для ідеальних газів таким стандартом є рівність одиниці вихідних парціальних тисків (концентрацій) всіх учасників реакції.

Тоді рівняння ізотерми набуває вигляду:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (1.78)$$

Див. також збірник задач [41, с. 26].

У випадку реальних газів і розчинів вихідні та рівноважні концентрації в рівняннях ізотерми замінюються активностями відповідних учасників реакції.

Стандартна енергія Гіббса реагуючої хімічної системи (ΔG^0) може бути знайдена за *стандартними енергіями Гіббса утворення* її компонентів (ΔG^0_f):

$$\Delta G^0 = \sum v_i \cdot \Delta G^0_{f(\text{прод.})} - \sum v_i \cdot \Delta G^0_{f(\text{вих.})} \quad (1.79)$$

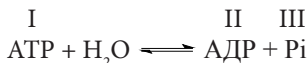
Стандартною енергією Гіббса утворення називають зміну енергії Гіббса при утворенні 1 моль складної речовини із простих при стандартних парціальних тисках усіх компонентів, рівних 101,325 кПа (1 атм).

Для простих речовин стандартні енергії Гіббса утворення дорівнюють нулю.

Стандартну енергію Гіббса для хімічних реакцій можна також розрахувати за рівнянням Гіббса–Гельмгольца (1.57).



Визначимо, в якому напрямку самочинно перебігає реакція



у фізіологічних умовах ($\text{pH} = 7,2$; $t = 37^\circ\text{C}$), якщо концентрації реагентів у м'язях: $c = 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$; $c_{\text{II}} = 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$; $c_{\text{III}} = 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, а $\Delta G^0(p = 7,2) = -30$ кДж \cdot моль $^{-1}$?

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{c_{\text{II}} \cdot c_{\text{III}}}{c_{\text{I}}} - \ln K_p \right) = RT \ln \frac{c_{\text{II}} \cdot c_{\text{III}}}{c_{\text{I}}} - \Delta G^0;$$

$$\Delta G = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 310 \text{ K} \ln \frac{10^{-3} \cdot 10^{-5}}{10^{-3}} - 30000 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} =$$

$$= -60880,969 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = -60,88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$\Delta G < 0$, отже, реакція проходить у прямому напрямку.

1.4.4. ЗАЛЕЖНІСТЬ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

З рівняння (1.71) випливає, що константа рівноваги залежить від температури. Вираз для залежності константи рівноваги від температури можна одержати, користуючись рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

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

і рівнянням ізотерми хімічної реакції: $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$.

Диференціюємо рівняння ізотерми за температурою:

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

Підставляючи похідну, а також значення ΔG^0 з рівняння ізотерми хімічної реакції в рівняння Гіббса-Гельмгольца, маємо:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (1.80)$$

Аналогічно для ізохорних процесів:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}. \quad (1.81)$$

Вираз (1.80) називають *рівнянням ізобари*, а вираз (1.81) — *рівнянням ізохори* хімічної реакції. Із цих рівнянь можна зробити висновок, що для екзотермічної реакції ($\Delta H < 0$) підвищення температури зменшує константу рівноваги, тобто зменшує вміст продуктів реакції в рівноважній суміші. Отже, для екзотермічних реакцій підвищення температури не вигідне. Якщо реакція ендотермічна ($\Delta H > 0$), то при підвищенні температури константа рівноваги збільшується, тобто вміст продуктів реакції в реакційній суміші збільшується. Таким чином, підвищення температури зміщує рівновагу в бік ендотермічної реакції.

При інтегруванні рівняння ізобари (вважаючи тепловий ефект незалежним від температури), отримуємо:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}. \quad (1.82)$$

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

Інтегруючи в межах від T_1 до T_2 , одержуємо:

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (1.83)$$

Це рівняння використовують для розрахунку K_p при будь-якій температурі T_2 , якщо відомо K_p при деякій температурі T_1 .



Однією зі стадій одержання ціанистого бензилу, який використовується в синтезі фенобарбіталу, гексаміцину, фенаміну, пеніциліну, є взаємодія хлорбензилу з триетиламіном:



Для цієї реакції $K_p = 9,98$ при 353 К та $K_p = 1,69$ при 383 К. Визначимо тепловий ефект реакції в даному температурному інтервалі:

$$\Delta H = \frac{R \ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{R \ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1},$$

$$\Delta H = \frac{8,314 \ln \frac{1,69}{9,98} \cdot 353 \cdot 383}{383 - 353} = -66,505 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

1.4.5. ЗАЛЕЖНІСТЬ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ ВІД ТИСКУ

Відповідно до рівнянь (1.73), (1.74), (1.75) константи K_p і K_c не залежать від тиску, а константа K_x від нього залежить.

З рівнянь (1.74) і (1.75) маємо:

$$K_x = K_p \cdot (p_{\text{зар}})^{-\Delta v}.$$

Логарифмуємо:

$$\ln K_x = \ln K_p - \Delta v \ln p_{\text{зар}}.$$

Диференціювання останнього рівняння за загальним тиском приводить до виразу:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta v}{p_{\text{зар}}}. \quad (1.84)$$

З рівняння (1.84) можна зробити висновок, що для реакції, яка проходить зі збільшенням числа молів ($\Delta v > 0$), підвищення тиску зменшує константу рівноваги, а відповідно і кількість продуктів. Якщо в результаті реакції число молів зменшується, то підвищення тиску приводить до збільшення константи рівноваги, тобто вихід продуктів збільшується. Отже, підвищення тиску зміщує рівновагу

вбік зменшення числа молів реагуючих речовин. Якщо число молів не змінюється ($\Delta v = 0$), то константа рівноваги не залежить від тиску, тобто тиск не впливає на склад рівноважної суміші.



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

✓ *Хімічна рівновага динамічна: процеси в системі перебігають безупинно, при цьому швидкість прямого процесу дорівнює швидкості зворотного.*

✓ *Рухливість рівноваги означає, що вона може зрушуватися в той або інший бік при зміні умов.*

✓ *У рівновазі система залишається незмінною, доки не зміняться зовнішні умови.*

✓ *У стані рівноваги енергія системи мінімальна.*

✓ *Закон дії мас — основний закон хімічної рівноваги.*

✓ *Константа рівноваги не залежить від концентрацій та парціальних тисків реагентів.*

✓ *Напрямок хімічної реакції визначають за зміною енергії Гіббса або енергії Гельмгольца.*

✓ *Зміну стандартної енергії Гіббса реакції розраховують як різницю енергій Гіббса утворення реагентів.*

✓ *Ізобара та ізохора хімічної реакції описують вплив температури на константу рівноваги.*

✓ *Константу рівноваги при температурі, що цікавить дослідника, розраховують за рівнянням ізобари в інтегральній формі.*

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

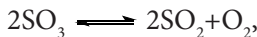


1. Що таке хімічний потенціал? Від чого він залежить?

2. Що є критерієм перебігу самочинних хімічних реакцій?

3. Виведіть співвідношення між K_p , K_c , K_x для хімічної реакції.

4. Виразіть у загальному вигляді величину K_c для реакції



якщо дисоціюють n молів SO_3 . Загальний об'єм рівноважної суміші V , а ступінь дисоціації SO_2 дорівнює α .

5. Для яких реакцій константа рівноваги K_p дорівнює рівноважному тиску в системі при даній температурі?

1. Основи хімічної термодинаміки

6. Для деякої реакції в газовій фазі при сталих p і T $\Delta G > 0$. У якому напрямку самочинно проходить реакція?

7. Що таке стандартна хімічна спорідненість?

8. Укажіть способи розрахунку стандартної енергії Гіббса для хімічної реакції.

9. Напишіть рівняння ізотерми для реакції

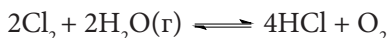


(усі речовини перебувають в ідеальному газоподібному стані).

10. Які задачі можна вирішувати за допомогою рівнянь ізобари та ізохори хімічної реакції?

11. Є експериментальні дані про значення константи рівноваги K_p при різних температурах. Який графік потрібно побудувати, щоб розрахувати тепловий ефект реакції?

12. Залежність константи рівноваги реакції



від температури виражається рівнянням:

$$\lg K_p = -6007/T + 5,407.$$

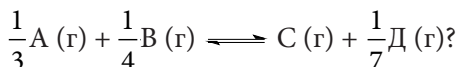
Виділяється або поглинається теплота в цій реакції?

13. Як зміниться рівноважний вихід водню в реакції



при підвищенні загального тиску в системі, якщо всі речовини перебувають в ідеальному газоподібному стані?

14. Як впливає зростання загального тиску та температури на рівноважний вихід продуктів екзотермічної реакції:



2. РОЗЧИНИ

Прогрес біології, медицини, фармації значною мірою пов'язаний з розвитком учення про розчини.

Розчини — одна з найпоширеніших природних систем. Повітря, водоймища, гірські породи — це газові, рідкі та тверді розчини.

Усі фізіологічні рідини в організмі людини, тварин, рослин є розчинами. Водні розчини складають 60 % маси тіла дорослої людини та 75 % — немовляти. Процеси обміну речовин у клітинах, органах і тканинах рослинних та тваринних організмів проходять у розчинах. Більшість продуктів харчування людини — розчини.

Розчини для ін'єкцій, краплі, відвари, настої, настоянки та інші рідкі лікарські форми є розчинами. Розчини мають багато переваг у порівнянні з іншими лікарськими формами: вони швидко всмоктуються, отже, швидше досягається фармакологічний ефект, виключається подразнення слизової оболонки, їх просто виготовляти, дозувати й уживати. Майже всі фармакологічні препарати чинять лікувальну дію на організм у розчиненому стані. Синтез і виробництво основної маси ліків здійснюється у розчинах.

2.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗЧИНІВ. ВЛАСТИВОСТІ ІДЕАЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

2.1.1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ Й ВИЗНАЧЕННЯ. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНІВ

Розчином називають дво- або багатокомпонентну гомогенну систему, склад якої може безперервно змінюватися у межах, визначених розчинністю.

Розчин може бути твердим, рідким або газоподібним. *Газоподібні* розчини зазвичай — це суміші газів, рідше — розчини рідин

або твердих речовин у газах. Наприклад, суміш двох газів можна розглядати як розчин одного газу в іншому. Зокрема, у хірургічній практиці для наркозу використовують газоподібний нітроген (I) оксид N_2O у суміші з киснем O_2 (80 % об N_2O і 20 % об O_2).

Тверді розчини утворюються при кристалізації рідких розплавів (див. розд. 3) або при розчиненні газів у твердих речовинах.

Найбільше практичне значення мають *рідкі* розчини, особливо водні. Один із компонентів розчину називають розчинником, інші — розчиненими речовинами. Зазвичай *розчинником* вважають компонент, що міститься в надлишку в порівнянні з іншими компонентами. Якщо один із компонентів — рідина, то саме його називають розчинником.

При утворенні рідкого розчину розчинена речовина може перебувати у вигляді окремих молекул або асоціатів, що складаються з декількох молекул, або частково чи повністю дисоціювати на іони. У зв'язку із цим рідкі розчини підрозділяються на *розчини неелектролітів і розчини електролітів*.

Властивості колоїдних розчинів і розчинів високомолекулярних сполук описані в розділах 7 і 8.

Основні параметри стану розчину — температура, тиск і концентрація. Концентрація розчинів може виражатися різними способами. Нижче наводяться найбільш уживані на практиці форми:

1. *Молярна концентрація* c_i (моль \cdot л $^{-1}$ або моль \cdot м $^{-3}$) — кількість розчиненої речовини в 1 л або 1 м 3 розчину. Часто використовують скорочену форму запису M моль \cdot л $^{-1}$, наприклад, 1 М КСl — одномолярний (1 моль \cdot л $^{-1}$) розчин калій хлориду.

2. *Молярна концентрація* m_i (моль \cdot кг $^{-1}$) — кількість розчиненої речовини в 1 кг розчинника.

3. *Мольна частка* розчиненої речовини x_i — відношення кількості цієї речовини n_i до сумарної кількості всіх речовин, що входять до складу розчину, включаючи розчинник:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \text{ Завжди } \sum x_i = 1.$$

4. *Масова частка* розчиненої речовини w_i — відношення маси розчиненої речовини m_i до маси розчину m_p :

$$w_i = \frac{m_i}{m_p}.$$

2.1. Загальна характеристика розчинів. Властивості ідеальних розчинів



✓ У фізичній хімії найчастіше застосовують такі способи вираження концентрації розчинів, як молярна концентрація й мольна частка, між якими існує співвідношення

$$x_i = \frac{m_i}{\left(m_i + \frac{1000}{M_1}\right)},$$

де M_1 — молярна маса розчинника.



ПРИКЛАД
Водний розчин з масовою часткою натрій броміду w_{NaBr} , яка дорівнює 25 %, має густину $\rho = 1,223 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$. Виразимо склад розчину в мольних частках і розрахуємо його молярну та молярну концентрації.

Обчислюємо число молів води (n_1) і NaBr (n_2):

$$n_1 = \frac{75}{18} = 4,167 \text{ моль} \quad \text{і} \quad n_2 = \frac{25}{102,9} = 0,243 \text{ моль}.$$

$$\text{Мольна частка NaBr: } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0,243}{0,243 + 4,167} = 0,0551.$$

$$\text{Мольна частка води: } x_1 = 1 - 0,0551 = 0,9449.$$

Визначаємо об'єм 100 г розчину NaBr:

$$V = \frac{g}{\rho} = \frac{100}{1,223} = 81,8 \text{ мл}.$$

Знаходимо молярну концентрацію розчину NaBr:

$$c = \frac{n_2}{V} = \frac{0,243}{81,8 \cdot 10^{-3}} = 2,97 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Розраховуємо молярну концентрацію m розчину NaBr.

За умовою завдання 0,243 моль NaBr приходить на 75 г H_2O , а m — 1000 г H_2O .

$$\text{Тоді } m = \frac{0,243 \cdot 1000}{75} = 3,24 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

2.1.2. ПРО ТЕОРІЇ РОЗЧИНІВ

Протягом тривалого часу в теорії розчинів розвивались незалежно один від одного два напрямки, які були названі фізичною та хімічною теоріями розчинів.

Фізична теорія розчинів (Я. Вант-Гофф, С. Арреніус, В. Оствальд та ін.) розглядає розчини як системи, утворені в результаті розподілу частинок однієї речовини в іншій.

Хімічна теорія розчинів (Д.І. Менделєєв, І.О. Каблуков, М.С. Курнаков): розчинення є результатом хімічної взаємодії між розчинником і розчиненою речовиною, а розчини — нестійкими хімічними сполуками.

Сучасна теорія розчинів поєднує фізичну та хімічну теорії, однак єдиної кількісної теорії, яка б дозволяла визначати властивості розчину за властивостями компонентів і складом розчину, ще не існує. Це одна із найскладніших проблем молекулярної фізики й учення про хімічний зв'язок.

2.1.3. ЗАКОН РАУЛЯ

Важливою властивістю рідини є тиск її насиченої пари. Для чистої рідини тиск насиченої пари залежить тільки від температури, для розчинів — від температури й концентрації. Розчиняючи речовину в даному розчиннику, ми зменшуємо число молекул розчинника в одиниці об'єму, і відповідно, на одиницю поверхні. Отже, зменшується число молекул, що переходять в одиницю часу з рідкої фази в пароподібну. У результаті рівновага між рідиною й парою встановиться при меншій концентрації пари, тобто при меншому її тиску. Таким чином, тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди менше, ніж над чистим розчинником.

Ф. Рауль на підставі численних експериментальних даних встановив, що:

для розбавлених розчинів при постійній температурі тиск насиченої пари розчинника над розчином p_1 пропорційний його мольній частці x_1 у розчині:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1, \quad (2.1)$$

де p_1^0 — тиск насиченої пари чистого розчинника. Рівняння (2.1) є математичним виразом закону Рауля.

Рівняння (2.1) можна записати й в іншому виді. Враховуючи, що $x_1 = 1 - x_2$, де x_2 — мольна частка розчиненої речовини, одержимо:

$$p_1 = p_1^0(1 - x_2) = p_1^0 - p_1^0 x_2, \\ p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2 \text{ і } \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 \quad (2.2)$$

Різниця $p_1^0 - p_1$ називається зниженням тиску насиченої пари, а відношення $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$ — відносним зниженням тиску насиченої пари. Таким чином:

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

Це — друга форма закону Рауля.

2.1. Загальна характеристика розчинів. Властивості ідеальних розчинів

Розчини, які підпорядковуються закону Рауля при всіх концентраціях і всіх температурах, називаються *ідеальними*.

Розглянемо більш детально дуже важливе для теорії розчинів поняття про *ідеальний рідкий розчин*.

У будь-якій рідині діють сили міжмолекулярної взаємодії. Тому ідеальним вважається такий розчин, у якому однакові взаємодії як між молекулами одного виду, так і між молекулами різних видів, тобто розчин, у якому $E_{AA} = E_{AB} = E_{BB}$, де E — енергія взаємодії між різними молекулами. Звідси випливає, що утворення ідеального розчину можна очікувати при змішуванні речовин, які мало відрізняються за хімічними властивостями.

Властивості ідеального мають розчини, утворені оптично активними ізомерами або компонентами з різним ізотопним складом.

Наприклад, до ідеальних розчинів можна віднести такі бінарні рідкі системи, як хлорбензен–бромбензен, гексан–гептан, бензен–толуол, H_2O – D_2O , ізомерні вуглеводні. У деяких випадках подібні системи утворюють близькі за властивостями полярні рідини (метанол–етанол).

Для ідеальних розчинів мають виконуватися такі співвідношення.

1. Внутрішня енергія ідеального розчину адитивно складається із внутрішніх енергій компонентів. Інакше кажучи, утворення ідеального розчину не супроводжується тепловим ефектом ($\Delta U = 0$).

2. Об'єм ідеального розчину дорівнює сумі об'ємів компонентів, що змішують. Отже, утворення ідеального розчину відбувається без зміни об'єму ($\Delta V = 0$).

3. Зміна енергії Гіббса при утворенні бінарного розчину з n_1 моль розчинника та n_2 моль розчиненої речовини

$$\Delta G = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2. \quad (2.3)$$

Оскільки $x_1 < 1$ та $x_2 < 1$, то $\Delta G < 0$, тобто самочинний процес утворення ідеального розчину супроводжується зменшенням енергії Гіббса.

4. Зміна ентропії при утворенні розчину дорівнює частинній похідній зміни енергії Гіббса (1.51) за температурою:

$$\Delta S = - \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_p = -x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2. \quad (2.4)$$

2. Розчини

Оскільки $x_1 < 1$ і $x_2 < 1$, то $\Delta S > 0$, тобто, утворення ідеального розчину супроводжується зростанням ентропії.

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

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1, \quad (2.5)$$

$$p_2 = p_2^0 \cdot x_2. \quad (2.6)$$

Загальний тиск пари над розчином дорівнює сумі парціальних тисків насиченої пари окремих компонентів:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 \cdot x_1 + p_2^0 \cdot x_2$$

або, ураховуючи, що $x_1 + x_2 = 1$,

$$p = p_1^0 \cdot (1 - x_2) + p_2^0 \cdot x_2 = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) \cdot x_2. \quad (2.7)$$

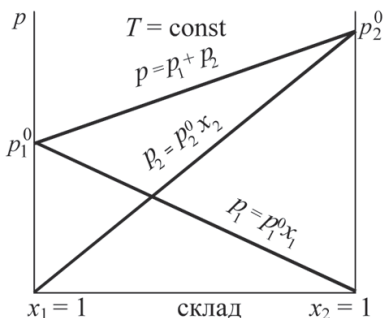


Рис. 2.1. Залежність загального та парціальних тисків від складу ідеального розчину

З рівнянь (2.5–2.7) випливає, що парціальні тиски пари розчинника і розчиненої речовини, а також загальний тиск пари над ідеальним розчином лінійно залежать від складу розчину (рис. 2.1).

При $x_2 = 0$ і $x_1 = 1$ одержуємо $p = p_1^0$ і $p_2 = 0$, а при $x_2 = 1$ і $x_1 = 0$ маємо $p_1 = 0$ і $p = p_2^0$.



- ✓ Розчини — багатокомпонентні гомогенні термодинамічно стійкі системи.
- ✓ Молярна концентрація — це кількість розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину.
- ✓ Молярна концентрація — це кількість розчиненої речовини в одиниці маси розчинника.
- ✓ Молярна частка компонента — це кількість речовини в одному молі суміші (розчину) (часто виражають у % і називають молярним вмістом).
- ✓ Масова частка — маса розчиненої речовини в одиниці маси розчину (частіше виражають у % і називають масовим вмістом).

- ✓ Поняття «ідеальний розчин» є абстрактним. Ідеальний розчин — це границя, до якої прагнуть усі розчини при розведенні.
- ✓ Закон Рауля — основний закон ідеальних розчинів.
- ✓ Тиск насиченої пари розчинника над розчином менше, ніж над чистим розчинником.

2.1.4. КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Властивості, названі *колігативними*, залежать від природи розчинника і концентрації розчиненої речовини, тобто від числа її частинок в одиниці об'єму, але не залежать від властивостей цих частинок. Як правило, колігативні властивості проявляються, коли в рівновазі перебувають дві фази, одна з яких містить розчинник і нелетку¹ розчинену речовину, а друга — тільки розчинник.

До колігативних властивостей розчинів належать:

- відносне зниження тиску пари розчинника над розчином;
- підвищення температури кипіння розчину в порівнянні із чистим розчинником;
- зниження температури замерзання розчину в порівнянні із чистим розчинником;
- осмотичний тиск.

Першу з перерахованих властивостей ми розглянули раніше для випадку, коли розчинена речовина є леткою і її молекули присутні в парі поряд із молекулами розчинника. Якщо розчинена речовина нелетка, то $p_2 \ll p_1$, загальний тиск пари над розчином дорівнює тиску пари розчинника $p = p_1 = p_1^0 \cdot x_1$ і вираз (2.2) для відносного зниження тиску пари розчинника можна записати у вигляді:

$$\frac{p_1^0 - p}{p_1^0} = x_2. \quad (2.8)$$

Таким чином, відносне зниження тиску пари не залежить від властивостей розчиненої речовини.

Вираз (2.8) справедливий для розбавлених розчинів. Однак на практиці рівняння (2.8) часто застосовують для досить широкого інтервалу концентрацій, наприклад, у водних розчинах манніту.



Тиск насиченої пари води при 100 °С становить $1,013 \cdot 10^5$ Па. Обчислимо тиск насиченої пари водного розчину сечовини при тій же температурі, якщо масова частка сечовини в розчині дорівнює 10 %.

¹ Нелеткими вважають такі речовини, тиск пари яких дуже малий в порівнянні з тиском пари розчинника.

2. Розчини

Знаходимо мольну частку води в розчині:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad n = \frac{m}{M};$$

$$n_1 = \frac{90 \text{ г}}{18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 5 \text{ моль}; \quad n_2 = \frac{10 \text{ г}}{60 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,17 \text{ моль}; \quad x_1 = \frac{5}{5 + 0,17} = 0,97.$$

Розраховуємо тиск насиченої пари над розчином:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1;$$

$$p_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0,97 = 9,83 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Загальний тиск пари над розчином $p = p_1 = 9,83 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

Підвищення температури кипіння розчинів.

Ебуліоскопія

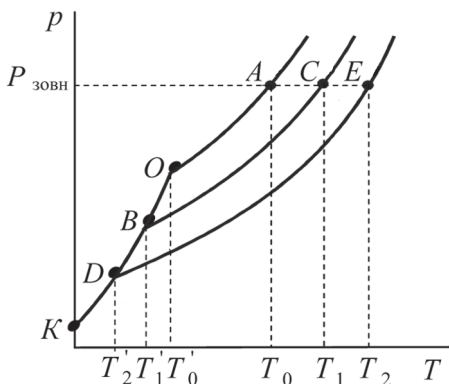


Рис. 2.2. Підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розбавлених розчинів

Температура кипіння розчину нелеткої речовини завжди вища, ніж температура кипіння розчинника. На p - T -діаграмі (рис. 2.2) крива OA являє собою залежність тиску насиченої пари розчинника від температури, криві BC і DE — такі ж залежності для розчинів. Рідина кипить при тій температурі, при якій тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску.

Якщо із точок перетину ізо-

бари $p = 101,3 \text{ кПа}$ із кривими OA , BC і DE опустити перпендикуляри на вісь абсцис, то точки T_0 , T_1 і T_2 будуть відповідати температурам кипіння чистого розчинника і розчинів різних концентрацій. Отже, з діаграми видно, що температури кипіння розчинів вищі, ніж температура кипіння розчинника. Різниця між температурами кипіння розчину й розчинника називається підвищенням температури кипіння $\Delta T_{\text{кип}} = T - T_0$. Цю величину для ідеальних розчинів можна обчислити теоретично, виходячи із закону Рауля.

У рівнянні Клапейрона–Клаузіуса (див. розд. 3, рівн. 3.8) замінимо нескінченно малі зміни температури (dT) і тиску (dp) на скінченні величини ΔT і Δp :

2.1. Загальна характеристика розчинів. Властивості ідеальних розчинів

або

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

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{вип}}} \cdot \frac{\Delta p}{p_1^0} \quad (2.9)$$

Підставляючи в (2.9) $\frac{\Delta p}{p_1^0}$ з рівняння закону Рауля (2.2), одержуємо:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{вип}}} \cdot x_2 \quad (2.10)$$

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

маємо:

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

$$x_2 = \frac{m \cdot M_1}{1000} \quad (2.11)$$

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

Підставляємо (2.11) в (2.10) і одержуємо:

або

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

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_0^2}{1000 l_{\text{вип}}} \cdot m \quad (2.12)$$

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

Величина

$$\frac{RT_0^2}{1000 l_{\text{вип}}} = E \quad (2.13)$$

називається *ебуліоскопічною сталою розчинника*, або *молярним підвищенням температури кипіння*. З урахуванням (2.13) рівняння (2.12) набуває вигляду:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m \quad (2.14)$$

Величина E чисельно дорівнює $\Delta T_{\text{кип}}$ при $m = 1$, якщо розчин при цій концентрації має властивості ідеального.



Розрахуємо температуру кипіння розчину, що містить 30 г глюкози в 5000 г води.

Обчислимо моляльну концентрацію розчину:

$$x_i = \frac{w_2 \cdot 1000}{M \cdot w_1},$$

$$m = \frac{30 \text{ г} \cdot 1000}{180 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 5000 \text{ г}} = 1,67 \cdot 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Розрахуємо підвищення температури кипіння:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = 0,52 \text{ град} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 1,67 \cdot 10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} = 0,087 \text{ град}.$$

Знаходимо температуру кипіння розчину:

$$T_{\text{кип}} = 373 + 0,087 = 373,087 \text{ К}.$$

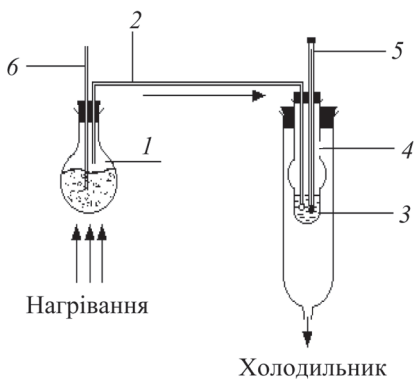


Рис. 2.3. Прилад для визначення температури кипіння розчинів:

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

Метод дослідження властивостей розчинів, заснований на визначенні температури їх кипіння, називається *ебуліоскопією*. Прилад для вимірювання температури кипіння зображений на рис. 2.3. Пара розчинника з колби (1) через трубку (2) потрапляє в градуйовану мензурку (3) з отвором для випускання пари (4) і проходить через розчинник, що міститься в ній. Виділення теплоти в результаті конденсації пари змушує розчинник у мензурці кипіти. Температуру кипіння вимірюють за допомогою термометра Бекмана (5). Колба з розчинником має запобіжну трубку (6). Після вимірювання температури кипіння чистого розчинника в мензурку поміщають розчин нелеткої речовини і повторюють дослід.

Температуру кипіння вимірюють за допомогою термометра Бекмана (5). Колба з розчинником має запобіжну трубку (6). Після вимірювання температури кипіння чистого розчинника в мензурку поміщають розчин нелеткої речовини і повторюють дослід.

Зниження температури замерзання розчинів.

Кріоскопія

Зменшення тиску насиченої пари над розчином приводить до зниження температури його замерзання. На діаграмі (рис. 2.2) крива ОК відображає залежність тиску насиченої пари над твердою

2.1. Загальна характеристика розчинів. Властивості ідеальних розчинів

фазою від температури (тверда фаза містить тільки розчинник). Точки перетину кривої OK із кривими OA , BC , DE визначають температури, при яких рідка й тверда фази перебувають у рівновазі, тобто температури замерзання чистого розчинника і розчинів різної концентрації. Варто підкреслити, що при охолодженні розбавленого розчину речовини, що не утворює із розчинником твердих розчинів (див. розд. 3), при певній температурі, яка називається *температурою замерзання розчину*, з нього починає виділятися *твердий розчинник*. Оскільки криві BC і DE проходять нижче кривої OA , то температури замерзання розчинів нижче, ніж температура замерзання чистого розчинника T'_0 . Різницю температур замерзання чистого розчинника і розчину $T'_0 - T'$ називають *зниженням температури замерзання розчину* ΔT_3 .

Скориставшись рівнянням Клапейрона–Клаузіуса (3.8) (див. розд. 3) і законом Рауля, можна показати (як і у випадку $\Delta T_{\text{кип}}$), що

$$\Delta T_3 = \frac{R T_0'^2}{1000 l_{\text{пл}}} \cdot m, \quad (2.15)$$

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

$$\Delta T_3 = K \cdot m. \quad (2.16)$$

Кріоскопічна стала чисельно дорівнює зниженню температури замерзання в одномоляльному розчині із властивостями ідеального.



Розрахуємо температуру замерзання розчину, що містить 20 г сахарози в 4000 г води.

Знаходимо моляльну концентрацію розчину:

$$x_i = \frac{w_2 \cdot 1000}{M w_1},$$

$$m = \frac{20 \text{ г} \cdot 1000}{342 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot 4000 \text{ г}} = 5,85 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Розраховуємо зниження температури замерзання:

$$\Delta T_3 = 1,86 \text{ град} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 5,85 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} = 0,1088 \text{ град}.$$

Знаходимо температуру замерзання розчину:

$$T_3 = 0 \text{ }^\circ\text{C} - 0,1088^\circ = -0,1088 \text{ }^\circ\text{C}.$$

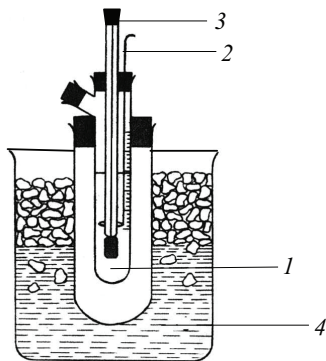


Рис. 2.4. Прилад для визначення температури замерзання розчинів:
 1 — скляна пробірка,
 2 — мішалка,
 3 — термометр Бекмана,
 4 — стакан з охолоджуючою сумішшю

Метод вивчення властивостей розчинів, заснований на вимірюванні температури їх замерзання, був розроблений Бекманом і одержав назву *кріоскопія*. Прилад для визначення температури замерзання зображений на рис. 2.4. У скляну пробірку (1) вміщують певну масу розчинника (або розчину). Його повільно охолоджують, перемішуючи мішалкою (2), і вимірюють температуру за допомогою термометра Бекмана (3). Пробірка (1) захищена кожухом, який знаходиться в стакані з охолоджуючою сумішшю (4). За показаннями термометра будують криву охолодження, з якої визначають температуру замерзання.

Осмос. Осмотичний тиск. Осмометрія

Уявимо собі, що розчин будь-якої речовини певної концентрації міститься в посудині, зануреній в іншу посудину з розчином тієї ж речовини меншої концентрації. Дно внутрішньої посудини виготовлено з напівпроникної мембрани, що пропускає молекули розчинника та не пропускає молекули розчиненої речовини. У цьому випадку процес вирівнювання концентрацій відбувається за рахунок переходу молекул розчинника із зовнішньої посудини у внутрішню. Такий процес односторонньої дифузії через напівпроникну мембрану називають *осмосом*. Треба відзначити, що молекули розчинника можуть переходити через мембрану в обох напрямках, але швидкість процесу дифузії розчинника в більш концентрований розчин перевищує швидкість протилежного процесу.

Прилад для кількісного вивчення осмосу називається *осмометром* (рис. 2.5). Дном внутрішньої посудини із трубкою (осмотичної комірки) є напівпроникна мембрана. У зовнішню посудину наливають розчинник, у внутрішню — розчин. У результаті переходу розчинника із зовнішньої посудини у внутрішню рівень рідини в трубці поступово збільшується. Це триває доти, поки під

2.1. Загальна характеристика розчинів. Властивості ідеальних розчинів

впливом гідростатичного тиску стовпа рідини висотою h на розчин у осмотичній комірці швидкість дифузії розчинника в обох протилежних напрямках не зрівняється. Після цього рівень розчину в трубці більше не підвищується, отже, установлюється рівновага. Тиск, який необхідно прикласти в процесі осмосу до розчину в осмотичній комірці, щоб припинити осмос, називається *осмотичним тиском*.

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

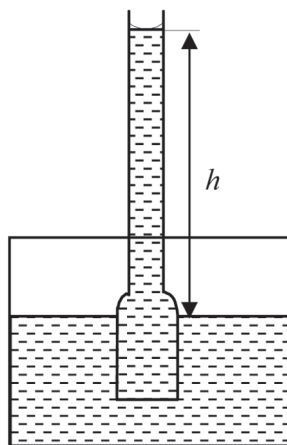


Рис. 2.5. Схема приладу для вимірювання осмотичного тиску

осмотичний тиск розчину дорівнює такому тиску, який мала б розчинена речовина, якби вона при даній температурі була в газоподібному стані й займала б такий же об'єм, який займає розчин.

Для розрахунку осмотичного тиску застосовують рівняння стану ідеального газу $p = nRT$, враховуючи, що $c = \frac{n}{V}$:

$$\pi = cRT, \quad (2.17)$$

де c — молярна концентрація розчину.



Розрахуємо осмотичний тиск розчину з масовою часткою глюкози 5 % при 310 К. Густина розчину $1,018 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$.

Знаходимо молярну концентрацію розчину:

$$c = \frac{w \cdot \rho \cdot 10}{M}; \quad c = \frac{5 \cdot 1,018 \cdot 10}{180} = 0,28 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Розраховуємо осмотичний тиск:

$$\pi = cRT, \quad \pi = 0,28 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 310 \text{ К} = 7,22 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Осмотичний тиск вимірюють двома основними методами. *Статичний метод* базується на тому, що осмотичний тиск розчину врівноважується тиском стовпа рідини, який виникає при проникненні розчинника в розчин.

Статичний осмометр (рис. 2.6) містить камеру (1), дном якої є напівпроникна мембрана. Розчин наливають у комірку через

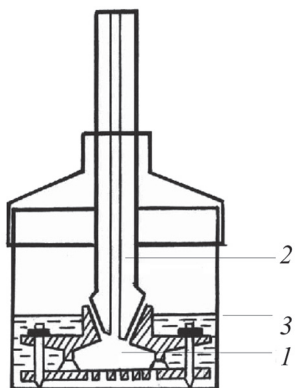


Рис. 2.6. Статичний осмометр:

1 — камера, 2 — верхній отвір, 3 — посудина

верхній отвір (2), куди для вимірювання тиску вставляють градуйований капіляр. Камера з розчином вставляється в посудину (3), заповнену чистим розчинником. Посудина закривається пришліфованою кришкою для того, щоб розчинник не випаровувався.

Динамічний метод заснований на тому, що осмотичний тиск компенсується прикладеним до розчину змінним протитиском. Осмотичний тиск розраховується на підставі результатів вимірювання швидкості проникнення розчинника через мембрану. На рис. 2.7 представлений компенсаційний осмометр А.В. Думанського. Осмотична

комірка (1) з'єднується з мембраною (2), аспіратором (3) і манометром (4). Комірку і зовнішню посудину поміщають у термостат (5). Підняттям верхньої частини аспілятора (6) регулюється зовнішній тиск. При надлишковому зовнішньому тиску меніск у капілярі (7) опускається зі швидкістю v_1 , пропорційною надлишковому тиску $p_1 - \pi$. При зниженому зовнішньому тиску меніск піднімається зі швидкістю v_2 , пропорційною різниці $\pi - p_2$.

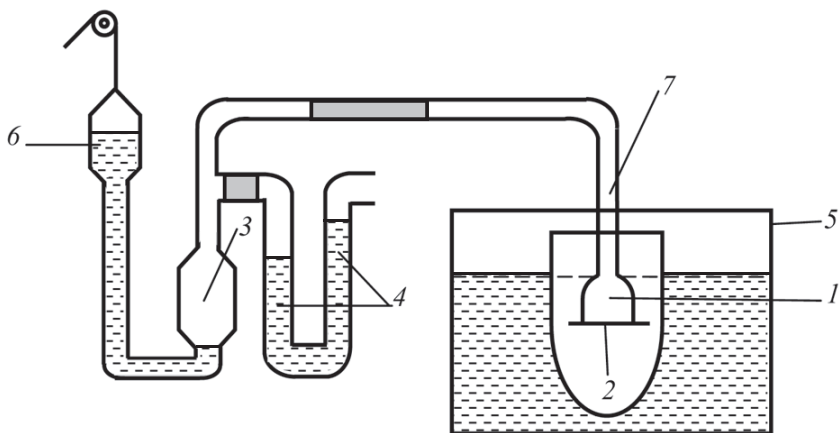


Рис. 2.7. Схема компенсаційного осмометра:

1 — осмотична комірка, 2 — мембрана, 3 — аспіратор, 4 — манометр, 5 — термостат, 6 — верхня частина аспілятора, 7 — капіляр

2.1. Загальна характеристика розчинів. Властивості ідеальних розчинів

Відношення швидкостей руху розчинника по капіляру v_1/v_2 дорівнює відношенню різниць тисків:

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

звідки

$$\pi = \frac{v_1 p_2 + v_2 p_1}{v_1 + v_2}.$$

Явище осмосу відіграє велику роль у життєдіяльності організмів. Внутрішньоклітинний тиск зумовлює *тургор* клітинок, тобто міцність і пружність тканин. Кров, лімфа та інші тканинні рідини організму людини мають осмотичний тиск приблизно $8 \cdot 10^5$ Па. Такий же осмотичний тиск має 0,9 % розчин хлориду натрію, який називається *фізіологічним*. Розчини з однаковими осмотичними тисками називають *ізотонічними*, або *ізоосмотичними*.

Ізотонічність — це одна з вимог, що ставляться до очних крапель, інфузійних розчинів. У більш розбавлених (*гіпотонічних*) розчинах клітинки набухають і лопаються (явище *лізису*). Наприклад, еритроцити, поміщені в гіпотонічний розчин, руйнуються й забарвлюють його у червоний колір (*гемоліз*). У концентрованих (*гіпертонічних*) розчинах клітинки зморщуються (явище *плазмолізу*).

Локальні зміни осмотичного тиску тканинних рідин можуть бути досить великими. Наприклад, при запаленні відбувається розпад білків, що призводить до збільшення кількості частинок в осередку запалення й значно підвищує в ньому осмотичний тиск.



Іноді в медичній практиці використовують гіпертонічні розчини. При лікуванні глаукоми застосовують гіпертонічний розчин сечовини, який при введенні у вену «відтягає» надлишок вологи з передньої камери ока й знижує внутрішньоочний тиск.

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

Якщо на розчин у осмотичній комірці діє тиск, який перевищує осмотичний, то розчинник буде переходити через мембрану в більш розбавлений розчин. Такий процес називають *зворотним осмосом*. Його застосовують для одержання надчистої води, а також для опріснення морської води.

2.1.5. КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Якщо речовина, яку розчиняють, дисоціює у розчині на іони, то число частинок у розчині збільшується, і відповідно збільшуються значення колігативних властивостей. Вант-Гофф увів у рівняння для колігативних властивостей розчинів електролітів коефіцієнт i — *ізотонічний коефіцієнт*, що показує в скільки разів збільшується концентрація частинок у розчині за рахунок дисоціації:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 = \frac{i n_2}{n_1 + i n_2} \quad (2.18)$$

$$\Delta T_3 = i K m; \quad (2.19)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i E m; \quad (2.20)$$

$$\pi = i c R T. \quad (2.21)$$

Між ізотонічним коефіцієнтом i й ступенем дисоціації α існує зв'язок:

$$i = 1 + \alpha (v - 1),$$

де v — число іонів, що утворюються при дисоціації молекули електроліту (див. також 4.1.1).



Розрахуємо ізотонічну концентрацію (%) фізіологічного розчину NaCl, який застосовують для ін'єкцій, якщо осмотичний тиск плазми крові людини становить $7,7 \cdot 10^5$ Па при 310 К, а уявний ступінь дисоціації натрій хлориду при даній температурі дорівнює 86 %. Густина розчину вважаємо рівною $1 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$.

$$\pi_{\text{розчину NaCl}} = \pi_{\text{крові}}$$

Ураховуючи, що $\pi_{\text{розчину NaCl}} = i c R T$, отримаємо $\pi_{\text{крові}} = i c R T$.

$$\text{Звідси: } c = \frac{\pi}{i R T}.$$

Знаходимо ізотонічний коефіцієнт NaCl у фізіологічному розчині:

$$i = 1 + \alpha (v - 1), \quad i = 1 + 0,86(2 - 1) = 1,86.$$

Розраховуємо молярну концентрацію розчину:

$$c = \frac{7,7 \cdot 10^5 \cdot \text{Н} \cdot \text{м}^{-2}}{1,86 \cdot 8,314 \text{ Н} \cdot \text{м} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}} = 160 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} = 0,16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Обчислюємо масову частку NaCl:

$$w = \frac{c \cdot M}{10 \cdot \rho}; \quad w = \frac{0,16 \cdot 58,5}{10 \cdot 1} = 0,94 \%$$

2.1.6. ЗАСТОСУВАННЯ КОЛІГАТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ У ФАРМАЦІЇ

Колігативні властивості розчинів залежать тільки від концентрації, тому, зв'язавши концентрацію розчину з молярною масою розчиненої речовини, за величиною будь-якої з колігативних властивостей можна визначити її молярну масу. Найбільш точним є *кріоскопічний метод*, тому саме його застосовують у фармацевтичній практиці. Молярну масу лікарської речовини (неелектроліту) розраховують за формулою:

$$M_2 = K \frac{w_2 \cdot 1000}{\Delta T_3 w_1},$$

яку одержують із рівняння (2.16), враховуючи, що

$$m = \frac{w_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot w_1},$$

де w_1 і w_2 — масові частки відповідно розчинника й розчиненої речовини (див. також [40]).



Визначимо молярну масу камфори, якщо температура кристалізації чистого бензену дорівнює 278,500 К, а розчину, що містить 0,2242 г камфори і 30,65 г бензену — 278,252 К.

$$M_2 = K \frac{w_2 \cdot 1000}{\Delta T_3 w_1}.$$

Кріоскопічну сталу бензену знаходимо в таблицях термодинамічних величин: $K_{C_6H_6} = 5,16$.

$$\Delta T_3 = 278,500 \text{ К} - 278,252 \text{ К} = 0,248 \text{ град.}$$

$$M_2 = 5,16 \frac{0,2242 \cdot 1000}{0,248 \cdot 30,65} = 152,20 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Кріоскопічний метод застосовують у фармації також для розрахунку ізотонічного коефіцієнта лікарських речовин. Із рівняння (2.19) маємо:

$$i = \frac{\Delta T_3}{K m}.$$



Розрахуємо ізотонічний коефіцієнт для атропін сульфату, необхідний при виготовленні очних крапель. Зниження температури замерзання водного розчину з масовою часткою атропін сульфату, яка дорівнює 1 %, становить 0,073 град.

$$i = \frac{\Delta T_3}{K m}; K_{H_2O} = 1,86.$$

Знаходимо молярну концентрацію розчину:

2. Розчини

$$M_{\text{атроп. сульф.}} = 695 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$m = \frac{1 \cdot 1000}{695 \cdot 99} = 0,0145 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}; \quad i = \frac{0,073}{1,86 \cdot 0,0145} = 2,71.$$

Для характеристики біологічних рідин і рідких лікарських форм (кров, міжклітинна рідина, розчини для ін'єкцій тощо) важливе значення має *осмотична концентрація* $c_{\text{осм}}$, тобто сумарна концентрація частинок (іонів, молекул, асоціатів, макромолекул) у розчині:

$$c_{\text{осм}} = i \cdot c.$$

Часто для оцінки величини ізотонічної концентрації визначають ΔT_3 розчину лікарської речовини. Знайдена величина ΔT_3 повинна бути такою, як і для рідин організму.

У фармацевтичній практиці для кількісного визначення спирту в водно-спиртових сумішах вимірюють їх $\Delta T_{\text{кип}}$.

Осмометричний метод застосовують, головним чином, для визначення молярних мас високомолекулярних сполук (див. розд. 8).



- ✓ Величини колігативних властивостей розчинів пропорційні числу частинок усіх речовин, розчинених у даному об'ємі розчину.
- ✓ Величини колігативних властивостей прямо пропорційні одна одній.
- ✓ Значення колігативних властивостей у розчинів електролітів більші, ніж у розчинів неелектролітів за рахунок електролітичної дисоціації.
- ✓ Ізотонічний коефіцієнт показує в скільки разів зростає число частинок у розчинах електролітів у результаті дисоціації.
- ✓ Осмос — процес переходу розчинника через напівпроникну мембрану з розчину з меншою концентрацією у розчин з більшою концентрацією.
- ✓ Осмотичний тиск — тиск, який треба прикласти до розчину для запобігання осмосу.
- ✓ Ізотонічні розчини мають однакові осмотичні тиски.
- ✓ Осмотичний тиск плазми крові людини становить 780–800 кПа при 37 °С.

✓ Закон Вант-Гоффа

$$\pi = cRT \quad (\text{розчини неелектролітів})$$

$$\pi = icRT \quad (\text{розчини електролітів}).$$

✓ Температура замерзання розчину — це температура, при якій розчин даного складу перебуває в рівновазі із чистим твердим розчинником.

✓ Рідина кипить, коли тиск її насиченої пари дорівнює атмосферному тиску.

✓ E — ебуліоскопічна стала (лат. *ebullie* — закипати + грец. *scoria* — досліджувати) та K — криоскопічна постійна (грец. *krýos* — холод + *scoria* — досліджувати) залежать від природи розчинника.

✓ Криоскопія використовується у фармацевції для визначення молекулярної маси біологічно активних і лікарських речовин, а також ізотонічного коефіцієнта.

2.2. РЕАЛЬНІ РОЗЧИНИ

2.2.1. ВІДХИЛЕННЯ ВІД ЗАКОНУ РАУЛЯ

Більшість реальних розчинів не підпорядковується закону Рауля. Відхилення бувають двох типів: додатні — відхилення тиску пари від лінійної залежності у бік більших значень і від'ємні — відхилення у бік менших значень (рис. 2.8).

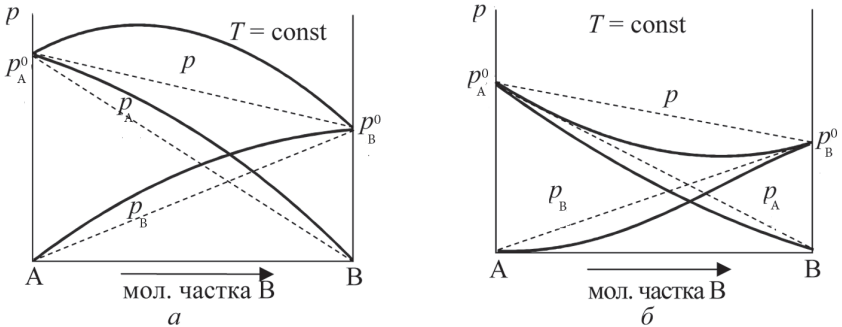


Рис. 2.8. Залежності парціальних тисків компонентів та загального тиску пари від складу рідини для розчинів з додатними (а) та від'ємними (б) відхиленнями від закону Рауля

Додатні відхилення від закону Рауля пояснюються тим, що в досліджуваних розчинах сили взаємодії між молекулами кожного даного компонента сильніше, ніж взаємодія між різнорідними

молекулами. За такої умови в суміші молекули утримуються слабкіше, ніж у чистих рідинах і ідеальних сумішах, у яких сили зчеплення між однаковими та різними молекулами рівні, і загальний тиск пари розчину більший, ніж сумарний тиск пари для ідеальних розчинів. Парціальний тиск пари компонентів у цьому випадку також більший, ніж для ідеальних розчинів (рис. 2.8, а).

До розчинів, у яких спостерігаються додатні відхилення, належать, наприклад, суміші етанолу із хлороформом, етанолу та води тощо.

Від'ємні відхилення від закону Рауля зустрічаються значно рідше, наприклад, у сумішах води та нітратної кислоти, діетилового етеру та хлороформу тощо. Від'ємні відхилення пояснюються тим, що молекули різнорідних рідин взаємодіють одна з одною сильніше, ніж молекули кожного з компонентів окремо. Тому в розчині молекули утримуються значно сильніше, ніж в ідеальних розчинах, і тиск пари як окремих компонентів, так і розчину в цілому буде меншим, ніж обчислений за рівнянням Рауля (рис. 2.8, б).

2.2.2. УЗАГАЛЬНЕНЕ РІВНЯННЯ РАУЛЯ. ПОНЯТТЯ ПРО АКТИВНІСТЬ КОМПОНЕНТА В РОЗЧИНІ

Багато рівнянь, які застосовуються у фізичній хімії для характеристики різного типу рівноваги в розчинах, справедливі тільки для ідеальних розчинів. Для реальних розчинів ці рівняння залишаються справедливими при заміні концентрації певною її функцією, яку називають *термодинамічною активністю*, або просто активністю відповідного компонента a_i . Зокрема рівняння закону Рауля, оскільки воно виражає рівновагу між парою й розчином у формі залежності між парціальним тиском пари компонента і його концентрацією в розчині. Замінивши в цьому рівнянні концентрацію x_i відповідною величиною активності a_i , одержимо:

$$p_i = p_i^0 \cdot a_i. \quad (2.22)$$

Рівняння (2.22) називається *узагальненим рівнянням Рауля*, тому що воно застосовно як для ідеальних, так і для реальних розчинів (в ідеальних сумішах $a_i = x_i$). Величина активності залежить від природи й концентрації всіх компонентів розчину, а також від тиску й температури. Це зрозуміло, тому що зміна всіх цих факторів спричиняє зміни в силах зчеплення між молекулами того самого

й різних компонентів, а саме це є причиною відхилення властивостей реальних розчинів від ідеальних.

Вирішуючи рівняння (2.22) відносно a_i , знаходимо:

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

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

У вченні про активність дуже важливим є той факт, що величина активності компонента у даному розчині не залежить від способу її визначення. Це дає можливість підставляти значення активності, знайдене за допомогою одного рівняння, в інше і розраховувати у такий спосіб певну властивість розчину.

Величина активності може бути виражена добутком коефіцієнта активності f_i на концентрацію відповідного компонента розчину, тобто $a_i = f_i x_i$. Звідси

$$f_i = \frac{a_i}{x_i}.$$

Таким чином, коефіцієнт активності характеризує той вплив, який чинить відхилення від ідеальності в даному розчині на концентрацію компонента (див. також розд. 1 і 4).

І.В. Красовським і Л.Д. Грицан було доведено, що активність кожного компонента розчину може бути знайдена за допомогою будь-якої інтенсивної (тобто залежної тільки від складу) властивості розчину. Молярна величина властивості компонента i визначається експериментально. Використання «активності за властивістю» дозволяє знаходити цю величину за допомогою легко й точно вимірюваних властивостей розчину (показник заломлення, густина та ін.).



- ✓ Реальні розчини не підпорядковуються закону Рауля.
- ✓ Додатні відхилення від закону Рауля обумовлені розпадом асоціатів одного з компонентів.
- ✓ Від'ємні відхилення від закону Рауля обумовлені утворенням сполук між молекулами компонентів.
- ✓ Метод активності дозволяє виразити властивості реальних розчинів за допомогою закономірностей для ідеальних розчинів.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Наведіть способи вираження концентрації розчинів.
2. Чому тиск насиченої пари розчинника над розчином менше, ніж над чистим розчинником?
3. Наведіть дві форми закону Рауля.
4. Який розчин називають ідеальним?
5. Які рідини утворюють ідеальні розчини?
6. Чим обумовлені відхилення від закону Рауля? Наведіть приклади.
7. Які властивості розчинів називаються колігативними?
8. Чому розчин кипить при більш високій, а замерзає при більш низькій температурі, чим чистий розчинник?
9. У чому полягає фізичний смисл ебуліоскопічної сталої? Кріоскопічної сталої?
10. Який метод називають кріоскопією? Ебуліоскопією?
11. Для чого використовують кріоскопічний метод у фармації?
12. У чому полягає сутність ебуліоскопічного методу визначення складу водно-спиртових сумішей?
13. Що таке осмос? Осмотичний тиск?
14. Яким законам підпорядковується осмотичний тиск розбавлених розчинів?
15. Яку роль відіграє осмос у життєдіяльності організмів?
16. Які розчини називають ізо-, гіпо-, гіпертонічними?
17. Що називають зворотним осмосом?
18. У чому полягає сутність методу активності?

3. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

Вивчення фізико-хімічних процесів, що відбуваються в простих і складних хімічних системах, нерозривно пов'язане з ученням про фази, яке інакше називається ученням про рівновагу гетерогенних систем. Його основи були закладені Дж. Гіббсом, але тільки після досліджень М.С. Курнакова і його школи воно увійшло до деяких прикладних наук, зокрема у біологію, фармацію, медицину.

Фізико-хімічний аналіз широко використовується у хімічній технології, металургії, мінералогії, фармації, парфумерно-косметичній промисловості та ін. Побудова й аналіз *фазових діаграм* застосовується для вибору оптимального режиму технологічних процесів синтезу й очищення біологічно активних і лікарських речовин, а також у фармацевтичній практиці для ідентифікації й визначення ступеня чистоти лікарських препаратів, для підбору основ супозиторіїв, при вирішенні питання про сумісність лікарських речовин у лікарських формах.

Закон розподілу третьої речовини між двома розчинниками, що не змішуються, лежить в основі процесу *екстракції*, який широко використовується у фармації для виділення та очищення ефірних масел, алкалоїдів, антибіотиків та ін., для аналітичних цілей, для ізолювання лікарських речовин і отрут при проведенні хіміко-токсикологічних досліджень.

3.1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ Й ВИЗНАЧЕННЯ. ПРАВИЛО ФАЗ ГІББСА

Термодинамічна система, усередині якої немає поверхонь поділу, що відокремлюють частини системи, що розрізняються або за фізичною будовою, або за хімічними властивостями, називається *гомогенною*.

Термодинамічна система, що складається з різних за фізичними або хімічними властивостями частин, відділених одна від одної поверхнями поділу, називається *гетерогенною*. Будь-яка гетерогенна система складається з декількох фаз.

Фазою називається сукупність однакових за хімічним складом, хімічними та фізичними властивостями частин системи, які відділені від інших частин поверхнею поділу. Поняття фази застосовне тільки до систем, об'єми гомогенних частин яких не занадто малі.

За агрегатним станом фази поділяють на тверді, рідкі й газоподібні. Фази, що перебувають у твердому або рідкому станах, називають *конденсованими*, а фізико-хімічні системи, що складаються із твердих і рідких фаз, — *конденсованими системами*.



1. Вода, що перебуває в трьох агрегатних станах при певних температурі й тиску (рис. 3.1, а) є трифазною фізико-хімічною системою.

2. *Гетерогенна система*, у якій при певних значеннях параметрів у рівновазі перебувають чотири фази: пара, насичений розчин солі NaCl у воді, лід і кристали солі, що не розчинилися (рис. 3.1, б).

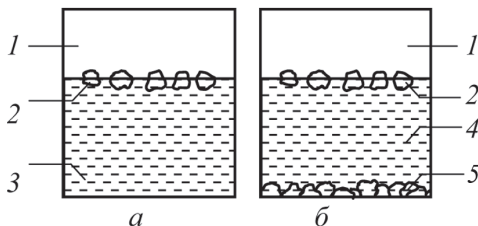


Рис. 3.1. Приклади гетерогенних фізико-хімічних систем:

1 — пара; 2 — лід; 3 — вода; 4 — насичений розчин; 5 — кристали солі NaCl

Фазовими перетвореннями (фазовими переходами) називаються процеси переходу речовин з однієї фази в іншу. До них належать поліморфні й алотропні перетворення кристалічних речовин, випаровування, сублімація, плавлення та ін. Основною характеристикою фазового переходу є температура, при якій фази перебувають у стані термодинамічної рівноваги. Це — *температура фазового переходу* (випаровування, плавлення та ін.).

Складовими частинами системи називаються хімічно індивідуальні речовини, що утворюють дану систему й здатні до самостійного існування, якщо їх ізолювати від інших частин системи.



У водному розчині натрій хлориду складовими частинами є H_2O і NaCl (але не іони Cl^- , Na^+ , H^+ , OH^-).

Кількість кожної з речовин, що входять у систему, у якій не відбуваються хімічні реакції, не залежить від кількостей інших речовин. Склад фаз рівноважної системи в цьому випадку визначається концентраціями всіх речовин, які утворюють систему.

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

Речовини, за допомогою яких можна визначити склад всіх фаз даної рівноважної системи, називаються незалежними складовими частинами або *компонентами системи*. Як компоненти можуть бути обрані будь-які речовини, що складають систему. Властивості системи визначаються не тим, які речовини обрані як компоненти, а їх кількістю, тобто *числом компонентів*.

Якщо між складовими частинами системи немає хімічної взаємодії, то число компонентів дорівнює числу складових частин.



Однофазною багатоконпонентною системою є суміш газів, що складається, наприклад, з гелію, кисню, аргону. У цій системі не перебігають хімічні реакції, а тому рівноважна суміш може існувати при будь-яких концентраціях кожної з речовин. Отже, число компонентів дорівнює числу складових частин: $K = 3$.

При перебігу хімічних реакцій число компонентів (K) дорівнює числу складових частин (k) мінус число рівнянь (x), що зв'язують їх концентрації в рівноважній системі (закон дії мас та ін.).

$$K = k - x.$$

Таким чином, число компонентів — це найменше число речовин, якого достатньо для визначення складу будь-якої фази системи.



Розглянемо двофазну систему, що складається із трьох речовин: твердого амоній хлориду NH_4Cl і газоподібних амоніаку NH_3 і хлоридної кислоти HCl , між якими можлива взаємодія:



3. Фазові рівноваги

При рівновазі концентрації речовин, які складають газоподібну фазу, підпорядковуються закону дії мас:

$$[\text{NH}_3] \cdot [\text{HCl}] = K_p,$$

а тому число компонентів $K = 3 - 1 = 2$, тобто для побудови заданої двофазної системи достатньо двох речовин, наприклад, NH_3 і HCl , або NH_4Cl і HCl тощо.

Якщо ввести другу умову:

$$[\text{NH}_3] = [\text{HCl}],$$

то число компонентів зменшиться до одиниці: $K = 3 - 2 = 1$. Дійсно, система, яка задовольняє обом рівнянням, може бути отримана з одного твердого хлориду амонію: обидві фази системи (тверда фаза та пара) можуть бути отримані (складені) з одного компонента NH_4Cl .

Термодинамічний ступінь свободи (ступінь свободи) C — це довільно змінюваний параметр системи, що визначає її стан. *Число ступенів свободи* (варіантність системи) дорівнює числу інтенсивних термодинамічних параметрів стану (тиск, температура й концентрація компонентів), які також можна довільно змінювати в певних межах, не змінюючи числа й виду фаз, що перебувають у рівновазі.



У двофазній системі вода–насичена пара температуру можна змінювати від 0 до 100 °С, не змінюючи числа фаз; при цьому тиск пари буде змінюватися як функція температури, тобто $C = 1$.

Визначимо вид рівняння зв'язку між Φ , K і C . Припустимо, що система має Φ фаз і складається з K компонентів, які містяться у всіх фазах.

Із другого закону термодинаміки виходить, що в рівноважній системі хімічні потенціали кожного компонента у всіх фазах мають однакові значення.

Складемо рівняння, що виражають умови рівноваги:

– для першого компонента: $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}$; $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(3)}$; ...; $\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(\Phi)}$, тобто $(\Phi - 1)$ незалежних рівнянь;

– для другого компонента: $\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}$; $\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(3)}$; ...; $\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(\Phi)}$, тобто $(\Phi - 1)$ незалежних рівнянь;

.....
– для K -го компонента: $\mu_K^{(1)} = \mu_K^{(2)}$; $\mu_K^{(1)} = \mu_K^{(3)}$; ...; $\mu_K^{(1)} = \mu_K^{(\Phi)}$, тобто $(\Phi - 1)$ незалежних рівнянь.

Як бачимо, число рівнянь для кожного компонента на одиницю менше числа фаз, що перебувають у рівновазі, тобто дорівнює $\Phi - 1$. Загальне число рівнянь для K компонентів — $(\Phi - 1)K$.

Для визначення складу будь-якої фази системи, що вміщує K компонентів, досить знати вміст $(K - 1)$ компонентів, а для Φ фаз — $(K - 1)\Phi$. Отже, для опису стану Φ фаз системи необхідні $(K - 1)\Phi$ змінних та дві змінні (температура й тиск), які характеризують вплив зовнішніх умов на стан рівноваги, тобто всього $(K - 1)\Phi + 2$ змінних.

Тепер розрахуємо число незалежних змінних C , або число ступенів свободи. Воно буде дорівнювати різниці загального числа параметрів і числа зв'язуючих умов (рівнянь):

$$C = (K - 1)\Phi + 2 - (\Phi - 1)K$$

або

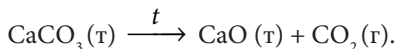
$$C = K - \Phi + 2. \quad (3.1)$$

Це рівняння називається *правилом фаз Гіббса* і є основним законом фазової рівноваги:

число ступенів свободи рівноважної гетерогенної системи, на яку впливають температура й тиск, дорівнює числу компонентів системи мінус число фаз плюс два.



У промисловості використовується процес випалу вапняку



Для цієї рівноважної системи $K = 2$ (тому що $[\text{CO}_2] = K_p$), $\Phi = 3$, отже, число ступенів свободи $C = 2 - 3 + 2 = 1$. Тобто рівновага при дисоціації CaCO_3 визначається одним параметром (T), а саме: якщо задана температура, то тиск діоксиду вуглецю буде визначеним.

На рівновагу в системі, крім тиску та температури, можуть впливати також й інші зовнішні чинники, наприклад, поле тяжіння, електромагнітне поле тощо. Тоді правило фаз у загальному виді записується:

$$C = K - \Phi + n, \quad (3.2)$$

де n — число зовнішніх факторів, що впливають на рівновагу в системі.



✓ Для характеристики фазової рівноваги й фазових переходів застосовні фундаментальні уявлення хімічної термодинаміки. Однак термодинамічний метод дозволяє визначити лише умови фазової рівноваги й можливість фазового переходу, а не його швидкість.

✓ Правило фаз Гіббса виражає основну умову термодинамічної рівноваги в гетерогенних системах.

✓ Правило фаз Гіббса дозволяє розрахувати число незалежних змінних (температура, тиск, концентрація), які можна змінювати, не порушуючи рівноважний стан системи.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Що називають фазою, компонентом, термодинамічним ступенем свободи системи? Наведіть приклади.

2. Як розрахувати число ступенів свободи в рівноважній гетерогенній системі? Відповідь мотивуйте.

3. Сформулюйте й проаналізуйте правило фаз Гіббса. Поясніть, до яких систем воно може бути застосовано. Запишіть правило фаз Гіббса для системи, на яку впливають два зовнішніх чинники (тиск і температура).

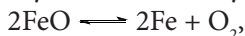
4. Відомо, що сірка існує у двох твердих модифікаціях. Чи можливо підібрати такі значення p і T , при яких співіснують сірка ромбічна, моноклінна, рідка й газоподібна? Відповідь мотивуйте.

5. Розрахуйте максимальне число ступенів свободи в однокомпонентній і двокомпонентній рівноважних системах, якщо на систему впливають такі зовнішні фактори:

а) тиск і температура;

б) температура.

6. Визначте число ступенів свободи у рівноважній системі:



на яку із зовнішніх чинників впливає температура ($n = 1$). Відповідь мотивуйте.

3.2. ОДНОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ

3.2.1. ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ. РІВНЯННЯ КЛАПЕЙРОНА–КЛАУЗІУСА ТА ЙОГО ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Із другого закону термодинаміки випливає, що речовина буде переходити з фази 1 у фазу 2 при постійних p і T , якщо $G_1 > G_2$, де G_1 і G_2 — молярні значення енергії Гіббса в цих фазах. Якщо $G_1 = G_2$, то дві фази будуть перебувати в стані рівноваги (співіснувати при заданих p і T). При зміні температури на dT і тиску на dp фазова рівновага не порушиться, якщо буде виконуватися умова

$$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2$$

або

$$dG_1 = dG_2$$

(при тиску $p + dp$ і температурі $T + dT$).

Маючи на увазі те, що $dG = Vdp - SdT$, можемо записати:

$$V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT.$$

І тоді:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (3.3)$$

де ΔV і ΔS — зміни молярного об'єму й ентропії при ізотермічному фазовому перетворенні 1 моля речовини.

При ізотермічному оборотному фазовому переході зміна ентропії:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \quad (3.4)$$

де ΔH і T — теплота та температура фазового переходу відповідно.

Підставляючи значення ΔS у рівняння (3.3), одержуємо співвідношення:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}, \quad (3.5)$$

яке називається *рівнянням Клапейрона–Клаузіуса*.

Для практичного використання нескінченно малі зміни тиску й температури заміняють малими, але скінченними величинами, і тоді рівняння (3.5) запишеться так:

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (3.6)$$

або

$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}. \quad (3.7)$$

Використовуючи рівняння (3.6) і (3.7), можна визначити зміну тиску насиченої пари при незначній зміні температури або зміну температури фазового перетворення при зміні тиску. Також можна знайти теплоту та зміну об'єму при фазовому переході.

Необхідно підкреслити, що диференціальне рівняння (3.5) описує криві, що відповідають двофазним рівновагам, представленим у координатах p , T (рис. 3.2–3.6). Порівняння величин, що входять у праву частину виразу (3.5), дозволяє визначити знак похідної dp/dT , тобто нахил і взаємне розташування відповідних кривих $p = f(T)$.

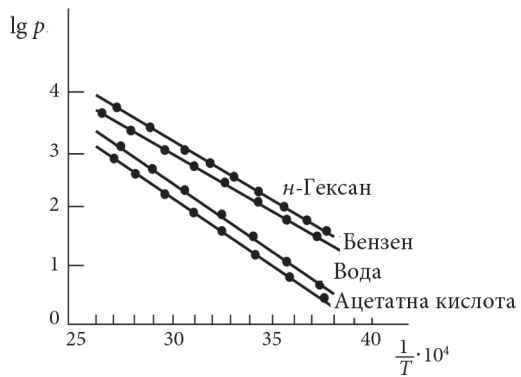


Рис. 3.2. Залежність тиску насиченої пари рідини від оберненої температури

Розглянемо практичне застосування рівняння Клапейрона–Клаузіуса до тих фазових переходів, що мають велике значення для хімічної й фармацевтичної технологій.

Плавлення. Теплота плавлення завжди додатня ($\Delta H_{пл} > 0$), об'єм рідкої фази V_p може бути більшим або меншим, ніж об'єм твердої фази V_T .

Якщо $\Delta V = V_p - V_T < 0$, то при підвищенні тиску температура плавлення зменшується $dT/dp < 0$, тобто крива плавлення $T = f(p)$ має від'ємний кутовий коефіцієнт (рис. 3.3, крива AC). Ця аномалія спостерігається у невеликій кількості речовин: води, вісмуту, деяких сортів чавуну й ін., у яких густина рідкої фази більша за густину твердої фази при температурі плавлення.

Якщо $V_p - V_T = \Delta V > 0$, то $dT/dp > 0$ і температура плавлення підвищується зі збільшенням тиску (рис. 3.4, крива AC).

Випаровування та сублімація. Теплота випаровування (сублімації) додатня, об'єм газу більше відповідного об'єму рідини (або

твердого тіла): $V_r > V_p$ або $V_r > V_r$, отже dT/dp і dp/dT також завжди додатні. Виходить, температура випаровування (сублімації) завжди підвищується зі зростанням тиску, та зі зростанням температури збільшується тиск насиченої пари над рідиною (або над твердою фазою) (рис. 3.3–3.5).

Рівняння (3.5) для процесів випаровування та сублімації можна спростити, якщо знехтувати об'ємом конденсованої фази ($V_2 \gg V_1$) та припустити, що насичена пара підпорядковується рівнянню Менделєєва–Клапейрона: $V_2 = RT/p$. Тоді:

$$\Delta H = \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT} \quad \text{або} \quad \Delta H = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}. \quad (3.8)$$

Розділимо змінні:

$$d \ln p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (3.9)$$

і візьмемо невизначений інтеграл, прийнявши, що для вузького інтервалу температур ΔH має постійне значення:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}. \quad (3.10)$$

Звідси випливає, що $\ln p$ є лінійною функцією від $1/T$ (рис. 3.2). Це дуже зручно для розрахунку тисків при різних температурах, а також теплот фазових переходів (випаровування або сублімації), визначити які експериментально в багатьох випадках важко.

Проінтегруємо рівняння (3.9) у межах від p_1 до p_2 і від T_1 до T_2 , вважаючи, що при зміні температур від T_1 до T_2 ΔH не змінюється:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.11)$$

За допомогою цього рівняння можна: 1) розрахувати теплоту випаровування або сублімації, якщо відомі тиски насиченої пари при двох температурах; 2) знаючи теплоту фазового переходу й тиск насиченої пари при одній температурі, визначити тиск насиченої пари при іншій температурі.



Визначте тиск пари води при 110 °С, якщо тиск пари води при 97 °С дорівнює 90919,9 Па, а при 103 °С — 112651,8 Па.

З формули (3.11) знаходимо теплоту випаровування води:

$$\Delta H_{\text{вип}} = \frac{R \ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1};$$

$$T_1 = 97 + 273 = 370 \text{ К}; \quad T_2 = 103 + 273 = 376 \text{ К}; \quad T_3 = 110 + 273 = 383 \text{ К}.$$

$$\Delta H_{\text{вип}} = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{112651,8}{90919,9}}{\frac{1}{370} - \frac{1}{376}} = \frac{1,7819}{4,3 \cdot 10^{-5}} = 0,41440 \cdot 10^5 = 41440 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Визначимо p_3 при T_3 , знаючи $\Delta H_{\text{вип}}$ та p_2 при T_2 :

$$\ln \frac{p_3}{p_2} = \frac{\Delta H_{\text{вип}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right)}{R}; \quad \ln p_3 = \frac{\Delta H_{\text{вип}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right)}{R} + \ln p_2;$$

$$\ln p_3 = \frac{41440 \left(\frac{1}{376} - \frac{1}{383} \right)}{8,314} + \ln 112651,8 = 0,2442 + 11,6320 = 11,8762;$$

$$p_3 = 143808 \text{ Па}.$$

3.2.2. ДІАГРАМИ СТАНУ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

В однокомпонентній системі окремі фази являють собою одну й ту ж речовину в різних агрегатних станах.

З'ясуємо за допомогою правила фаз Гіббса максимально можливе число фаз і ступенів свободи в рівноважній однокомпонентній системі ($K = 1$). Якщо число ступенів свободи $C = 0$, то $\Phi_{\text{max}} = 3$. Таким чином, індивідуальна речовина не може утворювати рівноважну систему, яка складалась би більше ніж із трьох фаз, причому жоден параметр стану системи не можна змінити, інакше порушиться стан рівноваги. При наявності однієї фази така система має два ступені свободи $C = 1 - 1 + 2 = 2$, тобто система біваріантна. В однокомпонентній системі число ступенів свободи не може бути більше двох, тому що із трьох можливих незалежних змінних (p , T та c) концентрація відсутня. Звідси виходить, що в однокомпонентній системі кожна фаза може бути описана своїм рівнянням стану, якщо задати два параметри (наприклад, p і T). Однак вид цього рівняння нам невідомий, і тому залежність між значеннями

змінних знаходять експериментально, вимірюючи температури й тиски. Отримані дані представляють у вигляді *діаграм стану* (або *фазових діаграм*), які є графічним виразом залежностей між значеннями змінних (p , T). Кожна точка на такій діаграмі відображає стан і умови існування певної системи й називається *фігуративною точкою*. На двовимірній (плоскій) діаграмі фази відповідає область, рівноважному співіснуванню двох фаз — лінія, рівновазі трьох фаз — точка.



Розглянемо діаграму стану води (рис. 3.3). На цій діаграмі є області (фазові поля) I, II, III, в яких може існувати тільки одна фаза. Кожна точка області I показує, при яких значеннях p і T у системі може бути тверда фаза — лід; області II — вода в рідкому стані; області III — пара. Усередині зазначених фазових полів можна довільно змінювати (але в певних межах) і тиск, і температуру. При цьому число фаз не зміниться. Для областей $C = 1 - 1 + 2 = 2$, тобто система буде двоваріантною.

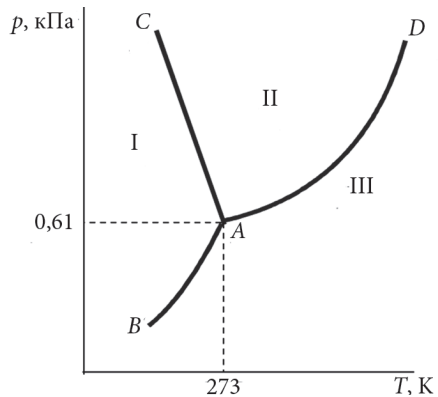


Рис. 3.3. Діаграма стану води при невеликих тисках:

I — лід; II — рідка вода; III — пара

Криві AC , AB , AD характеризують ті значення параметрів p і T , при яких у системі будуть знаходитись у рівновазі дві фази. Крива AD передає залежність тиску насиченої пари води від температури. Кожна точка цієї кривої відповідає двофазній системі і указує, при яких значеннях p і T можуть співіснувати рідка вода та її пара. Лінія AC характеризує залежність температури плавлення льоду від тиску, тобто виражає умови, при яких співіснують кристали льоду та рідка вода. Крива AB характеризує залежність тиску насиченої пари над льодом від температури. Будь-яка точка на лінії AB відповідає рівновазі між льодом і парою. У кожній точці на цих кривих система має один ступінь свободи, тобто довільно можна змінювати або температуру, або тиск, щоб не втратити жодної фази. Двофазна система моноваріантна. Криві AB , AC і AD перетинаються в точці A , яку називають *потрійною точкою*. При єдиній парі значень тиску й температури, яким відповідають координати потрійної точки, можуть одночасно співіснувати три фази — пара, лід і рідка вода. Такі системи називаються *нваріантними* (безваріантними або інваріантними). Відповідно до правила фаз Гіббса, якщо $\Phi = 3$, то $C = 0$. Тобто не можна змінити жодного параметра, не порушуючи фазової рівноваги.

3. Фазові рівноваги

Нахили кривих можна визначити за рівнянням Клапейрона–Клаузіуса (3.5).



При плавленні льоду (рис. 3.3, крива AC) витрачається теплота $\Delta H_{\text{пл}} = 6100 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $T_{\text{пл}} = 273 \text{ К}$, а $\Delta V = V_{\text{л}} - V_{\text{т}} = -1,68 \text{ см}^3 \times \text{моль}^{-1}$. Тоді $dp/dT = -6100 / (1,68 \cdot 10^{-6} \cdot 273) = -13,1 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}$.

Звідси зниження температури плавлення при збільшенні тиску на 1 Па дорівнюватиме $dT/dp = -7,6 \cdot 10^{-8} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$.



Розрахуємо зміну температури кипіння залежно від тиску за умов, близьких до температури кипіння: $T_{\text{кип}} = 373 \text{ К}$, $\Delta H_{\text{вип}} = 40\,600 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ і $\Delta V = V_{\text{н}} - V_{\text{л}} = 27\,682 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Отже, $dp/dT = 40\,600 / (27\,682 \cdot 10^{-6} \cdot 373) = 3,92 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}$, а $dT/dp = 2,55 \cdot 10^{-4} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$.

Тобто нахили кривих AC і AD протилежні за знаком. Від'ємний кутовий коефіцієнт кривої AC, як уже було зазначено вище, відображає аномальні властивості води, а саме збільшення об'єму при кристалізації. Внаслідок цього з підвищенням тиску лід буде плавитись при нижчій температурі.

Як правило, для більшості речовин крива плавлення має додатний кутовий коефіцієнт ($dT/dp > 0$), оскільки при плавленні об'єм збільшується, що й спостерігається, зокрема, для йоду.



За допомогою діаграми стану йоду (рис. 3.4) можна також пояснити особливості його поведінки при фазових переходах.

Нагрівання твердої речовини приводить до її плавлення, якщо тиск насиченої пари ($p_{\text{нас. пари}}$) більший за тиск, який відповідає потрійній точці (p_A) (рис. 3.5). При $p_{\text{нас. пари}} < p_A$ нагрівання твердої речовини приводить до переходу її з кристалічного стану безпосередньо у газоподібний стан. Це явище називається *сублімацією*, або *возгонкою*.

Температура, при якій відбувається такий фазовий перехід — температурою сублімації. Сублімація характерна для деяких речовин, зокрема для йоду, який широко використовують у фармації та медицині. Відомо, що при кімнатній температурі йод — тверда кристалічна речовина з різким запахом. При нагріванні під тиском 101 325 Па йод возгоняється, тобто не плавлячись перетворюється на пару, і, навпаки, при охолодженні пароподібний йод, минаючи рідкий стан, знову перетворюється на кристалічний. Пояснюється це тим, що потрійній точці на діаграмі стану йоду (рис. 3.4) відповідає більш високий

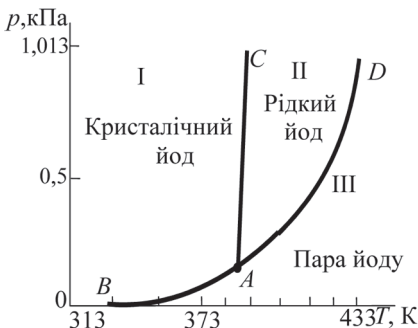


Рис. 3.4. Діаграма стану йоду

тиск (13 332 Па), ніж тиск насиченої пари над кристалами йоду в інтервалі температур від 273 К (41,3 Па) до температури плавлення $T_{\text{пл}} = 386,5$ К (12 065,7 Па). Описане явище знаходить практичне застосування при очищенні йоду від домішок.

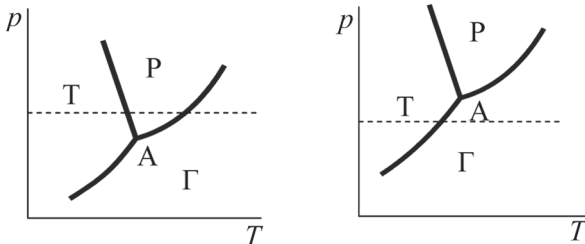


Рис. 3.5. Схеми діаграм стану однокомпонентних систем з різним положенням потрійних точок (пунктиром позначений тиск у системі)

Якщо речовина утворює декілька кристалічних фаз (кристалічних модифікацій), що мають однаковий хімічний склад, але розрізняються за фізичними властивостями, то таке явище називається *поліморфізмом*.



Сірка може утворювати чотири фази: дві кристалічні (ромбічну та моноклінну), рідку та пароподібну, умови співіснування яких відображає її діаграма стану (рис. 3.6). Чотири області $S_{\text{ромб}}$, $S_{\text{мон}}$, $S_{\text{р}}$ і $S_{\text{п}}$ відповідають стабільному існуванню кожної із чотирьох фаз. Крива AD виражає залежність тиску насиченої пари ромбічної сірки від температури, криві AC і CF — аналогічні залежності для моноклінної й рідкої

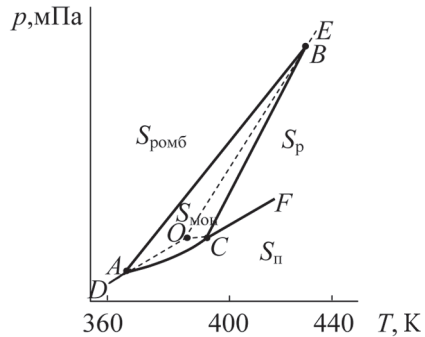


Рис. 3.6. Діаграма стану сірки

сірки. Лінія AB характеризує зміну температури поліморфного перетворення $S_{\text{ромб}} \rightleftharpoons S_{\text{мон}}$ зі зміною тиску; лінія BE — залежність температури плавлення $S_{\text{ромб}}$ від тиску; лінія BP — залежність температури плавлення $S_{\text{мон}}$ від тиску. Криві OA , OB , OC характеризують такі нестабільні системи:

- перегріта ромбічна сірка (крива OB);
- переохолоджена рідка сірка (крива OC);
- пара (крива OA), тиск якої вищий за тиск пари, що перебуває в рівновазі з моноклінною сіркою (крива AC).

На діаграмі є чотири потрійні точки, що відповідають безваріантній рівновазі трьох фаз:

3. Фазові рівноваги

A (368,5 K) — ромбічна сірка \rightleftharpoons моноклінна сірка \rightleftharpoons пара.

B (424 K) — ромбічна сірка \rightleftharpoons моноклінна сірка \rightleftharpoons рідка сірка.

C (393 K) — моноклінна сірка \rightleftharpoons рідка сірка \rightleftharpoons пара.

O (387,1 K) — перегріта ромбічна сірка \rightleftharpoons переохолоджена рідка сірка \rightleftharpoons пара.

Таким чином, у точці O три нестійкі фази утворюють метастабільну (малостійку) систему (метастабільна рівновага).

Рівновага чотирьох фаз системи $S_{\text{ромб}} \rightleftharpoons S_{\text{мон}} \rightleftharpoons S_p \rightleftharpoons S_{\text{п}}$ не може бути здійснена ні за яких умов. Правило фаз дає від'ємне число ступенів свободи: $C = 1 - 4 + 2 = -1$.



✓ Рівняння Клапейрона–Клаузіуса є загальним термодинамічним рівнянням, яке можна застосовувати до описання всіх фазових переходів індивідуальних (чистих) речовин.

✓ Однокомпонентні системи характеризуються лише двома змінними — температурою й тиском.

✓ При вивченні однокомпонентних систем зазвичай будують і аналізують діаграми стану $p = f(T)$.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Які величини можна розрахувати за допомогою рівняння Клапейрона–Клаузіуса?

2. Які експериментальні дані необхідні для графічного розрахунку теплоти випаровування діетилового етеру?

3. Які експериментальні дані необхідно мати для розрахунку теплоти сублімації йоду? Яке рівняння й у якій формі лежить в основі цих розрахунків?

4. Що являє собою діаграма стану? Які дані необхідні для її побудови? Які відомості можна одержати, аналізуючи її?

5. Яка точка на діаграмі стану речовини називається потрібною точкою? Чому дорівнює число ступенів свободи в цій точці?

6. Чому в однокомпонентній системі число ступенів свободи не може бути більше двох?

7. За допомогою діаграми стану води поясніть, яке максимальне число фаз може одночасно перебувати у рівновазі для однокомпонентної системи.

8. Чому крива плавлення на діаграмі стану води має від'ємний кутовий коефіцієнт?

9. Чим пояснити здатність йоду до сублимації?
10. Що таке поліморфізм?
11. Проаналізуйте діаграму стану сірки за допомогою правила фаз Гіббса.

3.3. ДВОКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ

3.3.1. ДІАГРАМА СТАНУ ДВОКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ. ЗАСТОСУВАННЯ ПРАВИЛА ФАЗ ГІББСА ДО ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Двокомпонентними, або бінарними, називають фізико-хімічні системи, до складу яких входять два компоненти. Це можуть бути як прості речовини, так і різні хімічні сполуки. Співвідношення між компонентами може в значній мірі впливати на властивості системи, тому для однозначного визначення її стану потрібно задати такі параметри, як тиск, температура й концентрація одного з компонентів системи. Рівняння стану двокомпонентної системи має вигляд: $f(p, T, c) = 0$.

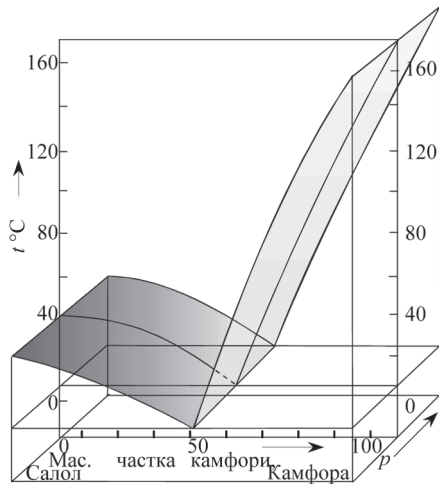


Рис. 3.7. Просторова діаграма стану системи салол–камфора

Це означає, що для побудови діаграми стану необхідна просторова система координат p, T, c (рис. 3.7). Однак будувати та користуватися просторовою діаграмою складно. Тому роблять таке спрощення. Розглядають перетини тривимірної діаграми площинами, що відповідають сталому тиску, сталій температурі або концентрації. Наприклад, конденсовані системи мають невеликий тиск насиченої пари. Крім того, зовнішній тиск істотно не впливає на їх властивості. Тому можна не враховувати одну (пароподібну) фазу і вплив одного із зовнішніх факторів (p). Тоді в рівнянні, яке виражає правило фаз, і ліва, і права частини зменшуються на одиницю:

$$C + \Phi = K + 1. \quad (3.12)$$

3.3.2. ПОНЯТТЯ ПРО ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ. ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ

В основі фізико-хімічного аналізу (Д.І. Менделєєв, М.С. Курнаков та ін.) лежить вивчення функціональної залежності між числовими значеннями фізичних властивостей хімічної рівноважної системи й факторами, які визначають її рівновагу. Для різних за природою систем досліджують різні фізичні властивості: теплові (теплоємність, теплопровідність), електричні (електричну провідність), оптичні (коефіцієнт заломлення), механічні (твердість) та ін. Необхідно відзначити, що розроблені методи, які дозволяють вивчати залежності більше ніж сорока різних властивостей системи від її складу.

При неперервній зміні тиску, температури або складу фаз властивість системи, наприклад, електрична провідність, питомий об'єм та ін., також змінюється неперервно. Якщо одна з фаз зникає або з'являється нова, то властивість системи змінюється стрибкоподібно. На підставі дослідних даних будують діаграми стану (фазові діаграми), які описують залежність досліджуваної властивості від складу системи. Аналіз цих діаграм дозволяє *без розділення системи на складові частини* судити про характер взаємодії між компонентами, виявити утворення хімічних сполук, їх склад, стійкість та ін. У цьому полягає основна відмінність фізико-хімічного аналізу від препаративного методу дослідження.

Розділ фізико-хімічного аналізу, який вивчає залежність температури кристалізації (плавлення) досліджуваної системи від складу, називається *термічним аналізом*. В основі термічного аналізу лежить побудова й аналіз *діаграм плавкості*, які виражають залежність температур кристалізації (плавлення) бінарних систем від їх складу. Об'єктами термічного аналізу є різні речовини: метали, солі, органічні сполуки, лікарські речовини та ін.

Для побудови діаграм плавкості використовують два основних способи реєстрації температурних змін, які відповідають фазовим переходам:

1) *побудова кривих охолодження* (або нагрівання), які виражають залежність температури суміші від часу охолодження (або нагрівання);

2) *візуальний метод*, при якому вимірюється температура появи (або зникнення) кристалів у прозорому розчині.

3.3.3. РІВНОВАГА КРИСТАЛИ–РІДКИЙ РОЗЧИН У ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ. ДІАГРАМИ ПЛАВКОСТІ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Системи з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому й взаємною нерозчинністю у твердому стані

Системи без утворення хімічних сполук

Діаграми плавкості цього типу найпоширеніші й характерні для бінарних систем неізоморфних речовин, що не утворюють хімічних сполук, наприклад, свинець–сурма, хлорид калію–хлорид літію, α -нафтол–нафталін, фенол–метиламін, камфора–бензойна кислота, аспірин–фенацетин тощо.

Фігуративні точки T_A й T_B на діаграмі плавкості (рис. 3.8) відповідають температурам плавлення (кристалізації) чистих компонентів А і В. Відповідно до закону Рауля при додаванні компонента В до А температура кристалізації А знижується (див. розд. 2). Аналогічно при додаванні А до В знижується температура кристалізації В. Лінії $T_A E$ і $T_B E$ називають лініями ліквідусу.

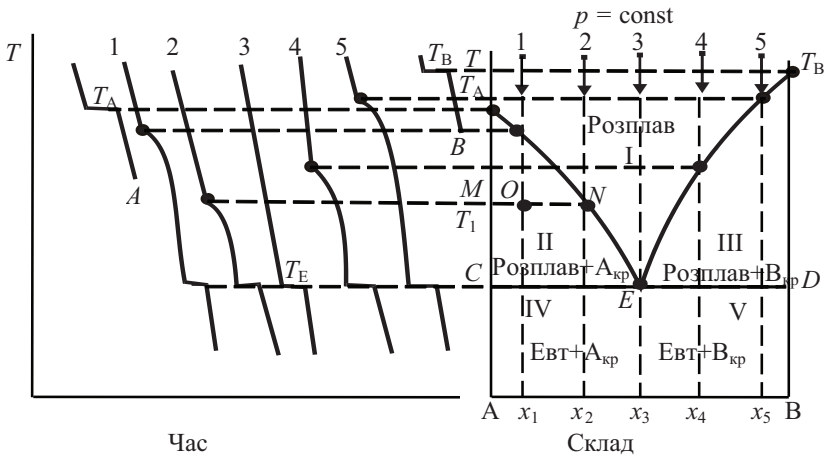


Рис. 3.8. Побудова діаграми плавкості з простою евтектикою за кривими охолодження

На відміну від чистих компонентів бінарні суміші кристалізуються (плавляться) не при постійній температурі, а в певному інтервалі температур, який залежить від складу системи. Найнижча температура, при якій закінчується кристалізація (або починається

3. Фазові рівноваги

плавлення) суміші будь-якого складу, називається *евтектичною температурою* T_E . Лінія CD , яка відповідає евтектичній температурі, нижче якої не може існувати рідка фаза, називається *лінією солідуса*.

Точку перетину ліній ліквідусу $T_{AЕ}$ та $T_{BЕ}$ з лінією солідуса CD називають евтектичною (точка E), а розплав, склад якого відповідає точці x_3 , — *евтектичним розплавом* (він насичений відносно обох компонентів). Суміш дрібних кристалів компонентів A і B , яка утворюється при охолодженні цього розплаву, називається *евтектичною*, або *евтектикою*. Складові частини евтектики добре видно під мікроскопом. Вони можуть бути відділені одна від одної механічним шляхом або за допомогою розчинників. На рис. 3.9 схематично зображена мікроструктура п'яти сплавів системи із простою евтектикою відповідно до їх положення на діаграмі стану (рис. 3.8). Для більшої наочності кристали компонента A у сплавах №1 і №2 зображені із чітко обкресленими гранями, а кристали B у сплавах №4 і №5 — з округленими гранями. Суміш дрібних кристаликів A і B у сплаві №3, що являє собою евтектику, зображена за допомогою коротких розкиданих штрихів.

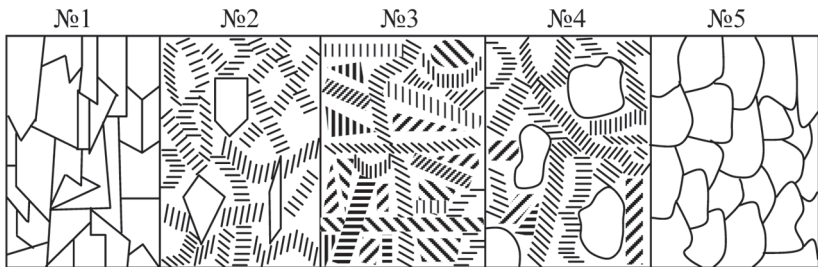


Рис. 3.9. Схематичне зображення мікроструктури сплавів системи з простою евтектикою

Як було відзначено вище, для систем, які складаються з розплавлених і твердих речовин, паровою фазою й параметром тиску можна зневажити. Відповідно до цього правило фаз Гіббса записується так: $C = K - \Phi + 1$.

Для точок на кривих плавлення число ступенів свободи дорівнює одиниці $C = 2 - 2 + 1 = 1$, тобто довільно й у невеликих межах можна змінювати лише одну змінну, щоб не порушити рівновагу в системі. Друга змінна при цьому змінюватиметься у функціональній залежності від першої.

У точці перетину кривих плавкості, тобто в евтектичній точці E у рівновазі перебувають три фази — дві тверді й розплав, тому $C = 2 - 3 + 1 = 0$.

В області I $C = 2 - 1 + 1 = 2$, отже, самочинно й у невеликих межах можна змінювати обидва параметри, не змінюючи числа й виду фаз, які перебувають у рівновазі, тому що зміна складу розплаву не розглядається як зміна виду цієї фази.

Область II відповідає умовам (T, c) , при яких співіснують твердий компонент А і розплав з А і В, а область III — розплав з А і В і твердий компонент В.

За діаграмою стану можна визначити не тільки число рівноважних фаз і їх склад, але й маси рівноважних фаз для будь-якої точки O (рис. 3.8) за допомогою *правила важеля*. Для цього проводять через точку O горизонтальну лінію MN , яка називається *конодою*, або *нодою*. За точками M і N визначають склади рівноважних фаз. Фігуративній точці O в області II відповідає система, що містить x_1 % компонента В. При температурі T_1 вона складається із двох рівноважних фаз: кристалів компонента А (точка M) і розплаву (точка N), що містить x_2 % компонента В. Загальний матеріальний баланс можна представити у вигляді рівняння $m_0 = m_1 + m_2$, де m_0 — маса всієї системи; m_1 і m_2 — маса кристалів і розплаву відповідно. Матеріальний баланс компонента В описується рівнянням:

$$m_0 \frac{x_1}{100} = m_2 \frac{x_2}{100}.$$

Підставляємо значення m_0 і одержуємо:

$$(m_1 + m_2) \frac{x_1}{100} = m_2 \cdot \frac{x_2}{100},$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_1} \quad \text{або} \quad \frac{m_1}{m_2} = \frac{ON}{OM}.$$

Таким чином, маси твердої й рідкої фаз обернено пропорційні довжинам відрізків OM і ON .

Розглянемо *перший спосіб побудови діаграм плавкості*. Речовини А і В, що утворюють дану систему, а також декілька сумішей цих речовин різного складу розплавляють. Потім кожний з отриманих розплавів охолоджують і вимірюють його температуру за допомогою точного термометра або термопарі через певні й невеликі проміжки часу. Отримані дані представляють графічно в координатах

температура–час. Запис кривих охолодження можна здійснити автоматично.

Якщо при охолодженні (нагріванні) у системі відбуваються фазові перетворення, то теплота, яка виділяється (поглинається) при цьому, змінює швидкість зниження (зростання) температури системи, що приводить до зміни кутового коефіцієнта кривої температура–час. Тому в проміжки часу, які відповідають температурам фазових перетворень, на кривих охолодження з'являються злами або горизонтальні ділянки.

Розглянемо процес охолодження сумішей різного складу. Криві охолодження A та B (рис. 3.8) належать до відповідних чистих компонентів, а криві 1, 2, 3, 4, 5 — до сумішей складу x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 , в яких зміст компонента B поступово збільшується. Криві охолодження A і B починаються похилими лініями і відповідають охолодженню розплавів чистих компонентів до температур їх кристалізації. Горизонтальні ділянки відображають процеси кристалізації компонентів A і B , тому що теплота кристалізації, яка виділяється, практично компенсує втрату тепла в навколишнє середовище. Потім ідуть похилі лінії, які характеризують швидкість охолодження затверділих чистих речовин. Крива 3 відображає процес охолодження евтектичної суміші (евтектичний склад x_3). Горизонтальна ділянка на цій кривій указує на значне виділення тепла при сталій температурі, що можна пояснити тільки повним затвердінням розплаву й перетворенням його у тверду евтектику такого ж складу. Злами на кривих 1 і 2 відповідають температурам кристалізації компонента A з розплавлених сумішей складу x_1 та x_2 , у яких вміст A більший, ніж в евтектиці. Повної зупинки температури не спостерігається, бо у міру кристалізації компонента A розплав збагачується компонентом B , що приводить до подальшого зниження температури кристалізації A і потребує для його виділення ще більшого охолодження розплаву. Другі (горизонтальні) зупинки температури на кривих 1 і 2 пояснюються тим, що в результаті кристалізації компонента A склад розплаву стає евтектичним, і він повністю кристалізується. Аналогічно пояснюється хід кривих 4 і 5. Але в розплавах складу x_4 і x_5 надлишковим (у порівнянні з його вмістом у евтектиці) є компонент B , і тому злами на кривих відповідають початку його кристалізації з відповідних розплавів. Горизонтальні відрізки на цих кривих, як і на кривих 1, 2, 3, відображають процес затвердіння евтектики.

За допомогою отриманих кривих охолодження будують діаграму плавкості з простою евтектикою, як показано на рис. 3.8.

(Температура на обох осях ординат повинна бути відкладена в однаковому масштабі).

Для побудови діаграм плавкості бінарних лікарських систем часто використовують *візуальний метод* визначення температур початку й кінця плавлення кількох сумішей різного складу. Тверді суміші з різним вмістом компонентів А і В (рис. 3.8) починають плавитися при одній і тій же температурі, яка відповідає евтектичній температурі. Температура кінця плавлення різна для досліджуваних сумішей, вона являє собою температуру, при якій плавиться надлишковий (у порівнянні з його вмістом у евтектиці) компонент. Через точки, які відповідають температурі початку плавлення всіх сумішей, проводять пряму лінію, паралельну осі абсцис, і одержують лінію солідуса. Точки кінця плавлення всіх сумішей, з'єднані плавними кривими, утворюють дві гілки лінії ліквідусу. Точка перетину цих кривих (евтектична точка) відповідає складу евтектичної суміші.

Перевагою візуального методу є його простота й швидкість виконання, недоліком — можливість суб'єктивних помилок, непридатність для дослідження забарвлених об'єктів.

Системи з утворенням хімічних сполук

Два компоненти, які є неізоморфними речовинами, можуть вступати в хімічну взаємодію з утворенням хімічної сполуки $A_m B_n$: $mA + nB \rightarrow A_m B_n$.

Якщо сполука при плавленні не розкладається (конгруентне плавлення), на діаграмі утворюється гострий максимум (рис. 3.10), якщо розкладається — розмитий максимум.

Діаграму з хімічною сполукою (рис. 3.10) можна представити як дві діаграми стану з простою евтектикою. Вона має дві евтектичні точки E_1 і E_2 , що відповідають евтектикам, які сполука $A_m B_n$ утворює із компонентами А і В.

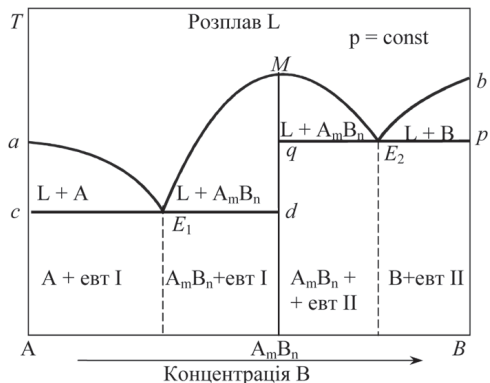


Рис. 3.10. Діаграма плавкості системи, компоненти якої утворюють стійку хімічну сполуку

3. Фазові рівноваги

Принцип побудови цієї діаграми такий же, як і діаграми з простою евтектикою. Ліва частина діаграми утворена речовиною А і хімічною сполукою $A_m B_n$, а права — речовиною В та хімічною сполукою $A_m B_n$. Сукупність кривих $a_1 E_1 M E_2 b$ називається лінією ліквідусу, а сукупність прямих cd та qp — лінією солідусу. Максимум на кривій ліквідусу відповідає хімічній сполуці $A_m B_n$, тому що найвищу температуру плавлення мають чисті речовини, а додавання другого компонента знижує температуру плавлення. Отже, праворуч і ліворуч від точки максимуму крива плавкості знижується. Склад хімічної сполуки відповідає абсцисі точки M , яка називається *сингулярною точкою*.



Якщо у системі утворюється кілька хімічних сполук, то на діаграмі плавкості з'являється декілька максимумів (рис. 3.11). Як видно з рис. 3.11, на діаграмі стану системи саліцилова кислота–сечовина крива ліквідусу має два максимуми, які відповідають двом конгруентним сполукам:

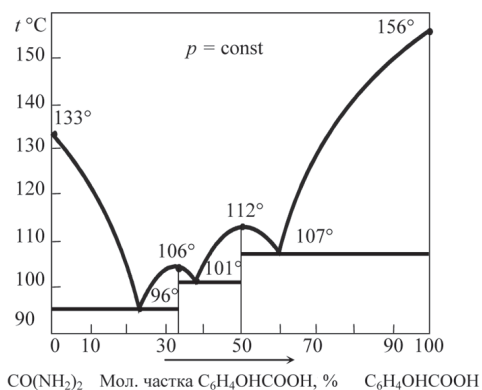
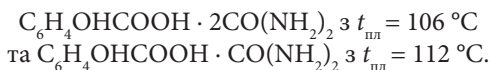
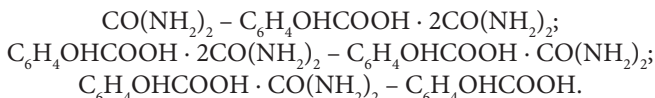


Рис. 3.11. Діаграма стану системи сечовина–саліцилова кислота

Перший максимум при $106^\circ C$, що відповідає 66,67 мол. % сечовини й 33,33 мол. % саліцилової кислоти, указує на утворення сполуки зі співвідношенням компонентів 2:1. Другий максимум при $112^\circ C$ відповідає 50 мол. % сечовини й 50 мол. % саліцилової кислоти, тобто вказує на утворення сполуки зі співвідношенням компонентів 1:1.

Система саліцилова кислота–сечовина має три евтектичні точки. Перша евтектична точка при $96^\circ C$ відповідає 77 мол. % сечовини, друга точка при $101^\circ C$ — 62,5 мол. % сечовини й третя — при $107^\circ C$ — 40 мол. % сечовини.

Таким чином, наведену діаграму можна представити як сполучення діаграм з евтектикою для трьох систем:



Системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому й твердому станах (ізоморфні суміші)

Тверді розчини являють собою однофазні системи, які перебувають у твердому стані. Вони утворюються, якщо речовини ізоморфні. Багато породоутворюючих матеріалів (польові шпати, слюда тощо), а також сплави є твердими розчинами. За допомогою рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що тверді розчини можуть бути двох типів: заміщення й проникнення. Схема

утворення таких розчинів наведено на рис. 3.12, а діаграма плавкості — на рис. 3.13. Такий простий вид діаграма плавкості має для бінарних систем, складених з речовин, що утворюють безперервні ряди твердих розчинів. Температури плавлення та кристалізації збігаються тільки для індивідуальних речовин, у наведеному прикладі — для чистих металів. Температури плавлення твердого розчину і кристалізації рідкого розчину (розплаву) однакових складів відрізняються. При одній і тій же температурі розплав завжди збагачений легкоплавким компонентом у порівнянні з твердим розчином.

Крива ABC характеризує залежність температури кристалізації від складу розплаву, а крива ADC — залежність температури плавлення від складу твердого розчину. Крива ABC — лінія ліквідусу, вище якої розташована область розплаву. Крива ADC — лінія солідуса, нижче якої знаходиться область твердого розчину.

Крива ABC характеризує залежність температури кристалізації від складу розплаву, а крива ADC — залежність температури плавлення від складу твердого розчину. Крива ABC — лінія ліквідусу, вище якої розташована область розплаву. Крива ADC — лінія солідуса, нижче якої знаходиться область твердого розчину.

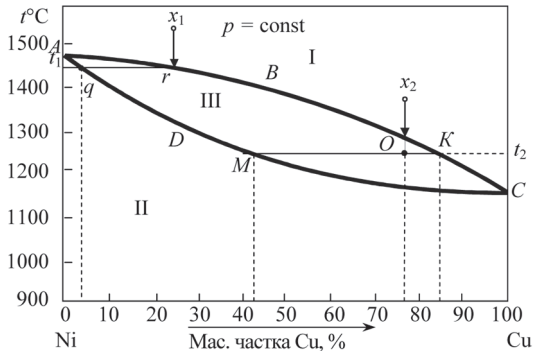


Рис. 3.13. Діаграма стану системи нікель-мідь

В областях I і II системи однофазні, тому мають два ступені свободи: $C = 2 - 1 + 1 = 2$. Область III, яка знаходиться між кривими

Рис. 3.12. Схема утворення твердих розчинів:
а — заміщення;
б — проникнення

ABC і ADC , відповідає співіснуванню двох фаз. Наприклад, розглянемо процес охолодження розплаву, склад якого відповідає точці x_1 . При t_1 у точці r почнеться кристалізація твердого розчину, склад якого буде відповідати точці q , що лежить на кривій солідуса ADC при тій же температурі. Якщо охолодити розплав, склад якого відповідає точці x_2 , до t_2 , то він розпадеться на дві рівноважні фази: твердий розчин, склад якого відповідає точці M , та розплав із складом, що відповідає точці K .

Співвідношення між масами співіснуючих у рівновазі твердої та рідкої фаз при даній температурі можна визначити за правилом важеля:

$$\frac{m_{\text{тв.ф}}}{m_{\text{р}}} = \frac{OK}{OM}.$$

Практичне застосування фазових діаграм

Розглянемо деякі аспекти використання діаграм плавкості бінарних систем.

Визначення складу бінарних сумішей твердих лікарських речовин. Діаграму плавкості, побудовану одним з методів, використовують для визначення складу контрольної суміші (рис. 3.14). Визначають температуру кінця плавлення зазначеної суміші, відкладають її значення на осі ординат і проводять через цю точку пряму, паралельну осі абсцис. Якщо ізотерма t_1 перетне тільки одну гілку кривої плавкості, то перпендикуляр, опущений із точки перетину на вісь абсцис, дає шуканий склад контрольної суміші x_1 . Якщо ізотерма t_2 перетинає обидві гілки діаграми, то для визначення істинного складу контрольної суміші (x_2 або x_2') необхідно порівняти температури кінця плавлення цієї суміші й суміші з додавкою одного з чистих компонентів. Наприклад, у тому випадку, коли додавання компонента А приводить до підвищення температури кінця плавлення контрольної суміші ($t_3 > t_2$), істинний склад

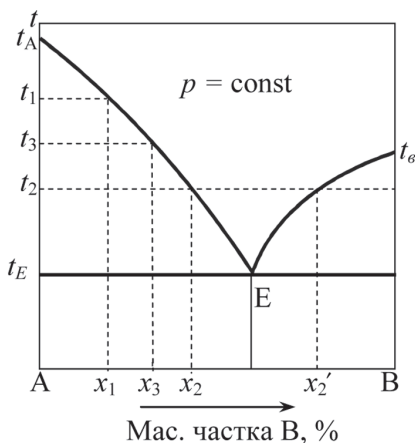


Рис. 3.14. Визначення складу контрольної суміші

її визначиться точкою перетину прямої, паралельної осі абсцис, з лівою гілкою лінії ліквідусу, тобто буде дорівнювати x_2 (рис. 3.14).

Використання діаграм плавкості для вирішення питання про сумісність компонентів у твердих лікарських формах. Досить часто при виготовленні екстемпоральної рецептури зустрічаються випадки, коли суміш твердих інгредієнтів розпливається в густу в'язку масу, або ж, плавлячись, перетворюється на рідину. Утворення евтектичних сумішей при виготовленні порошків є причиною зниження терапевтичної активності лікарських форм і розглядається як фізична несумісність лікарських речовин. Для того, щоб визначити агрегатний стан порошкових сумішей необхідного складу, будують і аналізують діаграми плавкості для відповідних бінарних систем. На рис. 3.15 як приклад представлена діаграма плавкості системи салол-камфора.

Із цієї діаграми видно, що суміш, склад якої відповідає евтектичній точці (47 % салолу, 53 % камфори), має найнижчу температуру плавлення 6 °С. При кімнатній температурі (20 ± 2 °С) суміші, які містять від ~35 % до ~55 % камфори, будуть перебувати у рідкому стані. Тому в рецепті подібні суміші не можуть бути прописані хворому як порошкова композиція. Якщо це необхідно, то при виготовленні таких лікарських форм мають бути вжиті відповідні застережливі заходи.

Однак у деяких випадках утворення евтектичних сумішей є бажаним, наприклад, при виготовленні рідких лікарських форм для застосування у стоматологічній практиці:

Rp: Saloli
Mentoli
Thimoli \overline{aa} 2,0
Phenoli 1,0
 M.D.S. Зубні краплі.

Раціональний метод підбору складу супозиторіїв. Особливістю технології виготовлення супозиторіїв (медичних свічок)

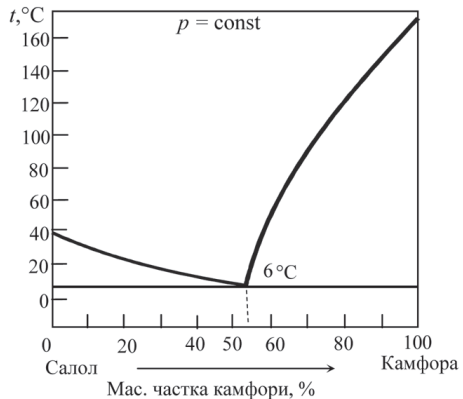


Рис. 3.15. Діаграма плавкості системи салол-камфора

3. Фазові рівноваги

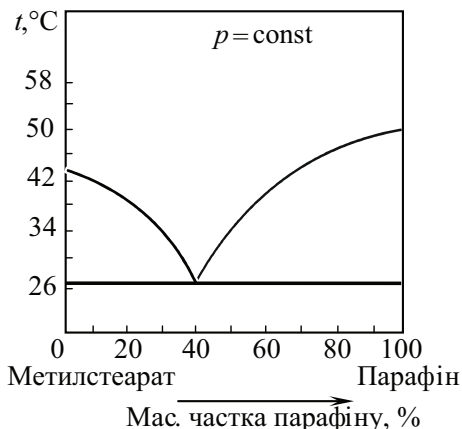


Рис. 3.16. Діаграма плавкості системи метилстеарат-парафін

М.Х. Глузманом і Б.І. Дашевською була досліджена низка бінарних систем з різними компонентами. На рис. 3.16 зображена одна з побудованих ними діаграм плавкості. Аналіз цієї діаграми дозволяє вибрати склад суміші, придатний для приготування свічок (60 % парафіну та 40 % метилстеарату).

Застосування фазових діаграм водно-сольових систем. Вище були розглянуті основні схеми кристалізації речовин з рідкого розплаву, у якому вони взаємно розчинні одна в одній, і відповідні їм діаграми плавкості. Якщо вивчати охолодження розчинів будь-якої солі, наприклад AgNO_3 , у воді, то можна побудувати *діаграму розчинності*, яка буде мати вигляд, аналогічний евтектичній діаграмі (рис. 3.17). Діаграми розчинності є окремим випадком діаграм плавкості. Вони характеризують залежність розчинності твердих речовин у рідинах від температури.

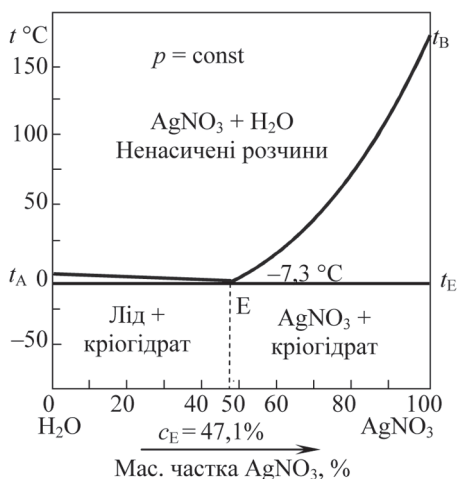


Рис. 3.17. Діаграма стану системи $\text{AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

є необхідність підбору такої суміші жирових речовин, щоб свічки плавилися при 35–37 °С (температура тіла людини) і не розм'якшувалися при температурі нижчій за 32 °С. З цією метою будують діаграми плавкості для бінарних сумішей з різних речовин, що використовуються у технології лікарських форм, і обирають ту, яка найкраще задовольняє поставленим вимогам.

Лінія $t_A E$ є лінією початку кристалізації чистого льоду, а лінія $t_B E$ — лінією

граничної розчинності солі у воді. Коли фігуративна точка розчину досягає лінії $t_B E$, у розчині з'являються перші кристали солі. При подальшому зниженні температури розчинність солі продовжує зменшуватися й надлишок солі переходить у тверду фазу. При температурі t_E рідка фаза перетворюється на дрібнокристалічну суміш солі й льоду складу c_E . Ця суміш — евтектика, що, як видно з діаграми, кристалізується при температурі нижче нуля ($t_E < t_A$; $t_E = -7,3$ °C; $t_A = 0$ °C). Іноді таку евтектичну суміш води та солі називають *кріогідратом*, E — *кріогідратною точкою*, а температуру, що їй відповідає, — *кріогідратною температурою*.

Водні розчини багатьох солей при затвердінні утворюють евтектичні суміші. Слід зазначити, що різні солі дають різні кріогідратні температури, як це видно з табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Постійні кріогідратів

Сіль	Кріогідратна температура, °C	Масовий вміст солі в кріогідраті
Na_2SO_4	-1,2 (12 H_2O)	3,85
KNO_3	-2,9	10,9
KCl	-11,1	19,8
NH_4Cl	-16,0	19,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-19,05	38,4
NaCl	-21,2	22,4
CaCl_2	-55 (6 H_2O)	29,9

Солі з досить низькими кріогідратними точками використовують у технології для виготовлення *холодоагентів* — рідин з великою теплоємністю та низькою температурою замерзання. Так, зокрема, водний розчин з масовою часткою NaCl , яка дорівнює 22,4 %, замерзає при $-21,2$ °C і широко застосовується як охолоджуюча суміш.

3.3.4. РІВНОВАГА ПАРА–РІДКИЙ РОЗЧИН У ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ З НЕОБМЕЖЕНОЮ ВЗАЄМНОЮ РОЗЧИННІСТЮ РІДИН

Криві Коновалова. Закони Коновалова

Д.П. Коновалов досліджував склад насиченої пари бінарних систем та будував діаграми стану, які одержали надалі назву *кривих Коновалова* двох типів: 1) тиск насиченої пари як функція складу розчину й пари; 2) температура кипіння як функція складу розчину й пари.

На рис. 3.18 представлені криві Коновалова для ідеальних систем. На фазовій діаграмі p -склад (рис. 3.18, *a*) верхня крива відображає залежність тиску насиченої пари від складу розчину, а нижня крива — залежність тиску насиченої пари від складу пари. Ці криві розділяють діаграму на три фазових поля. Верхнє дає значення x і p , при яких існує одна фаза — розчин, нижнє — пара. Поле, що знаходиться між двома кривими, відповідає двофазній системі. Такі системи, як відомо, при $T = \text{const}$ мають два ступені свободи, тобто біваріантні.

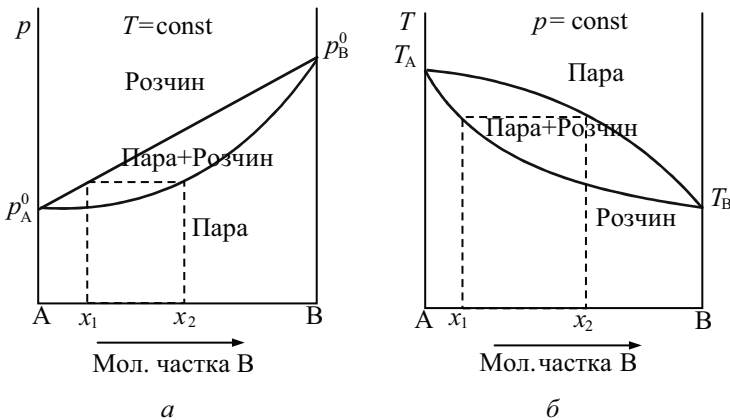


Рис. 3.18. Залежності тиску насиченої пари (*a*) та температури кипіння (*б*) від складу рідкої та пароподібної фаз для ідеальних розчинів

На рис. 3.18, *б* зображені криві залежності температури кипіння від складу розчину (нижня крива) і пари (верхня крива) (*діаграма кипіння*). Зі збільшенням тиску насиченої пари над розчином температура кипіння його зменшується. Тому криві $T_{\text{кип}}$ -склад розташовані дзеркально відносно кривих p -склад.

Як відзначалося вище, для ідеальних розчинів (див. розд. 2) залежність загального тиску насиченої пари від складу розчину лінійна при $T = \text{const}$ (рис. 3.18, а, верхня пряма) відповідно до рівняння $p = p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) \cdot x_B$, оскільки P_A^0 й P_B^0 залежать тільки від температури. При $p = \text{const}$ залежність температури кипіння від складу розчину (лінія розчину) для ідеальних розчинів викривляється (рис. 3.18, б, нижня крива), тому що при зміні температури P_A^0 й P_B^0 змінюються по-різному. Нижня крива називається кривою кипіння розчину, а верхня — кривою конденсації пари.

Для неідеальних систем з невеликими відхиленнями від закону Рауля (без екстремальних точок на кривій тиску пари) криві Коновалова представлені на рис. 3.19.

При значних додатніх або від'ємних відхиленнях від закону Рауля криві Коновалова мають вигляд, зображений на рис. 3.20.

Д.П. Коновалов у своїх роботах узагальнив експериментальні дані для багатьох бінарних систем і на підставі аналізу їх діаграм стану, аналогічних наведеним вище, сформулював два закони.

Перший закон:

Насичена пара в порівнянні з рівноважним розчином збагачена тим компонентом, додавання якого до розчину збільшує тиск насиченої пари над розчином або зменшує температуру його кипіння.

Дійсно, характерною рисою рівноваги між розчином, який складається з легких компонентів, і його насиченою парою є різний склад рівноважних фаз. Як видно з рис. 3.19, а, б у рівновазі з розчином складу x_1 перебуває пара складу x_2 , збагачена в порівнянні з розчином компонентом В. При додаванні до розчину компонента В тиск насиченої пари над розчином підвищується (рис. 3.19, а). Розчину складу x_1 відповідає пара складу x_2 , збагачена компонентом В, додавання якого до розчину зменшує температуру його кипіння (рис. 3.19, б).

Необхідно відзначити, що в ідеальних системах і в системах з невеликими відхиленнями від закону Рауля (без екстремумів) пара завжди збагачена в порівнянні з розчином більш легким компонентом. Як видно з рис. 3.18 і 3.19, пара збагачена компонентом В, що має більший тиск насиченої пари та відповідно меншу температуру кипіння.

У системах з екстремумами пара може бути збагачена як більш, так і менш легким компонентом. На рис. 3.20, а ліворуч від точки екстремуму пара (склад x_2) збагачена у порівнянні з розчином (склад x_1) більш легким компонентом В, а праворуч — навпаки, у парі (склад x_3) міститься більше менш легкого компонента А, ніж у розчині (склад x_4).

3. Фазові рівноваги

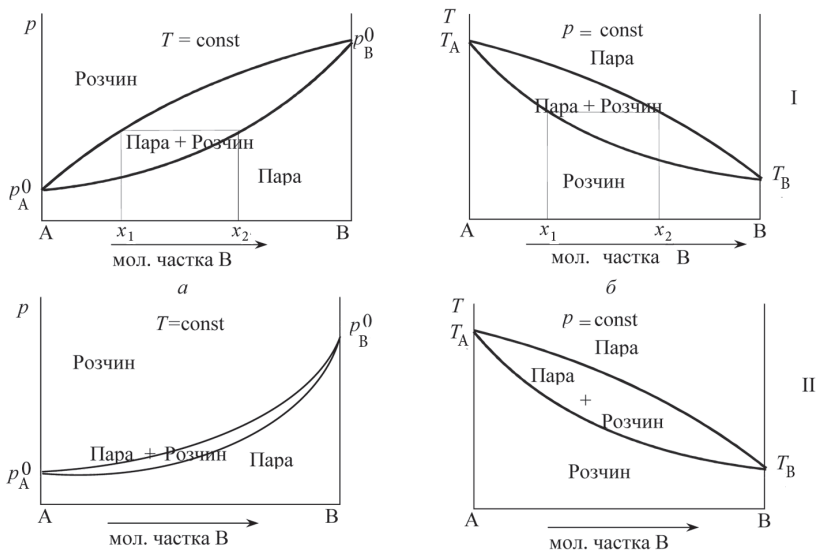


Рис. 3.19. Залежності тиску насиченої пари (а) і температури кипіння (б) від складу рідкої та пароподібної фаз для реальних розчинів з невеликими додатними (I) та від'ємними (II) відхиленнями від ідеальності

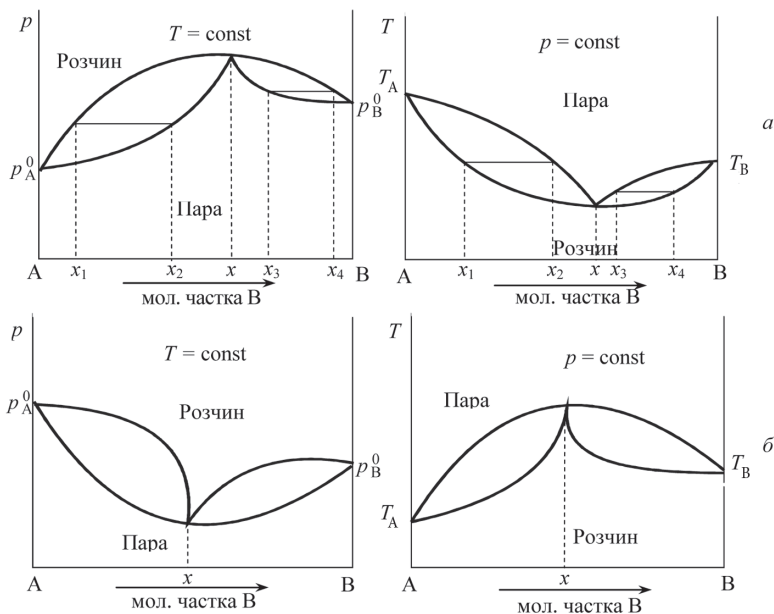


Рис. 3.20. Залежності тиск пари–склад і температура кипіння–склад для бінарних систем зі значними додатними (а) та від'ємними (б) відхиленнями від закону Рауля

Другий закон:

У точках максимуму або мінімуму на кривих загального тиску й температури кипіння склад пари та рівноважного з ним розчину однаковий.

Суть другого закону Коновалова стає зрозумілою з тих же рисунків (див. рис. 3.20). Обидві криві, які виражають зміну тиску (або температури кипіння) від складу розчину та рівноважної з ним пари, у точках максимуму і мінімуму перетинаються. Отже, склад пари та розчину в цих точках однаковий.

Розчини, які мають екстремуми тиску та температури, називаються *азеотропними (нероздільнокип'ячими)*.

Азеотропи утворюють такі системи:

- з максимумом температури кипіння й мінімумом тиску: хлороформ–ацетон, вода–форміатна кислота, вода–гідрогену хлорид;
- з мінімумом температури кипіння й максимумом тиску: вода–етанол, ацетон–метанол, бензен–ацетатна кислота та ін.

Фізико-хімічні основи фракційної перегонки для систем з необмеженою взаємною розчинністю рідин

За допомогою кривих Коновалова можна теоретично обґрунтувати процес *фракційної перегонки*, або дистиляції рідких сумішей. Цей процес застосовується для розділення розчинів, які складаються із двох або декількох взаємно розчинних рідин, на чисті компоненти. Фракційна перегонка заснована на розходженні у складі рівноважних розчину й пари й складається з декількох операцій: 1) нагрівання вихідної рідкої суміші до кипіння для одержання певної кількості пари; 2) конденсація отриманої пари; 3) випаровування конденсату для одержання пари нового складу.

Скористаємося діаграмою кипіння та розглянемо всі стадії дистиляції бінарної рідкої суміші (рис. 3.21). Припустимо, що початковий склад розчину визначається точкою x . Узятий розчин нагрівається до температури кипіння T_1 . Пара, що утворилася, повністю конденсується.

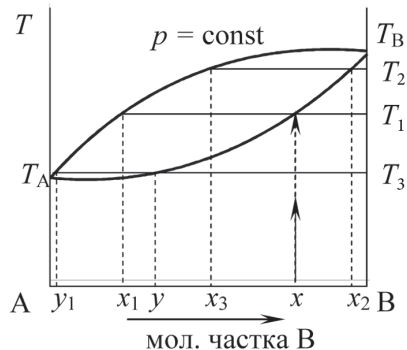


Рис. 3.21. Пояснення ходу фракційної перегонки

3. Фазові рівноваги

Як видно з рис. 3.21, перші краплі отриманої рідини мають склад x_1 . Щоб відігнати можливо більшу кількість рідини, збагаченої в порівнянні з вихідною легкокиплячим компонентом А, продовжують кип'ятити розчин, у якому поступово зростає вміст речовини В доти, поки температура кипіння не стане, наприклад, T_2 , а склад — x_2 . Останні краплі відігнаної рідини будуть мати склад x_3 . Середній склад всієї відігнаної рідини (перший конденсат) буде приблизно середнім між складом перших і останніх крапель, тобто x_1 і x_3 .

У результаті першої перегонки утворюється рідина, яка містить більш легкого компонента А більше, ніж у вихідному розчині. Щоб продовжити процес дистиляції, перегонці піддають перший конденсат. Весь хід міркувань повторюється. Розчин складу у закипає при температурі T_3 , і перші краплі другого конденсату мають склад y_1 . Провівши таку послідовну перегонку декілька разів, в останньому конденсаті можна одержати чистий компонент А. Для одержання компонента В кип'ятять розчин з найбільшим вмістом цієї речовини у порівнянні з іншими проміжними розчинами, отриманими в цьому процесі. У наведеному прикладі такий розчин має склад — x_2 . Коли температура кипіння перестане змінюватися, у залишку буде чистий компонент В.



Проведемо аналіз діаграми кипіння системи $\text{CCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (рис. 3.22). Розглянемо процес нагрівання системи, у якій мольна частка CCl_4 дорівнює 50 %.

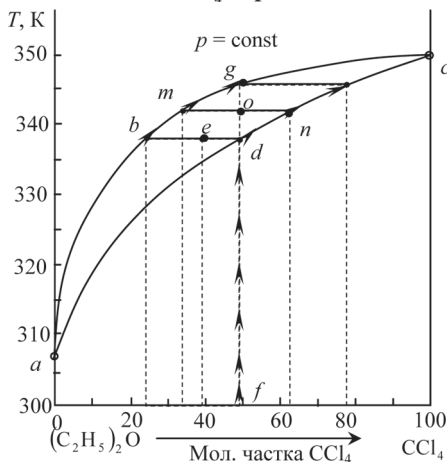


Рис. 3.22. Діаграма кипіння системи $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\text{--CCl}_4$

Вище кривої залежності складу насиченої пари від температури abc усі системи перебувають у стані пари (рис. 3.22). Системи гомогенні, однофазні, біваріантні ($C = 2 - 1 + 1 = 2$).

Нижче кривої залежності складу рідини, яка кипить, від температури adc усі системи перебувають у рідкому стані. Системи гомогенні, однофазні, біваріантні ($C = 2 - 1 + 1 = 2$).

Область між кривими abc і adc відповідає гетерогенним системам, які містять дві фази: рідину та пару. Для визначення

складів рівноважних фаз через точку заданого стану необхідно провести ізотерму — коноду (фази, які перебувають у рівновазі, повинні мати однакові температури). За координатами точки перетину коноди з кривою adc визначають склад рідкої фази, а за координатами точки перетину ізотерми із кривою abc — склад насиченої пари. Так система з мольною часткою CCl_4 , яка дорівнює 40 %, при 338 К — гетерогенна (точка e). Вона містить дві рівноважні фази. Одна фаза — рідина, що кипить, з мольною часткою 50 % CCl_4 (точка d), друга — насичена пара з мольною часткою 24 % CCl_4 (точка b).

Якщо рідку систему з мольною часткою 50 % CCl_4 (точка f) нагріти до 338 К, то почнеться кипіння системи. З рідкої фази в пару переважно буде переходити як більш леткий компонент діетиловий етер (відповідно до першого закону Коновалова). Рідка фаза збіднюватиметься (C_2H_5)₂O; її склад змінюватиметься, як це показано стрілками на рис. 3.22. Разом зі зміною складу рідини, що кипить, змінюватиметься також і склад пари, яка перебуває в рівновазі з нею. Зміна складу рідини й пари та температури фазової рівноваги буде відбуватися доти, поки склад пари не стане рівним складу вихідної рідини f . Зміну складу пари відмічено стрілками на кривій abc , а складу рідини — на кривій adc відповідно. При 342 К у рівновазі будуть знаходитися пара й рідина. Мольні частки рідкої фази 61 % CCl_4 (точка n) і пари 35 % CCl_4 (точка m). При 345,4 К у складі пари буде 50 % CCl_4 ; вся рідка фаза перетвориться на пару. Мольна частка останньої краплі рідини 76 % CCl_4 . Система стане гомогенною. При подальшому нагріванні склад пари змінюватиметься не буде.

У виробничих умовах фракційну перегонку незручно здійснювати у декілька стадій. Тому рідкі суміші зазвичай розділяють шляхом безперервної фракційної перегонки, яку називають *ректифікацією*. Цей процес здійснюється в *ректифікаційних колонах*, у яких випаровування рідини і конденсація пари проходять одночасно без виділення окремих фракцій. На рис. 3.23 представлена схема частини тарілчастої RECTИФІКАЦІЙНОЇ КОЛОНИ, у якій кожену тарілку можна розглядати як самостійний перегінний апарат. Пара проходить крізь тонкі шари конденсату, що збирається на поперечних

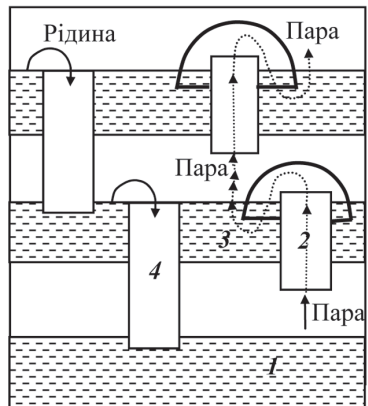


Рис. 3.23. Схема частини ректифікаційної колони: 1 — перегінний куб; 2 — трубка для пари; 3 — тарілка; 4 — трубка для стікання рідини

перегородках (тарілках). Гаряча пара, проходячи крізь шар рідини на такій тарілці, трохи охолоджується та при цьому переважно конденсується висококиплячий компонент. Теплота конденсації, яка виділяється, витрачається на випаровування легкокиплячого компонента. У результаті пара, яка виходить із тарілки, збагачується легкокиплячим компонентом. При послідовному проходженні через ряд таких тарілок пара, яка виходить з колони, майже повністю звільняється від висококиплячого компонента. Рідина, збагачена цим компонентом, зливається з вищої тарілки на більш низьку і, зрештою, надходить у перегінний куб. При достатній кількості тарілок досягається майже повне розділення суміші: пара, яка виходить з колони, являє собою практично чистий легколеткий компонент, а рідина, що залишилася, — менш леткий компонент.

Якщо дві рідини утворюють азеотропну суміш, то незалежно від складу вихідного розчину її не можна розділити на два чистих компоненти методом перегонки, тому що склад таких сумішей при перегонці не змінюється, вони киплять при постійній температурі. У таких системах суміш будь-якого складу, крім азеотропної, методом фракційної перегонки можна розділити на один із чистих компонентів і азеотропну суміш. У випадку азеотропу з мінімумом температури кипіння в перегінному кубі залишиться той компонент, якого у вихідній суміші більше, ніж в азеотропі, а конденсатом буде азеотропний розчин. У випадку азеотропу з максимумом температури кипіння при ректифікації неподільнокиплячий розчин залишиться в кубі, а надлишковий компонент утворить конденсат.

Для розділення азеотропних сумішей застосовуються спеціальні методи, засновані на зміні температури і тиску або використанні третього компонента.

Азеотропна суміш може бути розділена на компоненти, якщо до неї додати речовину, яка вступає у хімічну взаємодію з одним із компонентів. Такий спосіб можна застосовувати для розділення азеотропних сумішей, до складу яких входить вода, додаючи водовіднімаючі реагенти (CaCl_2 , Na тощо).

Іншим способом розділення азеотропної суміші є додавання третього компонента, що приводить до утворення потрійної азеотропної суміші.



Абсолютний етанол можна одержати перегонкою азеотропної водно-спиртової суміші з добавкою бензену. При додаванні бензену утворюється потрійна суміш, яка має більш глибокий мінімум

температури кипіння і містить в азеотропній точці більше води, ніж азеотроп етанол–вода. З ректифікаційної колони в цьому випадку виходять дистилат — потрійна азеотропна суміш і кубовий залишок — етиловий спирт.

Для розділення азеотропів застосовують також послідовну ректифікацію на двох колонах з різним тиском.

Ректифікація широко використовується в хімічній і фармацевтичній промисловостях для одержання етанолу, ацетону, при очищенні ацетоацетатного естеру, розгонці малонових естерів (одержання барбітуратів), розділенні суміші амінів (одержання лідолу) та ін.

Все більшого практичного значення набуває *перегонка під вакуумом*, яка знаходить використання для розділення та очищення термічно нестійких речовин, особливо речовин з близькими температурами кипіння при звичайному тиску. Вакуумною перегонкою, наприклад, очищають від домішок естери саліцилової кислоти (метилсаліцилат, фенілсаліцилат).

Перегонка при дуже низьких тисках називається *молекулярною перегонкою* та застосовується для розділення речовин, близьких за будовою, наприклад, гормонів, гліцеридів, вітамінів.

3.3.5. РІВНОВАГА ПАРА–РІДКИЙ РОЗЧИН У БІНАРНИХ СИСТЕМАХ ІЗ ВЗАЄМНО НЕРОЗЧИННИМИ РІДИНАМИ. ПЕРЕГОНКА З ВОДЯНОЮ ПАРОЮ

Якщо рідини, які утворюють бінарну систему, *практично* нерозчинні одна в одній (теоретично всі речовини можуть розчинятися одна в одній, хоча б у незначній мірі), то загальний тиск насиченої пари такої системи буде дорівнювати сумі парціальних тисків компонентів у вільному стані:

$$p = p_A^0 + p_B^0. \quad (3.13)$$

Таким чином, при нагріванні загальний тиск пари над системою досягає значення зовнішнього тиску раніше, ніж це можливо для пари чистих речовин. Отже, температура кипіння такої системи буде нижча, ніж температури кипіння кожної з рідин, і не буде залежати від складу системи. При випаровуванні гетерогенної суміші температура кипіння не змінюватиметься доти, поки повністю не випарується один з компонентів. У цей момент температура кипіння різко змінюється до температури кипіння компонента, що залишився. Склад насиченої пари не залежить від

3. Фазові рівноваги

співвідношення компонентів у суміші. Його можна розрахувати, допускаючи, що компоненти пари ідеальні та підпорядковуються газовим законам:

$$p_A^0 \cdot V = n_A RT \quad \text{і} \quad p_B^0 \cdot V = n_B RT,$$

звідки

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0}, \quad (3.14)$$

де n_A і n_B — кількості компонентів у насиченій парі.

Масова частка компонента А дорівнює:

$$w_A = \frac{n_A M_A}{n_A M_A + n_B M_B} = \frac{\frac{n_A}{n_B} \cdot M_A}{\frac{n_A}{n_B} \cdot M_A + M_B}, \quad (3.15)$$

де M_A і M_B — молярні маси рідин.

Враховуючи (3.14), одержуємо:

$$w_A = \frac{\frac{p_A^0}{p_B^0} \cdot M_A}{\frac{p_A^0}{p_B^0} \cdot M_A + M_B} = \frac{p_A^0 \cdot M_A}{p_A^0 M_A + p_B^0 \cdot M_B}. \quad (3.16)$$

З рівняння (3.16) випливає, що масова частка речовини у насиченій парі тим більша, чим більші її молярна маса й тиск насиченої пари.

Перегонку з водяною парою застосовують для очищення і виділення багатьох органічних речовин з високою температурою кипіння та нерозчинних у воді. Для цього крізь рідину, яку очищають, пропускають водяну пару. Перегонку з водяною парою застосовують також для виділення речовин, які розкладаються при температурі кипіння. У фармацевтичному виробництві її використовують для виділення ефірних масел з рослинної сировини, для очищення високиплячих рідин, лікарських препаратів або вихідних речовин для їх синтезу (анілін, фенол, хлороформ, хлоралгідрат тощо).

3.3.6. РІВНОВАГА РІДИНА–РІДИНА У ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ З ОБМЕЖЕНОЮ ВЗАЄМНОЮ РОЗЧИННІСТЮ РІДИН

Обмежена взаємна розчинність двох рідин спостерігається у системах зі значними відхиленнями від ідеальності. Якщо відхилення від закону Рауля значні та перевищують певну критичну величину, то відбувається розшарування розчину на дві рідкі фази різного складу, тобто спостерігається обмежена розчинність рідин. До обмежено розчинних рідин належать, наприклад, вода–анілін, вода–фенол, метанол–гексан.

Існують такі системи з обмеженою розчинністю: 1) з *верхньою критичною температурою розчинення*; 2) з *нижньою критичною температурою розчинення*; 3) з *верхньою та нижньою критичними температурами розчинення*; 4) *без критичних температур розчинення*. Діаграми стану для систем зазначених типів зображені на рис. 3.24. Вони являють собою криві, які виражають залежність температури розшарування, тобто утворення двох фаз, від складу розчину. На кожній з діаграм є область існування однієї фази (гомогенна) і область співіснування двох насичених розчинів, що не змішуються один з одним (гетерогенна). Крива, що розділяє ці області, називається *кривою розшарування*. Температура в точці K називається *критичною температурою розчинення* ($T_{кр}$). При цій температурі склади двох сполучених розчинів стають однаковими. При температурах вищих (або нижчих) за $T_{кр}$ рідини змішуються необмежено, тобто в будь-яких співвідношеннях.

Розглянемо докладніше діаграму першого типу (рис. 3.24, *a*). Якщо при постійній температурі T_1 до компонента А поступово додавати компонент В, то система залишається однофазною доти, поки її склад не буде визначатись координатами точки *a*. У цій точці суміш розшарується і утворюються дві фази: насичений розчин В в А (склад x_1) і насичений розчин А в В (склад x_2). При подальшому додаванні В кількість другої фази збільшується, поки не буде досягнута точка *b*. У цій точці насичений розчин В в А зникає й залишається тільки насичений розчин А в В, тобто система знову стає однофазною. На ізотермі *a–b* насичені розчини перебувають у рівновазі. Склад їх залишається постійним, змінюються тільки кількості кожного з розчинів. При підвищенні температури взаємна розчинність компонентів зростає, а область гетерогенного стану зменшується. Вище критичної температури рідини

3. Фазові рівноваги

необмежено розчиняються одна в одній. Прикладами таких систем є фенол–вода, анілін–вода, дифеніламін–вода й ін.

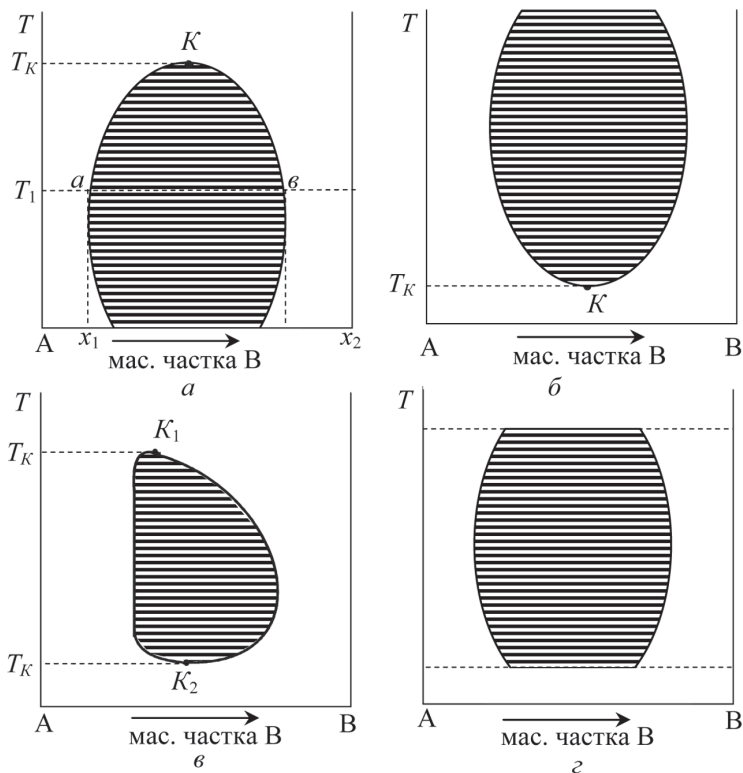


Рис. 3.24. Діаграми стану обмежено розчинних рідин:
 а — з верхньою критичною температурою розчинення;
 б — з нижньою критичною температурою розчинення;
 в — з верхньою та нижньою критичними температурами розчинення;
 г — без критичних температур розчинення

Другий тип діаграм (рис. 3.24, б) характерний для випадку зменшення взаємної розчинності компонентів з підвищенням температури. До систем з нижньою критичною температурою розчинення належать: триетиламін–вода, β -колідин–вода та ін.

Для сумішей третього типу (рис. 3.24, в) взаємна розчинність компонентів в одній області температур збільшується з підвищенням температури, а в іншій — зменшується. До таких систем належать: гліцерин–гваякол, нікотин–вода, гліцерин–вода, гліцерин–*m*-толуїдин, гліцерин–бензилетиламін.

У деяких системах не досягаються ні нижня, ні верхня критичні температури розчинення. У такому випадку крива розчинності залишається незамкнутою (рис. 3.24, з). Пояснюється це явище тим, що температури кипіння й замерзання сумішей досягаються раніше критичних температур розчинення.



✓ Побудова й аналіз діаграм стану (плавкості, кипіння, розчинності) двокомпонентних систем дозволяє оптимізувати умови одержання різних речовин, у тому числі біологічно активних і лікарських, шляхом кристалізації, випаровування та ін. фазових переходів.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. У чому суть фізико-хімічного аналізу?
2. Термічний аналіз, його практичне застосування у фармації.
3. Що являє собою діаграма плавкості? Способи побудови такої діаграми.
4. Дайте визначення поняттям «евтектична точка», «евтектична температура», «евтектика».
5. Наведіть приклади діаграм плавкості евтектичного типу, які доводиться використовувати у фармацевтичній практиці, зокрема, у технології лікарських форм.
6. Наведіть приклади діаграм плавкості бінарних систем, компоненти яких утворюють одне або декілька хімічних сполук. Укажіть характерні точки на таких діаграмах. Проаналізуйте їх за допомогою правила фаз Гіббса.
7. Який вид має діаграма плавкості для бінарної системи, що складається з ізоморфних речовин? Проаналізуйте її за допомогою правила фаз Гіббса.
8. Яку інформацію можна одержати, застосовуючи правило важеля до діаграм плавкості?
9. Як визначити істинний склад бінарної суміші твердих лікарських речовин?
10. Сформулюйте й проілюструйте перший і другий закони Коновалова, використовуючи діаграми тиск насиченої пари–склад і температура кипіння–склад.

11. Чи може при кипінні утворюватися пара, збагачена у порівнянні з рідкою фазою менш летким компонентом?

12. За допомогою діаграми кипіння поясніть принцип фракційної перегонки.

13. Чи можна фракційною перегонкою розділити суміш із азеотропом на чисті компоненти?

14. Що залишиться в перегінному кубі при фракційній перегонці азеотропу з максимумом температури кипіння? З мінімумом температури кипіння?

15. Наведіть фазові діаграми обмежено розчинних рідин і поясніть їх.

16. На чому заснована перегонка з водяною парою? Наведіть приклади застосування її у фармацевтичному виробництві.

3.4. ТРИКОМПОНЕНТНІ СИСТЕМИ

3.4.1. РОЗПОДІЛ РЕЧОВИНИ МІЖ ДВОМА РІДКИМИ ФАЗАМИ

Відповідно до другого закону термодинаміки рівновага при розподілі речовини між двома рідкими фазами характеризується рівністю її хімічних потенціалів в обох фазах:

$$\mu_2^{(I)} = \mu_2^{(II)}. \quad (3.17)$$

Якщо в першій фазі хімічний потенціал досліджуваної речовини

$$\mu_2^{(I)} = \mu_2^{0(I)} + RT \ln a_2^{(I)},$$

а в другій фазі:

$$\mu_2^{(II)} = \mu_2^{0(II)} + RT \ln a_2^{(II)},$$

де $a_2^{(I)}$ і $a_2^{(II)}$ — активності розчиненої речовини відповідно в першому й другому розчинниках, то:

$$\mu_2^{0(I)} + RT \ln a_2^{(I)} = \mu_2^{0(II)} + RT \ln a_2^{(II)}. \quad (3.18)$$

Стандартні хімічні потенціали $\mu_2^{0(I)}$ й $\mu_2^{0(II)}$ при $T = \text{const}$ постійні, тоді, перетворюючи рівняння (3.18), одержуємо:

$$\begin{aligned} \ln \frac{a_2^{(II)}}{a_2^{(I)}} &= \frac{\mu_2^{0(I)} - \mu_2^{0(II)}}{RT} = \frac{\Delta\mu_2^0}{RT}, \\ \frac{a_2^{(II)}}{a_2^{(I)}} &= \exp \frac{\Delta\mu_2^0}{RT} = K^0, \end{aligned} \quad (3.19)$$

де K^0 — константа розподілу.

З виразу (3.19) випливає, що відношення активностей розчиненої речовини при рівноважному розподілі його між двома розчинниками, які не змішуються, при даній температурі є величиною постійною.

Виразивши $a_2^{(I)}$ і $a_2^{(II)}$ через відповідні коефіцієнти активності $y_2^{(I)}$ й $y_2^{(II)}$ та концентрації, маємо:

$$K^0 = \frac{y_2^{(II)} \cdot c_2^{(II)}}{y_2^{(I)} \cdot c_2^{(I)}}.$$

Якщо позначити коефіцієнт розподілу

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{c_2^{(I)}}, \quad (3.20)$$

то

$$K = K^0 \cdot \frac{y_2^{(I)}}{y_2^{(II)}}. \quad (3.21)$$

У розведених розчинах коефіцієнти активності наближаються до одиниці, тому значення K^0 і K будуть практично однакові.

Рівняння (3.20) виражає закон розподілу Нернста і добре виправдовується в тих випадках, коли додавання речовини до системи не викликає зміни взаємної розчинності рідких фаз та якщо розчинена речовина в кожній з фаз перебуває в однаковому молекулярному стані.



При розподілі бурштинової кислоти $C_2H_4(COOH)_2$ між діетиловим етером (2) і водою (1) при 298 К, $K = 5,38 = \text{const}$ у широкому інтервалі концентрацій бурштинової кислоти.

Рівняння (3.19) і (3.20) практично використовують рідко, оскільки в більшості випадків молекулярний стан речовини у відповідних розчинниках невідомий. Частіше застосовують інші рівняння, у яких ураховують вплив дисоціації й асоціації молекул речовини на величини рівноважних концентрацій, наприклад, рівняння Шилова–Лепінь:

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{(c_2^{(I)})^m} \quad \text{або} \quad K' = \frac{m\sqrt{c_2^{(II)}}}{c_2^{(I)}}, \quad (3.22)$$

де m — показник при постійній температурі, який не залежить від концентрації і характеризується властивостями всіх трьох компонентів системи:

3.4.2. ЕКСТРАКЦІЯ

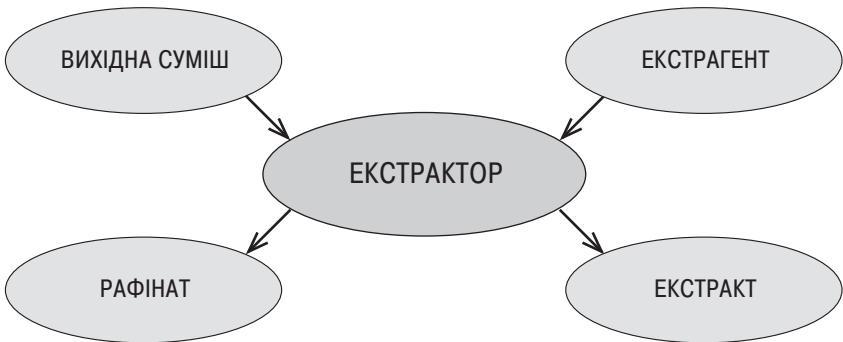
Із закону розподілу випливає, що розчинену речовину можна добути з розчину, якщо додати до нього інший розчинник, що не змішується з першим.

Екстракція — це процес добування однієї або декількох речовин зі складних систем (рідких або твердих) селективним розчинником, який називають екстрагентом.

Метою екстракції є поділ сумішей, підвищення концентрації будь-якої речовини, очищення розчинника від домішок, заміна розчинника, добування певних компонентів зі складних природних і технічних розчинів тощо.

Для проведення екстракції використовують спеціальні апарати — *екстрактори*, у які поміщають вихідну суміш і розчинник (екстрагент). У результаті екстракції утворюється *екстракт* — розчин витягнутих компонентів в екстрагенті та *рафінат* — суміш, у якій концентрація цих компонентів буде меншою.

Процес екстракції можна представити такою схемою:



На практиці для підвищення ефективності екстракції підбирають такі умови її проведення (додавання електролітів або інших речовин, температура, рН і т.д.), за яких знижується вплив побічних реакцій, наприклад, дисоціації, асоціації й ін.

Для інтенсифікації процесу екстракції в умовах хімічного та фармацевтичного виробництва широко застосовують апарати — екстрактори, дія яких заснована на принципах протитечії та перемішування рідин. При промисловому розділенні процес проводять або в каскаді апаратів типу змішувач–відстійник, або в протитечійних екстракційних колонах. Розчин, який екстрагують, проходить у вертикальній колоні знизу вгору, а екстрагент — крізь шари розчину зверху вниз.

У фармацевтичній практиці екстракцію також часто проводять із твердого матеріалу, наприклад, із сировини рослинного або тваринного походження для одержання ефірних масел, алкалоїдів та інших речовин. Швидкість процесу екстракції із твердої сировини можна збільшити у декілька разів при дії ультразвуку на суспензію, що утворюється після додавання до здрібненої сировини відповідного розчинника.

У фармацевтичній технології екстракцію широко застосовують при виготовленні таких препаратів, як фламін, раунатін, силібор тощо; вона є одним із основних методів виділення і очищення антибіотиків. Наприклад, на різних стадіях одержання пеніциліну екстракцію проводять додаванням таких органічних розчинників, як амілацетат, хлороформ, *n*-бутилацетат та ін.

Розглянемо виведення рівнянь однократної й багатократної екстракцій.

Обчислимо масу m_n речовини, яка залишилась у розчині (рафінаті) після n екстракцій однаковими об'ємами екстрагента V . Нехай у вихідному розчині об'ємом V_0 міститься m_0 г речовини, що добувається. Після додавання першої порції екстрагента об'ємом V у вихідному розчині залишиться m_1 г, а екстрагується $(m_0 - m_1)$ г речовини. Тоді концентрації речовини після встановлення рівноваги у системі будуть: у рафінаті — $c_2^{(I)} = \frac{m_1}{V_0}$, в екстракті — $c_2^{(II)} = \frac{m_0 - m_1}{V}$.

Згідно із законом розподілу

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{c_2^{(I)}} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \cdot \frac{V_0}{V}$$

та

$$m_1 = m_0 \frac{V_0}{V_0 + K \cdot V}. \quad (3.24)$$

Вираз (3.24) використовують для розрахунків при проведенні *одноступінчастої екстракції*. Однак у цьому випадку в рафінаті ще залишається велика кількість недобутої речовини, тому на практиці процес екстракції повторюють кілька разів, додаючи до вихідної суміші послідовно порції свіжого екстрагента однакового об'єму.

Тоді після другої екстракції:

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot \frac{V_0}{V},$$

$$m_2 = m_1 \frac{V_0}{V_0 + KV} = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^2,$$

де m_2 — маса речовини, яка залишилась у розчині після другої екстракції.

Після n екстракцій у першому розчині залишається m_n г речовини:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n. \quad (3.25)$$

Рівняння (3.25) застосовується для розрахунку матеріального балансу при багатоступінчастій екстракції.

При одноступінчастій екстракції екстрагентом, загальний об'єм якого nV , маса речовини, яка залишилась недобутою з вихідної суміші, дорівнює:

$$m_n' = m_0 \frac{V_0}{V_0 + KnV}. \quad (3.26)$$

Порівнюючи у виразах (3.25) і (3.26) правильні дробі:

$$\left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n < \frac{V_0}{V_0 + KnV},$$

можна зробити висновок, що $m_n < m_n'$. Отже, послідовне n -кратне екстрагування певним об'ємом розчинника, розділеним на порції, більш ефективно, ніж одноразове добування тим же сумарним об'ємом екстрагента. Це пояснюється тим, що при кожній новій екстракції досліджуваний розчин приводиться в контакт зі свіжою порцією екстрагента.



За допомогою наведених вище рівнянь (3.24) і (3.25) розрахуємо максимальну кількість йоду, яку можна виділити з 10 дм³ мінеральної води. 1 дм³ води містить $3 \cdot 10^{-3}$ моль I₂; екстрагентом служить 0,1 дм³ сірковуглецю. Коефіцієнт розподілу йоду між сірковуглецем і водою дорівнює 588 при 25 °С. Молекулярна маса I₂ в обох розчинниках однакова.

Розрахуємо масу I₂ (у г), яку можна добути при однократній екстракції. Визначимо спочатку вміст йоду у вихідному розчині:

$$m_0 = 254 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot 10 \text{ дм}^3 = 7,62 \text{ г}.$$

Далі:

$$m_1 = 7,62 \cdot \frac{10}{10 + 588 \cdot 0,1} = 1,11 \text{ г}.$$

Маса добутого йоду: $7,62 - 1,11 = 6,51$ (г).

3. Фазові рівноваги

Якщо процес екстракції провести, додаючи до вихідного розчину по-свідовно чотири порції сірковуглецю, кожна об'ємом $0,025 \text{ дм}^3$, то:

$$m_4 = 7,62 \cdot \left(\frac{10}{10 + 588 \cdot 0,025} \right)^4 = 0,20 \text{ г.}$$

Маса екстрагованого йоду в цьому випадку буде дорівнювати $7,62 - 0,20 = 7,42 \text{ (г)}$.

Тобто, екстракція буде більш повною, якщо її проводити багаторазово, розділивши весь об'єм розчинника на порції, ніж при одноразовій екстракції усім об'ємом розчинника.

Сучасні методи очищення стічних вод хімічного та фармацевтичного виробництва включають також стадію екстракції. При очищенні стічних вод для добування фенолу і його похідних використовують *n*-бутилацетат або інший розчинник. За допомогою рівняння (3.25) можна розрахувати число ступенів екстракції *n*, необхідне для зниження вмісту фенолу до гранично допустимої концентрації (ГДК) $0,05 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$.



Припустимо, що в стічних водах об'ємом $V_0 = 5 \text{ м}^3$ міститься $m_0 = 0,8 \text{ г}$ фенолу. Враховуючи, що коефіцієнт розподілу фенолу між *n*-бутилацетатом і водою дорівнює:

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{c_2^{(I)}} = 48,5 \text{ при } 20^\circ \text{C}$$

та об'єм однієї порції екстрагенту $V = 0,1 \text{ м}^3$, маємо:

$$5 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{м}^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ г} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \left(\frac{5 \text{ м}^3}{5 \text{ м}^3 + 48,5 \cdot 0,1 \text{ м}^3} \right)^n,$$

$$0,5076^n = 0,3125 \text{ і } n \approx 2.$$

Із проведених розрахунків випливає, що необхідно провести двократну екстракцію для зменшення вмісту фенолу до ГДК.



✓ Коефіцієнт розподілу варто розглядати як константу рівноваги при $T = \text{const}$ у трикомпонентній системі, що складається із двох рідких фаз і розчиненої в них третьої речовини.

✓ За коефіцієнтом розподілу можна визначити ступінь асоціації або дисоціації розчиненої речовини у розчиннику, константу рівноваги реакції, що перебігає в одній із фаз, активність розчиненої речовини в одному з розчинників та інші властивості.

✓ Коефіцієнт розподілу лікарської речовини між водною і ліпофільною фазами є важливою фізико-хімічною характеристикою,

що визначає як транспортну здатність речовини в організмі, так і можливість її зв'язування з конкретним рецептором.

✓ Вивчення зв'язку між фармакологічною активністю лікарської речовини та її коефіцієнтом розподілу дозволяє підвищити ефективність спрямованого пошуку біологічно активних речовин і інтерпретувати механізм їх дії.

✓ Закон розподілу є теоретичною основою процесу екстракції.

✓ n -кратне екстрагування є більш ефективним, ніж проведення однієї екстракції сумарним об'ємом екстрагента.

✓ Число ступенів (кратність) екстракції можна розрахувати за рівнянням багаторазової екстракції.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Наслідком якого фундаментального закону природи є закон розподілу? Наведіть математичні вирази закону розподілу й проаналізуйте їх.

2. Від яких факторів залежить коефіцієнт розподілу? У яких випадках для розрахунку коефіцієнта розподілу використовують рівняння Нернста, а в яких — рівняння Шилова–Лепінь? Чому?

3. Чим пояснюються відхилення від закону розподілу, вираженого рівнянням Нернста? Яке рівняння необхідно використовувати для розрахунку коефіцієнта розподілу CH_3COOH між хлороформом і водою? Чому?

4. Як визначити константи рівняння Шилова–Лепінь?

5. Що таке екстракція? Яке рівняння дозволяє обчислити кількість речовини, що залишилась після багаторазової екстракції у вихідному розчині? Виведіть це рівняння і поясніть, за яких умов буде досягнуте найбільш повне добування речовини.

6. Коефіцієнти розподілу йоду між карбон дисульфідом і водою та між карбон тетрахлоридом і водою дорівнюють відповідно 590 і 85,5 при 291 К. Який з неводних розчинників є більш ефективним екстрагентом йоду з водного розчину? Відповідь мотивуйте.

7. Доведіть, що n -кратне екстрагування є більш ефективним, ніж проведення однієї екстракції сумарним об'ємом екстрагента.

4. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Основним предметом електрохімії є процеси, що відбуваються на електродах при проходженні струму через розчини (електродні процеси). Виділяють термодинаміку електродних процесів (рівновага електрод–розчин) і кінетику електродних процесів, що вивчає закони перебігу цих процесів у часі. До цього розділу фізичної хімії нерідко включають також теорію розчинів електролітів, хоча вона може розглядатися і як частина загального вчення про розчини.

Електрохімічні методи широко використовуються в аналітичній практиці, у тому числі у фармацевтичному аналізі. Такі методи, як потенціометричне визначення рН, електрометричні методи титрування, полярографія, електрофорез, включені в ДФУ. Одним із важливих і перспективних напрямків електрохімії є біоелектрохімія, предметом дослідження якої є основні біологічні процеси, такі як іонний транспорт, біологічна трансформація енергії та ін. Вивчення цих явищ має велике значення для розуміння механізмів перетворення енергії, переносу електронів, іонів у живих організмах, що, у свою чергу, відіграє немаловажну роль у дослідженнях механізмів дії лікарських речовин.

4.1. ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

4.1.1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Експериментальні дослідження колігативних властивостей розчинів електролітів, тобто розчинів речовин, здатних проводити електричний струм, показали, що навіть дуже розбавлені розчини електролітів значно відхиляються від законів Рауля й Вант-Гоффа. Для оцінки цих відхилень Вант-Гофф увів коефіцієнт i — *ізотонічний коефіцієнт*:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кип. експ}}}{\Delta T_{\text{кип. теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{з. експ}}}{\Delta T_{\text{з. теор}}} = \frac{\pi_{\text{експ}}}{\pi_{\text{теор}}}, \quad (4.1)$$

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

Отже, всі експериментальні значення в i разів більше теоретичних, тобто число частинок у розчинах електролітів збільшується в порівнянні з аналітичною концентрацією.

Для пояснення цих фактів Арреніус у 1883 р. припустив, що молекули електролітів при розчиненні розпадаються на протилежно заряджені частинки — іони. Тоді для бінарного електроліту ізотонічний коефіцієнт має дорівнювати 2, однак експеримент давав значення $2 > i > 1$. У зв'язку із цим Арреніус висунув другий постулат своєї теорії: електроліти при розчиненні розпадаються на іони не повністю, процес електролітичної дисоціації оборотний. Відношення числа молекул, що розпалися на іони, до загального числа розчинених молекул Арреніус назвав *ступенем електролітичної дисоціації* α . Ступінь дисоціації виражається в частках одиниці або відсотках.

Ступінь дисоціації можна розрахувати за величиною ізотонічного коефіцієнта, знайденого експериментально при вимірюванні колігативних властивостей розчинів електролітів.

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

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

Звідси:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1). \quad (4.2)$$

4. Основи електрохімії

Ступінь дисоціації, як показали експериментальні дослідження, залежить від природи розчиненої речовини й розчинника, концентрації й температури. При розведенні розчину ступінь дисоціації збільшується.

За величиною ступеня дисоціації всі електроліти були розділені на сильні ($\alpha > 0,5$) і слабкі ($\alpha < 0,5$). Сильні електроліти — солі, луги, багато мінеральних кислот, слабкі — це ряд мінеральних кислот, органічні кислоти й основи.

Експериментальні підтвердження теорії Арреніуса були отримані в результаті дослідження рівноваг у розчинах слабких електролітів. Застосовуючи закон дії мас до рівноваги в розчині бінарного електроліту $MA \rightleftharpoons M^{z+} + A^{z-}$, одержимо:

$$K_D = \frac{c_{M^{z+}} \cdot c_{A^{z-}}}{c_{MA}}, \quad (4.3)$$

де K_D — константа дисоціації. Якщо ступінь дисоціації α , а молярна концентрація c , то

$$c_{M^{z+}} = c_{A^{z-}} = c\alpha, \quad c_{MA} = c - c\alpha = c(1 - \alpha).$$

Звідси:

$$K_D = \frac{c^2 \alpha^2}{c - c\alpha} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}, \quad (4.4)$$

де $V = \frac{1}{c}$ — розведення, тобто об'єм, у якому міститься 1 моль електроліту.

Рівняння (4.4) було виведено Оствальдом і одержало назву закону розведення Оствальда.



Константа дисоціації молочної кислоти при 25 °С дорівнює $1,4 \cdot 10^{-4}$. Обчислимо ступінь дисоціації її в 0,01 М розчині.

$$K_D = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}; \quad 1,4 \cdot 10^{-4} = \frac{\alpha^2 \cdot 0,01}{1 - \alpha};$$

$$\alpha^2 + 1,4 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha - 1,4 \cdot 10^{-2} = 0$$

$$\alpha = \frac{-1,4 \cdot 10^{-2} + \sqrt{(1,4 \cdot 10^{-2})^2 + 4 \cdot 1,4 \cdot 10^{-2}}}{2}; \quad \alpha = 0,112.$$

Експериментальні дослідження показали, що константа дисоціації не залежить від концентрації тільки в розбавлених розчинах слабких електролітів. В області концентрованих розчинів спостерігаються відхилення від рівняння (4.4). Для сильних електролітів навіть у розбавлених розчинах константа дисоціації залежить від концентрації.

4.1.2. МІЖІОННА ВЗАЄМОДІЯ В РОЗЧИНАХ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. ТЕОРІЯ ДЕБАЯ–ГЮККЕЛЯ

Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса зіграла величезну роль у розвитку теорії розчинів електролітів. За допомогою цієї теорії розраховували іонні рівноваги в розчинах слабких електролітів, визначили поняття «кислота» і «основа», пояснили термохімічні ефекти в розчинах електролітів, гідроліз солей, створили теорію індикаторів. Однак теорія електролітичної дисоціації Арреніуса кількісно підтверджується тільки для слабких електролітів. До розчинів сильних електролітів вона незастосовна: ступені дисоціації сильних електролітів, отримані різними методами, не збігаються, константа дисоціації сильного електроліту змінюється з розведенням.

Основним недоліком теорії Арреніуса є ігнорування електростатичної взаємодії між іонами. У розчинах слабких електролітів іонів мало, відстані між ними великі, електростатичною взаємодією можна знехтувати. У розчинах сильних електролітів, що містять багато іонів, міжіонна взаємодія впливає на всі властивості.

Термодинамічні властивості розчинів сильних електролітів можуть бути описані за допомогою тих же рівнянь, які використовуються для слабких електролітів, якщо концентрацію в них замінити активністю. Так, якщо в рівнянні (4.3) концентрації замінити активностями, то воно буде справедливим для розчинів сильних електролітів, а величина K_a буде називатися *термодинамічною константою дисоціації*.

$$K_a = \frac{a_{M^{z+}} \cdot a_{A^{z-}}}{a_{MA}}. \quad (4.5)$$

Термодинамічна константа дисоціації не залежить від розведення.

Активність можна представити як добуток концентрації на коефіцієнт активності:

$$a_{M^{z+}} = c_{M^{z+}} \cdot \gamma_{M^{z+}}. \quad (4.6)$$

Коефіцієнт активності характеризує відхилення системи від ідеальності. Хімічний потенціал компонента в ідеальному розчині дорівнює:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln c_i. \quad (4.7)$$

Той же потенціал у реальному розчині:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i. \quad (4.8)$$

Звідси:

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln y_i. \quad (4.9)$$

Таким чином, коефіцієнт активності характеризує роботу, яку необхідно затратити, щоб перевести компонент із реального розчину в ідеальний, тобто роботу, яку потрібно затратити, щоб система стала ідеальною. Коефіцієнт активності виражає сумарний вплив міжіонної взаємодії, неповної дисоціації, асоціації, сольватації — всіх явищ, що відбуваються в реальному розчині електроліту, на будь-яку термодинамічну властивість цього розчину.

У зв'язку з тим, що активність окремого іона експериментально визначити неможливо, увели поняття про *середню іонну активність електроліту*. Для електроліту, що розпадається на ν_+ позитивних і ν_- негативних іонів, середня іонна активність дорівнює:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}, \quad (4.10)$$

де $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Аналогічно, *середній іонний коефіцієнт активності*:

$$y_{\pm} = (y_+^{\nu_+} \cdot y_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}. \quad (4.11)$$

Активність і коефіцієнт активності можуть бути знайдені кріоскопічним, ебуліоскопічним, осмометричним (див. розд. 2), потенціометричним та іншими методами.

Льюїс і Рендалл експериментально встановили, що середні коефіцієнти активності для дуже розбавлених розчинів електролітів залежать від загальної концентрації всіх іонів, що присутні у розчині, та їх зарядів. У зв'язку з цим вони ввели поняття «*іонної сили*» розчину, що дорівнює напівсумі добуток концентрацій іонів на квадрати їх зарядів:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2. \quad (4.12)$$



Визначимо іонну силу розчину, що містить в 1 л 0,1 моль Na_2HPO_4 і 0,1 моль NaH_2PO_4 .

$$I = \frac{1}{2} (c_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{HPO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{HPO}_4^{2-}}^2 + c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \cdot z_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^2)$$

$$I = \frac{1}{2} (3 \cdot 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot (-2)^2 + 0,1 \cdot (-1)^2) = 0,40.$$

Рівняння зв'язку між коефіцієнтом активності та іонною силою розчину було отримано Дебаєм і Гюккелем (1923).

Теорія Дебая–Гюккеля виходить із припущення про повну дисоціацію сильного електроліту й існування навколо кожного іона так званої «іонної атмосфери».

Іони в розчині підлягають, з одного боку, тепловому руху, з іншого — електростатичному притяганню й відштовхуванню з боку сусідніх іонів. Тепловий рух прагне «розкидати» іони, електростатичні сили — розмістити їх упорядковано, подібно до того, як вони розташовані в кристалічній ґратці. У результаті іони розташовуються навколо деякого центрального іона у вигляді сфери, у якій переважають іони протилежного знака. Завдяки тепловому руху одні іони залишають сферу, інші стають на їх місце. Кожний іон оточений іонною атмосферою й кожний входить в іонну атмосферу іншого центрального іона.

Розглянувши енергію взаємодії іона з іонною атмосферою, Дебай і Гюккель прийшли до такого рівняння зв'язку між коефіцієнтом активності одно-одновалентного електроліту й іонною силою розчину:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \sqrt{I}, \quad (4.13)$$

де γ_{\pm} — моляльний коефіцієнт активності; A — константа, що включає температуру й діелектричну проникність розчинника. Зокрема, для води при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ $A = 0,51$.

Для будь-якого електроліту:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot |z_{\text{K}} \cdot z_{\text{A}}| \sqrt{I}. \quad (4.14)$$

Вираз (4.14) справедливий для гранично розбавлених розчинів і називається *граничним законом Дебая*.

З рівняння (4.14) випливає, що коефіцієнт активності зменшується зі збільшенням іонної сили й має однакові значення для будь-яких електролітів однакового зарядного типу при $I = \text{const}$.



Використовуючи граничний закон Дебая–Гюккеля, обчислимо значення коефіцієнта активності $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ у $0,001\text{ M}$ водному розчині.

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot |z_{\text{Al}^{3+}} \cdot z_{\text{NO}_3^-}| \sqrt{I}.$$

Визначимо іонну силу розчину:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2; \quad I = \frac{1}{2} (c_{\text{Al}^{3+}} \cdot z_{\text{Al}^{3+}}^2 + c_{\text{NO}_3^-} \cdot z_{\text{NO}_3^-}^2);$$

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,001 \cdot (-1)^2) = 0,006.$$

Обчислимо значення коефіцієнта активності:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot 3 \cdot 1 \sqrt{0,006} = -0,1185; \quad \gamma_{\pm} = 0,761.$$

У другому наближенні Дебай і Гюккель урахували розміри іонів і одержали рівняння:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (4.15)$$

де a — відстань найбільшого зближення іонів; B — константа для даного розчинника при постійній температурі.

Це рівняння справедливо для більш широкої області концентрацій (до $I \sim 0,1$) у водних розчинах.

Для більш концентрованих розчинів Гюккель запропонував рівняння:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + \nu I, \quad (4.16)$$

де ν — емпірична стала.

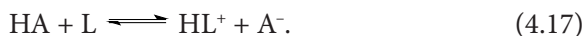
Обмеженість застосування рівнянь теорії Дебая–Гюккеля пов'язана із цілою низкою допущень, прийнятих при виведенні цих рівнянь. Зокрема, не враховуються сили Ван-дер-Ваальса, що діють між іонами в розчинах середніх і великих концентрацій, не враховуються явища сольватації й асоціації іонів.

4.1.3. ПРОТОЛІТИЧНА ТЕОРІЯ КИСЛОТ І ОСНОВ

Відповідно до теорії Арреніуса кислота — це електроліт, який дисоціює з утворенням іонів водню, а основа — електроліт, який дисоціює з утворенням гідроксид-іонів. Ці визначення добре відображають кислотно-основні властивості електролітів у водних розчинах. Для неводних розчинів вони незастосовні.

У 1923 р. Бренстед і Лоурі запропонували більш загальну — *протолітичну теорію кислот і основ*, що розглядає кислоти й основи з єдиної точки зору — за їх відношенням до протона й справедливості як для водних, так і для неводних розчинів.

За Бренстедом, кислота — це донор протонів, а основа — акцептор протонів. При дисоціації кислоти відбувається перехід протона від кислоти до розчинника:



Зокрема, для води:



У результаті утворюються нові кислота й основа: кислота HL^+ , супряжена з основою L , і основа A^- , супряжена з кислотою HA . Розчинник, що має основні властивості, називається *протофільним*.

Протолітична взаємодія основи з розчинником полягає в переході протона від розчинника до основи:



Наприклад, для амоніаку у воді:



Розчинник, що має кислотні властивості, називається *протогенним*.

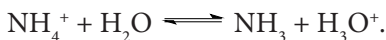
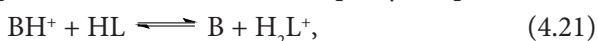
Застосовуючи закон дії мас до рівноваг (4.17) і (4.18) і вважаючи активність розчинника постійною, одержуємо відповідно:

$$K_a = \frac{a_{HL^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (4.19)$$

та

$$K_s = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{L^-}}{a_B} \quad (4.20)$$

З амфотерним розчинником кислота BH^+ реагує за рівнянням:



Для рівноваги (4.21) маємо:

$$K_a = \frac{a_B \cdot a_{H_2L^+}}{a_{BH^+}} \quad (4.22)$$

Перемноживши рівняння (4.20) і (4.22), одержимо співвідношення між K_a і K_s :

$$K_a \cdot K_s = a_{H_2L^+} \cdot a_{L^-} = K_{HL}, \quad (4.23)$$

де K_{HL} — іонний добуток розчинника.

Для водних розчинів:

$$K_a \cdot K_s = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} = K_W, \quad (4.24)$$

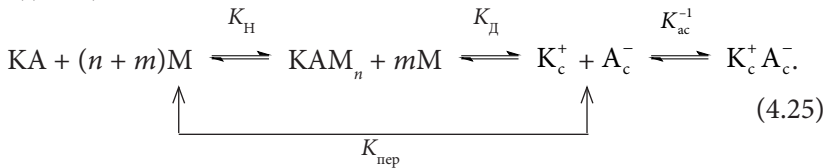
де K_W — іонний добуток води.

Константа рівноваги K_a називається *термодинамічною константою протолітичної дисоціації кислоти* й визначає силу кислоти або основи в даному розчиннику.

4.1.4. КІЛЬКІСНА ТЕОРІЯ ВПЛИВУ РОЗЧИННИКІВ НА СИЛУ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ІЗМАЙЛОВА

Професор Харківського державного університету М.А. Измайлов, узагальнивши результати численних експериментальних досліджень, сформулював основні положення єдиної кількісної теорії дисоціації електролітів (1950).

М.А. Измайловим розвинена єдина точка зору на дисоціацію будь-яких електролітів — кислот, основ і солей. Будь-які електроліти дисоціюють за схемою:



Процес дисоціації, таким чином, включає утворення продукту приєднання KAM_n , дисоціацію його на сольватовані іони K_c^+ й A_c^- , утворення іонних асоціатів $K_c^+ A_c^-$.

Константи дисоціації $K_{зв}$, вимірювані звичайними методами, у загальному випадку залежать від констант усіх рівноваг, зазначених у схемі (4.25):

$$K_{зв} = \frac{K_D}{1 + K_H + K_{пер}}. \quad (4.26)$$

Залежно від природи речовини, яка дисоціює, превалує та або інша рівновага. Особливості дисоціації кислот і основ є наслідком відмінності в механізмі приєднання протона до дисоціюючої речовини й до молекул розчинника. У результаті їх дисоціація супроводжується обміном протонів. Залежно від спорідненості до протона розчинника розчинена речовина може проявляти кислі або основні властивості.

М.А. Измайлов вивів рівняння, що характеризує залежність константи дисоціації електроліту від властивостей розчинника:

$$K_{зв} = \frac{K_D \cdot k_D}{1 + K_H + K_{пер}} e^{-\frac{\sum A_x}{RT}}, \quad (4.27)$$

де K_D — константа дисоціації у вакуумі; k_D — її зміна під впливом приєднання молекул розчинника; $\sum A_x$ — сума хімічних енергій сольватації іонів.

Зміна сили електроліту при переході від розчинника до розчинника може бути представлена рівнянням:

$$\Delta pK = \sum \nu \lg \gamma_{0_{\text{іонів}}} - \lg \gamma_{0_{\text{молекул}}}, \quad (4.28)$$

у якому γ_0 — єдині нульові коефіцієнти активності, що характеризують зміну енергії іонів і молекул при даному переході.

Зміна відносної сили різних електролітів (*диференціююча дія розчинників*) залежить від різниці в енергії взаємодії їх іонів і молекул з розчинником. Відмінність в енергії взаємодії іонів з розчинниками зв'язана, у першу чергу, з поляризованістю іонів. Чим більше поляризованість іонів, тим сильніше електроліт, і тим менше змінюється його сила при переході від розчинника до розчинника. Відмінність в енергії взаємодії молекул з розчинниками є результатом утворення ними сполук різного складу, міцності й полярності.

За допомогою розчинників, що диференціюють, М.А. Ізмайлов зі співробітниками здійснили роздільне титрування кислот, основ і солей, однакових або близьких за силою у водних розчинах. Особливо широке застосування неводне титрування одержало в аналізі фармацевтичних препаратів (роботи О.М. Шкодїна, Н.П. Дзюби, М.С. Шрайбер, В.П. Георгієвського та ін.).



- ✓ *Ізотонічний коефіцієнт показує в скільки разів збільшується число частинок у розчинах електролітів за рахунок дисоціації.*
- ✓ *Ступінь дисоціації — це відношення числа молекул, що розпалися на іони, до загального числа розчинених молекул.*
- ✓ *Термодинамічна константа дисоціації не залежить від концентрації.*
- ✓ *Коефіцієнт активності характеризує відхилення системи від ідеальності.*
- ✓ *Відповідно до першого наближення теорії Дебая–Гюккеля коефіцієнт активності для електролітів однакового зарядного типу залежить тільки від іонної сили розчину.*
- ✓ *Відповідно до теорії Бренстеда кислота — донор протонів, а основа — акцептор протонів.*
- ✓ *Розчинники, що диференціюють, змінюють відносну силу електролітів і широко використовуються у неводному потенціометричному титруванні фармацевтичних препаратів.*

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. У чому полягає метод активності?
2. Як можна інтерпретувати фізичний смисл коефіцієнта активності?
3. Назвіть основні причини відмінності коефіцієнта активності від одиниці.
4. Як розраховується іонна сила розчину?
5. Якій фізичній картині відповідає розподіл іонів у розчині відповідно до моделі Арреніуса? Моделі Дебая–Гюккеля?
6. Приведіть рівняння, що описують залежність коефіцієнтів активності електролітів від іонної сили розчину, відповідно до трьох наближень теорії Дебая–Гюккеля.
7. Чи будуть відрізнятися (відповідно до граничного закону Дебая–Гюккеля) γ_{\pm} у водних розчинах: а) KCl і NaCl; б) KCl і BaCl₂; в) BaCl₂ і BaSO₄, якщо розглядати розчини однакової іонної сили (перший випадок) і однакової моляльної концентрації (другий випадок)?
8. Чи будуть відрізнятися γ_{\pm} (KCl) у водному розчині й у розчині метилового спирту, якщо концентрація солі в обох випадках однакова?
9. Як пояснює теорія Ізмайлова дію розчинників, яка диференціює силу електролітів?

4.2. ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

4.2.1. ПИТОМА ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ

Розчини електролітів є провідниками другого роду, у яких електричний струм переноситься іонами.

Опір провідника залежить від його природи, довжини l і площі поперечного перерізу S :

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (4.29)$$

де ρ — *питомий опір*, тобто опір провідника довжиною 1 м і площею поперечного перерізу 1 м².

Електричні властивості розчинів характеризують зазвичай не опором, а оберненою йому величиною L — *електричною провідністю*:

$$L = \frac{1}{R} = \kappa \frac{S}{l}, \quad (4.30)$$

де $\kappa = 1/\rho$ — величина, обернена питомому опору, яка називається *питомою електричною провідністю*.

З рівняння (4.30) випливає, що

$$\kappa = L \frac{l}{S}. \quad (4.31)$$

Електричну провідність вимірюють в Ом^{-1} (См — Сименс), l — у м, S — у м^2 . Отже, розмірність питомої електричної провідності:

$$[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \text{ м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Питома електрична провідність — це електрична провідність об'єму розчину, який міститься між двома електродами площею 1 м^2 і розташованими на відстані 1 м , тобто електрична провідність 1 м^3 розчину.

На практиці розчин електроліту поміщають у кондуктометричну комірку, вимірюють опір і розраховують κ . Для розрахунку κ необхідно знати відстань між електродами l і площу електродів S . Відношення l/S , яке називають константою кондуктометричної комірки, розраховують за рівнянням (4.31), вимірявши опір розчину з точно відомою κ (звичайно розчин KCl).



Опір комірки, заповненої $0,02 \text{ М}$ розчином KCl з питомою електричною провідністю $0,2765 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, який виміряли при 298 К , становить $82,40 \text{ Ом}$. При заповненні комірки $0,02 \text{ М}$ розчином KNO_3 опір стає $326,0 \text{ Ом}$. Розрахуємо питому електричну провідність розчину KNO_3 .

Визначимо константу кондуктометричної комірки

$$\kappa_{\text{KCl}} = \frac{1}{R_{\text{KCl}}} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R_{\text{KCl}}} \cdot K,$$

$$K = \kappa_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}},$$

$$K = 0,2765 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1} \cdot 82,4 \text{ Ом} = 22,79 \text{ м}^{-1}.$$

Розраховуємо питому електричну провідність розчину KNO_3 :

$$\kappa_{\text{KNO}_3} = \frac{22,79 \text{ м}^{-1}}{326,0 \text{ Ом}} = 0,0699 \text{ м}^{-1} \cdot \text{Ом}^{-1} = 0,0699 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Питома електрична провідність визначається кількістю іонів і швидкістю їх руху. Чим більша концентрація іонів і більша їх швидкість, тим вища електрична провідність. У зв'язку із цим на величину κ впливає ціла низка чинників: природа розчиненої речовини й розчинника, концентрація розчину електроліту,

4. Основи електрохімії

температура. Чим сильніший електроліт, тим більша його електрична провідність. Зі збільшенням температури κ зростає, тому що зменшується в'язкість розчину й, як наслідок, збільшується швидкість руху іонів.

Залежність питомої електричної провідності від концентрації розчину для сильних і слабких електролітів наведена на рис. 4.1.

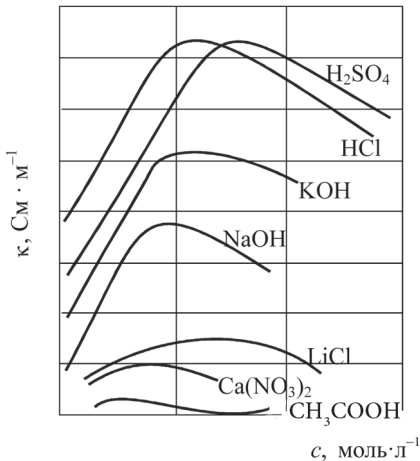


Рис. 4.1. Залежність питомої електричної провідності розчинів деяких електролітів від концентрації

У сильних електролітів зі збільшенням концентрації розчинів κ зростає, досягає максимуму й потім зменшується. Розчини двох різних концентрацій можуть мати однакову провідність. Отже, величина κ не може бути однозначною характеристикою розчину. Хід кривої можна пояснити таким чином.

У розбавлених розчинах сильні електроліти повністю дисоційовані, електростатичні сили взаємодії невеликі й не впливають на швидкість руху іонів. У результаті електрична провідність збільшується майже прямо пропорційно до числа

іонів, що однозначно визначається концентрацією розчину. У концентрованих розчинах зменшується швидкість руху іонів внаслідок міжіонної взаємодії, цей фактор перекидає вплив збільшення концентрації іонів, і електрична провідність падає.

У слабких електролітів у розбавлених розчинах електрична провідність трохи збільшується зі збільшенням концентрації, у концентрованих розчинах за рахунок зменшення ступеня дисоціації ріст κ сповільнюється, при малих α питома електрична провідність може залишатися постійною або трохи зменшуватися.

Залежність питомої електричної провідності від перерахованих вище чинників виражається рівнянням:

$$\kappa = (u_+ + u_-)Fca, \quad (4.32)$$

де u_+ і u_- — рухливості катіона й аніона (швидкості при одиничному градієнті потенціалу $1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$); c — молярна концентрація; α — ступінь дисоціації; F — число Фарадея.

4.2.2. МОЛЯРНА ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ

Однозначною характеристикою електричних властивостей розчинів є молярна електрична провідність.

Молярна електрична провідність — це провідність об'єму розчину V , що має 1 моль речовини й міститься між електродами, розташованими на відстані 1 м. Молярна електрична провідність дорівнює провідності 1 м³ розчину (κ), помноженій на об'єм V , який називається розведенням:

$$\lambda = \kappa \cdot V. \quad (4.33)$$

Розведення — це величина, обернена молярній концентрації:

$$V = \frac{1}{c}. \quad (4.34)$$

Тому:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}. \quad (4.35)$$

Розмірність λ :

$$[\lambda] = \frac{\text{См} \cdot \text{м}^{-1}}{\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}} = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$



Водні розчини аргентум нітрату широко застосовуються зовнішньою для змазування шкіри й припікань. Питома електрична провідність розчину AgNO_3 з масовою часткою 10 % ($\rho = 1,088 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$) при 18 °С дорівнює 4,76 См \cdot м⁻¹. Розрахуємо молярну електричну провідність цього розчину.

Знаходимо молярну концентрацію розчину AgNO_3 :

$$c = \frac{w \cdot \rho \cdot 10}{M}; \quad c = \frac{10 \cdot 1,088 \cdot 10}{170} = 0,640 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Розраховуємо молярну електричну провідність:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}; \quad \lambda = \frac{4,76 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}}{0,640 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}} = 7,44 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Підставляючи в (4.33) значення κ з (4.32), одержуємо:

$$\lambda = (u_+ + u_-)F\alpha. \quad (4.36)$$

Приводячи значення λ , необхідно вказувати формульну одиницю, для якої це значення обчислене. Наприклад,

$$\lambda_{\text{MgCl}_2} = 258 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

або

$$\lambda_{1/2\text{MgCl}_2} = 129 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Молярна електрична провідність належить до однієї й тієї ж кількості молекул розчиненої речовини й при зміні концентрації

4. Основи електрохімії

розчину змінюється тільки у зв'язку зі зміною ступеня дисоціації у слабких електролітів і зміною швидкості руху іонів у сильних електролітів.

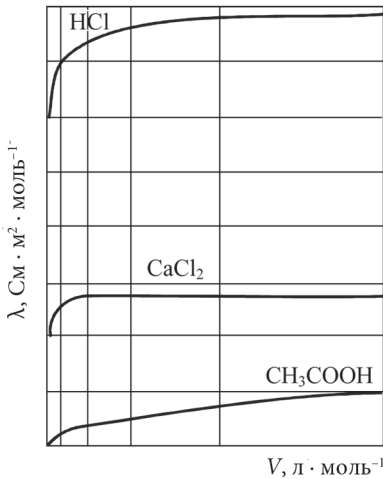


Рис. 4.2. Залежність молярної електричної провідності від розведення

Залежність молярної електричної провідності від розведення для сильних і слабких електролітів представлена на рис. 4.2. Як видно з рисунка, молярна електрична провідність сильного електроліту збільшується з розведенням і при певному розведенні досягає граничного значення, що називається молярною електричною провідністю при нескінченному розведенні λ^∞ . Зміна λ з розведенням обумовлена зростанням швидкості руху іонів внаслідок зменшення міжіонної взаємодії, у нескінченно розбавленому розчині ця взаємодія відсутня й λ досягає максимального

значення, яке можна визначити графічно.

Для слабого електроліту молярна електрична провідність повільно зростає з розведенням, але межі практично встановити неможливо, тому що повна дисоціація слабого електроліту настає при дуже великих розведеннях, недоступних для експериментального дослідження. λ^∞ для слабких електролітів визначається розрахунковим шляхом.

Рівняння (4.36) для нескінченного розведення, коли $\alpha = 1$, набуває вигляду:

$$\lambda^\infty = (u_+^\infty + u_-^\infty) F = u_+^\infty F + u_-^\infty F = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty. \quad (4.37)$$

Добуток рухливості іона на число Фарадея $u_i F = \lambda_i$ називається іонною електричною провідністю. Таким чином,

молярна електрична провідність електроліту при нескінченному розведенні дорівнює сумі іонних електричних провідностей при нескінченному розведенні.

Це положення називається *законом Кольрауша*, або законом адитивності електричної провідності при нескінченному розведенні, або законом незалежності руху іонів.

4.2. Електрична провідність розчинів електролітів



За допомогою закону Кольрауша розрахуємо λ^∞ слабкого електроліту — ацетатної кислоти, визначивши експериментально λ^∞ для сильних електролітів:

$$\lambda_{\text{HCl}}^\infty = \lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty \quad (\text{I})$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^\infty = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty + \lambda_{\text{Na}^+}^\infty \quad (\text{II})$$

$$\lambda_{\text{NaCl}}^\infty = \lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty \quad (\text{III})$$

Складаючи рівняння (I) і (II) і віднімаючи (III), одержуємо:

$$\lambda_{\text{HCl}}^\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^\infty - \lambda_{\text{NaCl}}^\infty = \lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\infty = \lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\infty.$$

Таким чином, щоб розрахувати граничну молярну провідність слабкого електроліту — ацетатної кислоти, необхідно експериментально визначити граничні молярні провідності сильних електролітів: HCl, NaCl і CH₃COONa.

Дебай, Гюккель і Онзагер пояснили зменшення молярної електричної провідності сильних електролітів зі збільшенням концентрації існуванням іонної атмосфери. Завдяки іонній атмосфері виникають два ефекти електростатичного гальмування іонів: релаксаційний і електрофоретичний. При русі в електричному полі іон залишає свою іонну атмосферу, вона руйнується, і на шляху руху іона виникає нова атмосфера. Однак ці процеси відбуваються не миттєво, а з якоюсь, хоча й великою, але кінцевою швидкістю. За іоном атмосфера не встигає повністю зруйнуватися, а спереду — повністю сформуватися, симетричність іонної атмосфери порушується, причому щільність її за іоном більша, ніж спереду. Іон гальмується, і цей ефект гальмування називається *релаксаційним*.

Сутність *електрофоретичного* ефекту полягає в тому, що в електричному полі іон та його атмосфера переміщуються в протилежних напрямках. Іони, які містяться в атмосфері, гідратовані, отже, центральний іон рухається в зустрічному потоці рідини, у зв'язку з чим швидкість його руху зменшується.

Якщо зміну молярної електричної провідності, пов'язану з релаксаційним ефектом, позначити через $\Delta\lambda_1$, а з електрофоретичним — $\Delta\lambda_2$, то можна записати:

$$\lambda = \lambda^\infty - \Delta\lambda_1 - \Delta\lambda_2. \quad (4.38)$$

Дебай, Гюккель і Онзагер одержали для релаксаційного ефекту $\Delta\lambda_1 = b_p \lambda^\infty \sqrt{c}$, а для електрофоретичного — $\Delta\lambda_2 = b_e \sqrt{c}$, де b_p й b_e — коефіцієнти, що включають температуру, в'язкість і діелектричну проникність розчинника. Отже,

$$\lambda = \lambda^\infty - (b_p \lambda^\infty + b_e) \sqrt{c}, \quad (4.39)$$

де c — іонна концентрація.

Вираз (4.39) — теоретичне обґрунтування емпіричного рівняння Кольрауша:

$$\lambda = \lambda^\infty - b \sqrt{c}. \quad (4.40)$$

Для сильних електролітів гранична молярна електрична провідність може бути знайдена екстраполяцією залежності $\lambda - \sqrt{c}$ на значення $c = 0$.

Теорія Дебая–Гюккеля–Онзагера була підтверджена двома експериментально виявленими ефектами: ефектом дисперсії електричної провідності (ефект Дебая–Фалькенгагена) і ефектом Віна.

При збільшенні частоти змінного струму спостерігається значне підвищення електричної провідності. Це пояснюється тим, що при збільшенні частоти струму зменшується амплітуда коливань іона, менше порушується симетрія іонної атмосфери й, як наслідок, зменшується релаксаційний ефект.

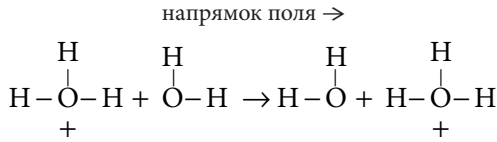
Він вимірював електричну провідність у полях високої напруженості й виявив, що при високій напруженості електричного поля провідність досягає граничного значення. При високих напруженнях іони рухаються настільки швидко, що іонна атмосфера не встигає утворитися, іон рухається у відсутності іонної атмосфери. За таких умов релаксаційного й електрофоретичного гальмування немає.

У розчинниках з низькими діелектричними проникностями на кривій залежності $\lambda - c$ з'являється мінімум. Наявність мінімуму пояснюється утворенням у розчині іонних асоціатів — спочатку двійників, а потім трійників. Поява незаряджених частинок (двійників) знижує провідність; з утворенням більш складних заряджених частинок (трійників) провідність починає збільшуватися.

4.2.3. ШВИДКОСТІ РУХУ ІОНІВ І ЧИСЛА ПЕРЕНОСУ

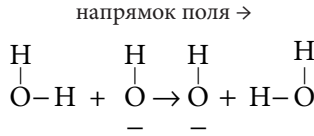
Рухливості іонів у водних гранично розбавлених розчинах мають значення від $4 \cdot 10^{-8}$ до $8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, за винятком іонів гідроксонію ($u = 36,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) і гідроксилу ($u = 20,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Аномальні швидкості іонів H_3O^+ і OH^- пояснюються особливим, естафетним, механізмом провідності. У відсутності поля перескоки протона від однієї молекули води до іншої рівноймовірні для будь-якого напрямку. В електричному полі протони перескакують у напрямку поля, тобто рухаються ланцюжками:

4.2. Електрична провідність розчинів електролітів



напрямок руху протона \rightarrow

Швидкість перескоку значно більша швидкості поступально-го руху. Аномальну рухливість гідроксид-іона можна представити аналогічно:



напрямок руху іона гідроксиду \leftarrow

У цьому випадку перехід протона відбувається від молекули води до гідроксид-іона, що приводить до уявного переміщення гідроксид-іона до анода. Внаслідок того, що енергія відриву протона від молекули води більше енергії відриву його від іона гідроксо-ню, швидкість руху іонів OH^- нижча, ніж іонів H_3O^+ .

Швидкості руху катіона й аніона в кожному розчині в загальному випадку неоднакові, у зв'язку із цим неоднакові й кількості перенесеної ними електрики. Відношення кількості електрики, перенесеної іонами даного виду, до загальної кількості електрики, що пройшла через електроліт, називається *числом переносу іона*:

$$t_i = \frac{Q_i}{Q}. \quad (4.41)$$

Кількість електрики Q_i , перенесена іонами i -го виду через даний переріз розчину електроліту, визначається за рівнянням:

$$Q_i = z_i F c_i u_i S \tau, \quad (4.42)$$

де z_i — величина заряду; c_i — концентрація, моль \cdot м $^{-3}$; u_i — рухливість, м $^2 \cdot$ В $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$; S — площа перерізу, м 2 ; τ — час, с.

Для розчину електроліту можна записати

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}, \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-}. \quad (4.43)$$

Підставляючи (4.42) в (4.43) і враховуючи умову електронейтральності $z_+ c_+ = z_- c_-$, одержимо:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \quad (4.44)$$

Очевидно, що

$$t_+ + t_- = 1. \quad (4.45)$$

Розглянемо наступну схему (рис. 4.3).

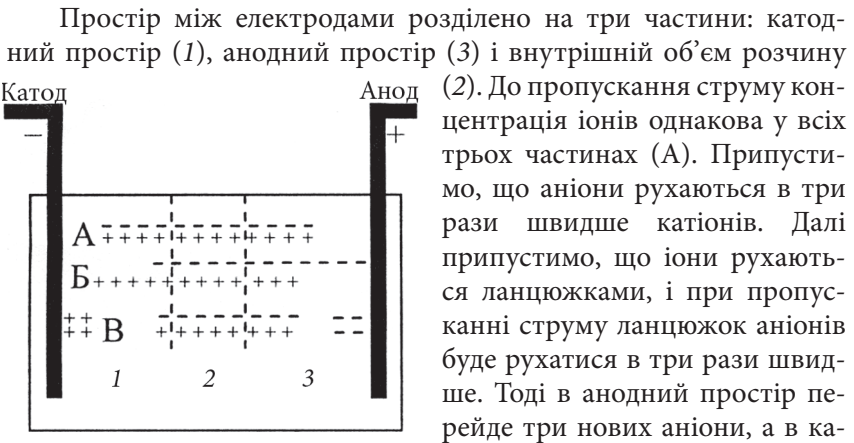


Рис. 4.3. Схема для визначення чисел переносу

До пропускання струму концентрація іонів однакова у всіх трьох частинах (А). Припустимо, що аніони рухаються в три рази швидше катіонів. Далі припустимо, що іони рухаються ланцюжками, і при пропусканні струму ланцюжок аніонів буде рухатися в три рази швидше. Тоді в анодний простір перейде три нових аніони, а в катодний (за цей же час) — тільки один новий катіон (Б). З анодного простору (3) піде один катіон, а з катодного (1) — три аніони. Надлишкові катіони розряджаються на катоді, а надлишкові аніони — на аноді, причому кількості їх рівні. Таким чином, розчин зберіг свою нейтральність, але концентрації іонів у катодному і анодному просторах стали різними (В). Розходження в кількостях електрики, перенесеної катіонами й аніонами, тільки змінює концентрацію електроліту біля катода й анода. Вимірявши зміни концентрацій у катодному $\Delta c_{\text{кат}}$ і анодному $\Delta c_{\text{ан}}$ просторах, можна обчислити числа переносу. Відношення зменшення концентрацій дорівнює відношенню чисел переносу:

$$\frac{\Delta c_{\text{кат}}}{\Delta c_{\text{ан}}} = \frac{t_-}{t_+}. \quad (4.46)$$

Цей метод визначення чисел переносу називається *методом Гітторфа*.

З рівняння (4.44) випливає, що відношення чисел переносу катіона та аніона дорівнює відношенню їх рухливостей, а отже, і їх електричних провідностей:

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_-} \quad (4.47)$$

або

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_+}{t_+ + t_-} \quad \text{та} \quad \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_-}{t_+ + t_-}. \quad (4.48)$$

Ураховуючи, що $\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty = \lambda^\infty$, а $t_+ + t_- = 1$, одержуємо:

$$\frac{\lambda_+^\infty}{\lambda^\infty} = t_+ \quad \text{та} \quad \frac{\lambda_-^\infty}{\lambda^\infty} = t_-,$$

звідки:

$$\lambda_+^\infty = \lambda^\infty \cdot t_+ \quad \text{та} \quad \lambda_-^\infty = \lambda^\infty \cdot t_- \quad (4.49)$$

Таким чином, іонні електричні провідності при нескінченно-му розведенні можуть бути знайдені за експериментальними значеннями граничних молярних провідностей електролітів і експериментальними значеннями чисел переносу іонів.

4.2.4. КОНДУКТОМЕТРИЯ

Метод фізико-хімічного дослідження, що базується на вимірюванні електричної провідності розчинів, називається *кондуктометрією*.

За допомогою кондуктометрії можна визначати різні фізико-хімічні характеристики електролітів: ступінь дисоціації, константу дисоціації, добуток розчинності, константу рівноваги хімічної реакції в розчині.

Визначення ступеня й константи дисоціації. Молярна електрична провідність при даному розведенні $\lambda = (u_+ + u_-)F\alpha$, а при нескінченному розведенні $\lambda^\infty = (u_+^\infty + u_-^\infty)F$. У розбавлених розчинах значення рухливостей u_+ і u_- незначно відрізняються від граничних значень рухливостей ($u_+ \approx u_+^\infty$ та $u_- \approx u_-^\infty$). Отже, відношення $\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha$.

Підставивши значення α у закон розведення Оствальда, одержуємо:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^\infty (\lambda^\infty - \lambda)} \quad (4.50)$$

Вимірявши опір розчину, обчислюють величину питомої електричної провідності за рівнянням (4.30), потім молярної електричної провідності за рівнянням (4.35). Значення λ^∞ розраховують за законом Кольрауша (4.37), використовуючи табличні значення граничних електричних провідностей іонів.



При 18 °С питома електрична провідність 0,0505 М розчину ацетатної кислоти $\kappa = 0,0318 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Граничні молярні електричні провідності іонів H^+ і CH_3COO^- дорівнюють відповідно 31,5 та 3,4 $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Розрахуємо константу дисоціації CH_3COOH .

4. Основи електрохімії

Розрахуємо молярну електричну провідність 0,0505 М розчину CH_3COOH :

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \quad \lambda = \frac{0,0318}{0,0505} = 0,630 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

За законом Кольрауша знаходимо граничну молярну електричну провідність ацетатної кислоти:

$$\lambda^\infty = 31,5 + 3,4 = 34,9 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Визначаємо константу дисоціації CH_3COOH :

$$K = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^\infty (\lambda^\infty - \lambda)} \quad K = \frac{(0,630)^2 \cdot 0,0505}{34,9 (34,9 - 0,630)} = 1,68 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Якщо довідкові дані щодо граничних провідностей відсутні, константу дисоціації можна визначити за *методом Крауса та Брея*.

Краус та Брей представили рівняння (4.50) у вигляді:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^\infty} + \frac{\lambda c}{(\lambda^\infty)^2 K}. \quad (4.51)$$

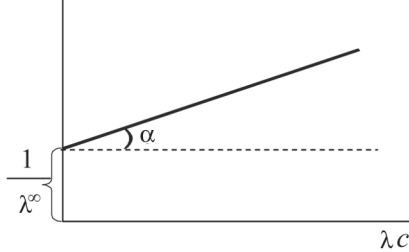


Рис. 4.4. Визначення константи дисоціації за Краусом та Бреєм

Побудувавши графік $1/\lambda = f(\lambda c)$ (рис. 4.4), визначають $1/\lambda^\infty$ — відрізок, що відтинає пряма на осі ординат, і константу дисоціації кислоти

ти $\left(\text{tg} \alpha = \frac{1}{(\lambda^\infty)^2 K} \right)$. Лінійна залежність $1/\lambda$ від λc виконується для електролітів з $K < 10^{-5}$.

Визначення розчинності важкорозчинного електроліту. Визначення розчинності базується на тому, що насичений розчин малорозчинного електроліту можна вважати нескінченно розбавленим. Отже, молярну електричну провідність такого розчину можна визначити за законом Кольрауша, використавши табличні дані. Питому електричну провідність насиченого розчину визначають експериментально і потім розраховують концентрацію (розчинність) за рівнянням:

$$c = \frac{\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty}. \quad (4.52)$$

(При вимірюванні к сильно розбавлених розчинів необхідно враховувати провідність води).



При 291 К питома електрична провідність насиченого розчину аргентум хлориду у воді становить $1,37 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Питома електрична провідність води при цій температурі дорівнює $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Обчислимо розчинність аргентум хлориду, якщо граничні молярні електричні провідності іонів Ag^+ і Cl^- при 291 К рівні відповідно 5,35 і 6,60 $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

$$c = \frac{1,37 \cdot 10^{-4} - 4,4 \cdot 10^{-6}}{5,35 + 6,60} = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Визначення концентрації розчину сильного електроліту. Будують калібрувальний графік κ – c і, вимірявши κ , за графіком знаходять значення концентрації розчину. Метод використовується в автоматичному контролі різних хімічних виробництв.

Кондуктометричне титрування. Велике практичне значення має кондуктометричне титрування, у якому точку еквівалентності знаходять за зміною електричної провідності розчину. Зміна провідності пов'язана з тим, що в процесі титрування одні іони замінюються іншими, що мають іншу рухливість.

Розглянемо, наприклад, як змінюється електрична провідність розчину при титруванні сильної кислоти лугом. Електрична провідність вихідного розчину велика, тому що в ньому присутні іони H^+ , що мають аномально високу рухливість (рис. 4.5).

При додаванні луку іони H^+ зв'язуються в молекули H_2O , замість H^+ з'являються менш рухливі катіони металу, електрична провідність знижується. Мінімальне значення вона буде мати в точці еквівалентності. По досягненні точки еквівалентності провідність зростає у зв'язку з появою надлишкових іонів металу й OH^- , при цьому пряма круто піднімається внаслідок високої рухливості гідроксид-іона. Точку еквівалентності визначають дуже точно графічною екстраполяцією.

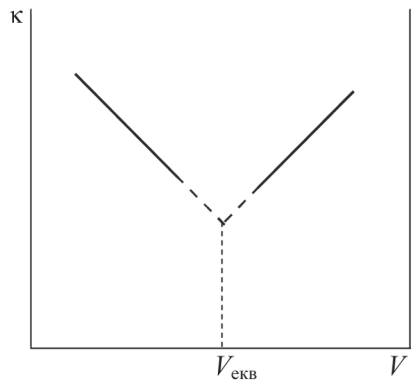


Рис. 4.5. Крива кондуктометричного титрування розчину HCl розчином NaOH

Кондуктометричне титрування має низку переваг у порівнянні зі звичайним індикаторним, з використанням кольорових індикаторів: об'єктивність і точність визначення, можливість аналізу

4. Основи електрохімії

мутних і забарвлених розчинів, можливість кількісного визначення дуже слабких основ і кислот, можливість аналізу багатокомпонентних систем.

Кондуктометричне титрування широко використовують для аналізу лікарських речовин: для визначення слабких кислот і речовин кислотного характеру — фенобарбіталу, сульфадимезину, сульфадиметоксину, тимолу; слабких основ — кофеїну, амідопірину; солей слабких кислот — натрій саліцилату та натрій бензоату; солей слабких основ — дибазолу, папаверину гідрохлориду та ін.



- ✓ *Питома електрична провідність — це провідність 1 м³ розчину.*
- ✓ *Питома електрична провідність залежить від числа іонів у розчині.*
- ✓ *Молярна електрична провідність — це провідність об'єму розчину, що містить 1 моль електроліту.*
- ✓ *Молярна електрична провідність залежить від ступеня дисоціації слабого електроліту й швидкості руху іонів сильного електроліту.*
- ✓ *Молярна електрична провідність при нескінченному розведенні дорівнює сумі граничних іонних електричних провідностей.*
- ✓ *λ^∞ для слабого електроліту розраховують за законом Кольрауша.*
- ✓ *λ^∞ для сильного електроліту знаходять екстраполяцією залежності $\lambda - \sqrt{c}$ на значення $c = 0$.*
- ✓ *Ступінь дисоціації можна розрахувати як відношення молярної провідності при даному розведенні до граничної молярної провідності.*
- ✓ *У кондуктометричному титруванні точку еквівалентності знаходять за зміною електричної провідності розчину.*

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Що називають рухливістю іона? Яка розмірність цієї величини? Яке співвідношення між рухливістю й іонною електричною провідністю?
2. Чим пояснити залежність молярної електричної провідності від концентрації розчину для сильних електролітів? Для слабких електролітів?

3. Чи можна графічно визначити величину граничної молярної електричної провідності для сильних електролітів? Для слабких електролітів?

4. Чи змінюється питома електрична провідність зі збільшенням температури? Чому?

5. Напишіть два рівняння Кольрауша для електричної провідності розчинів електролітів.

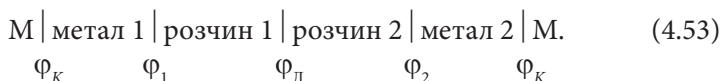
6. Які іони мають найбільшу рухливість у водних розчинах? Чому?

7. На чому засноване кондуктометричне титрування? У чому його переваги в порівнянні з індикаторним титруванням? Наведіть приклади використання кондуктометричного титрування у фармацевтичній практиці.

4.3. ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ Й ЕЛЕКТРОРУШІЙНІ СИЛИ

4.3.1. ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

Електрохімічна система, у якій за рахунок хімічних реакцій відбувається електрична робота, називається *гальванічним (електрохімічним) елементом*. Загальну схему гальванічного елемента можна представити таким чином:



Межі поділу фаз у схемі позначаються вертикальними лініями, М — металевий провідник (зазвичай у схемі елемента позначення провідника випускають).

Якщо на обох кінцях елемента знаходиться один і той самий провідник (М), елемент називають правильно розімкнутим. Різниця потенціалів на кінцях правильно розімкнутого елемента являє собою його електрорушійну силу (ЕРС). ЕРС гальванічного елемента дорівнює сумі стрибків потенціалів на границях поділу фаз:

$$E = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_{\text{Д}} + \varphi_{\text{К}} \quad (4.54)$$

де φ_1 та φ_2 — електродні потенціали; $\varphi_{\text{Д}}$ — дифузійний потенціал; $\varphi_{\text{К}}$ — контактний потенціал.

Розглянемо механізм виникнення електродного потенціалу на прикладі мідного електрода, зануреного в розчин CuSO_4 . Хімічні потенціали купрум (II)-катионів в металі й у розчині в загальному

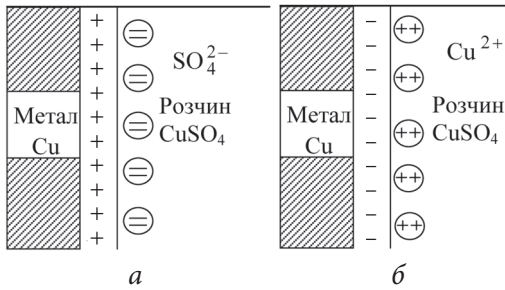


Рис. 4.6. Схема подвійного електричного шару:

- а — $\mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{розчин}} > \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{мет}}$;
- б — $\mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{розчин}} < \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{мет}}$;

ал купрум (II)-катіонів в розчині більший, ніж хімічний потенціал цих іонів у металі. Тоді при зануренні металу в розчин частина Cu^{2+} дегідратується та перейде на метал, створивши на ньому додатний заряд. Аніони SO_4^{2-} притягуються до зарядженої поверхні металу, виникає *подвійний електричний шар* (рис. 4.6, а) і пов'язана з ним різниця потенціалів, що змінюється доти, поки не настане рівновага.

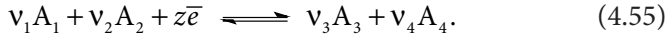
Якщо концентрація іонів у розчині мала та їх хімічний потенціал у розчині менший, ніж у металі, при зануренні металу в розчин буде спостерігатися зворотний процес. Купрум (II)-катіони переходять із кристалічної ґратки металу в розчин, і електрод набуває від'ємний заряд. Будова подвійного шару в цьому випадку зображена на рис. 4.6, б.

Різницю потенціалів між двома точками, розміщеними в різних фазах (гальвані-потенціал), виміряти неможливо, тому що при переході зарядженої частинки з однієї фази в іншу, крім електричної роботи, завжди виконується хімічна робота. Таким чином, абсолютне значення електродного потенціалу експериментально визначити неможливо, і на практиці користуються відносними величинами — ЕРС кола, складеного з даного електрода і стандартного, потенціал якого умовно приймають рівним нулю.

випадку неоднакові. Хімічний потенціал купрум (II)-катіонів в металі при даній температурі — величина постійна, хімічний потенціал купрум (II)-катіонів в розчині залежить від концентрації розчину. Припустимо, що концентрація розчину така, що хімічний потенціал

4.3.2. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ВИРАЗ ДЛЯ РІВНОВАЖНОГО ЕЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦІАЛУ

Припустимо, що на електроді оборотно та ізотермічно проходить реакція:



Електрична робота реакції $W_{\text{ел}}$ дорівнює добутку величини електродного потенціалу на заряд, що переноситься:

$$W_{\text{ел}} = zF\phi. \quad (4.56)$$

Електрична робота здійснюється за рахунок зменшення енергії Гіббса, що у свою чергу визначається за рівнянням ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа:

$$zF\phi = -\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}}, \quad (4.57)$$

де K — константа рівноваги реакції; a_1, a_2, a_3, a_4 — початкові (нерівноважні) активності реагентів.

З (4.57) випливає, що величина електродного потенціалу

$$\phi = \frac{RT}{zF} \ln K - RT \ln \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}}. \quad (4.58)$$

Якщо початкові активності дорівнюють одиниці, то:

$$\phi = \frac{RT}{zF} \ln K = \phi^0, \quad (4.59)$$

де ϕ^0 — стандартний електродний потенціал.

Стандартний електродний потенціал — це потенціал електрода за умови, що активності компонентів, які беруть участь в електродній реакції, дорівнюють одиниці.

Отже,

$$\phi = \phi^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}}. \quad (4.60)$$

Переходячи до десяткових логарифмів, одержуємо:

$$\phi = \phi^0 - \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}} \quad (4.61)$$

або

$$\phi = \phi^0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}}, \quad (4.62)$$

де $\theta = \frac{2,303RT}{F}$.

Величина $\frac{\theta}{z}$ називається *крутістю електродної функції*.

При $T = 298$ К рівняння (4.62) має вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}}. \quad (4.63)$$

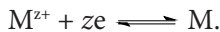
4.3.3. КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ

Залежно від природи електродної реакції розрізняють декілька типів електродів: електроди першого роду, другого роду, окиснювально-відновні, іонселективні.

Електроди першого роду

Електродом першого роду називають метал або неметал, занурений у розчин, що містить його іони.

Електрод першого роду можна представити у вигляді схеми: $M^{z+}|M$. Рівняння електродної реакції:



Відповідно до правил ІЮПАК реакцію, що відбувається на електроді, записують зліва направо як реакцію відновлення. Підстановка активностей речовин, що беруть участь в електродній реакції, у загальне рівняння електродного потенціалу (4.62) дає для електрода першого роду:

$$\varphi_{M|M^{z+}} = \varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_M}{a_{M^{z+}}}. \quad (4.64)$$

Якщо врахувати, що $a_M = \text{const}$ і прийняти її умовно рівною одиниці, вираз (4.64) спрощується:

$$\varphi_{M|M^{z+}} = \varphi^0 + \frac{\theta}{z} \lg a_{M^{z+}}. \quad (4.65)$$

Для розбавлених розчинів можна записати:

$$\varphi_{M|M^{z+}} = \varphi^0 + \frac{\theta}{z} \lg c_{M^{z+}}. \quad (4.66)$$

Рівняння (4.66) було вперше виведене Нернстом і називається *рівнянням Нерста*.

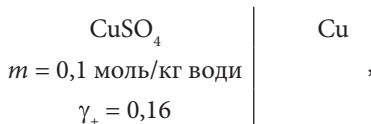
Потенціал електрода першого роду залежить від активності одного, певного виду іонів. Такі іони називають *потенціалвизначальними*.

Прикладом металевого електрода першого роду може бути мідний електрод: $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$. До неметалічних електродів першого роду належить, наприклад, селеновий електрод: $\text{Se}^{2-} | \text{Se}$.

Металевий електрод першого роду називається *електродом, оборотним до катіона*, а неметалічний — *електродом, оборотним до аніона*.



Розрахуємо потенціал електрода при 25 °С



якщо $\varphi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,337 \text{ В}$,

$$\varphi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg (m \cdot \gamma_{\pm}),$$

$$\varphi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}} = 0,337 + \frac{0,059}{2} \lg (0,1 \cdot 0,16) = 0,284 \text{ В.}$$

Різновидом електродів першого роду є газові електроди. *Газовий електрод* являє собою інертний метал (Pt, Pd), насичений газом і занурений у розчин, що містить іони цієї газоподібної речовини. Найбільш важливим представником газових електродів є *водневий електрод* (рис. 4.7). Платинова пластинка, вкрита електролітично шаром високодисперсної платини (платиноваю черню), занурена в розчин, через який пропускають очищений водень. Схема електрода: $\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}$. Молекули водню адсорбуються на поверхні платини, завдяки дії адсорбційних сил (див. розд. 6) дисоціюють на атоми, атоми окиснюються, і гідратовані іони переходять у розчин:

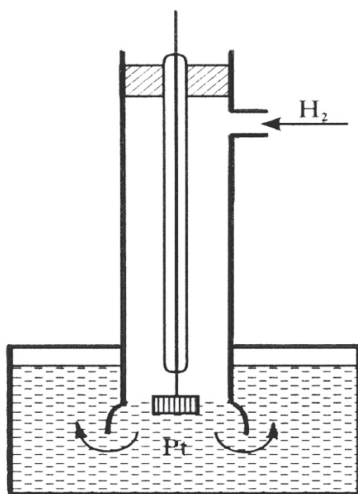
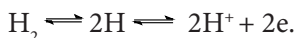
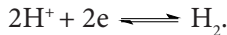


Рис. 4.7. Найпростіша конструкція водневого електрода

4. Основи електрохімії

Водневому електроду відповідає реакція:



Використовуючи рівняння (4.62), одержуємо:

$$\varphi_{\text{H}_2|\text{2H}^+} = \varphi^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{p_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}, \quad (4.67)$$

де p_{H_2} — парціальний тиск водню. Якщо $p_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа, то рівняння спрощується:

$$\varphi_{\text{H}_2|\text{2H}^+} = \varphi^0 + \theta \lg a_{\text{H}^+}. \quad (4.68)$$

Водневий електрод, що працює за умов $a_{\text{H}^+} = 1$, $p_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа, називається *стандартним*. Потенціал стандартного водневого електрода прийнятий рівним нулю при всіх температурах. Вимірявши ЕРС гальванічного елемента, складеного з даного електрода й стандартного водневого, одержують значення потенціалу даного електрода. Відповідно до прийнятої системи знаків від'ємний стандартний потенціал мають ті електроди, які відносно стандартного водневого електрода заряджаються негативно, і навпаки.

Ураховуючи, що стандартний потенціал водневого електрода дорівнює нулю, одержуємо кінцеве рівняння для потенціалу водневого електрода:

$$\varphi_{\text{H}_2|\text{2H}^+} = \theta \lg a_{\text{H}^+} = -\theta \text{pH}. \quad (4.69)$$



Обчислимо рН ін'єкційного розчину новокаїну (водний розчин з масовою часткою препарату 1 %), якщо потенціал водневого електрода в даній лікарській формі при 25 °С дорівнює $-0,249$ В.

$$\varphi_{\text{H}_2|\text{2H}^+} = -0,059 \text{ рН}; \quad \text{рН} = \frac{-\varphi_{\text{H}_2|\text{2H}^+}}{0,059};$$

$$\text{рН} = \frac{-(-0,249)}{0,059} = 4,22.$$

Великою перевагою водневого електрода є надійність і відтворюваність значень його потенціалу в різних розчинниках і при різних температурах. Водневий електрод широко застосовується для вимірювання різних термодинамічних характеристик розчинів електrolітів, для вимірювання рН стандартних буферних розчинів. Однак для одержання точних і відтворюваних значень ЕРС водневий електрод необхідно ретельно приготувати. Покриття платиновою черню має бути рівномірним і досить тонким. Газоподібний водень, що насичує платинову чернь, має бути очищеним від кисню й домішок, які

отруюють платинову чернь (сполуки арсену, ціаніди, сульфідна кислота). Деякі органічні сполуки (нітрофеноли, бензойна кислота) відновлюються воднем на платиновому каталізаторі. До недоліків водневого електрода варто віднести тривале встановлення рівноважного значення потенціалу, особливо в органічних розчинниках.

У зв'язку з експериментальними труднощами, що виникають при використанні водневого електрода, на практиці для вимірювання рН застосовують інші електроди, оборотні до іонів гідрогену, найчастіше — скляний електрод (див. Іонселективні електроди).

Електроди другого роду

Електрод другого роду складається з металу, вкритого шаром його важкорозчинної солі й зануреного в розчин, що містить аніони цієї солі. Електрод другого роду записують у вигляді схеми: $A^- | MA, M$. Рівняння електродної реакції:



Відповідно до рівняння (4.62) потенціал електрода другого роду можна представити у вигляді:

$$\varphi_{M,MA|A^{z-}} = \varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_M \cdot a_{A^{z-}}}{a_{MA}}. \quad (4.70)$$

Ураховуючи сталість a_M і a_{MA} , одержуємо:

$$\varphi_{M,MA|A^{z-}} = \varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg a_{A^{z-}}. \quad (4.71)$$

Із рівняння (4.71) випливає, що електрод другого роду оборотний до аніона. Потенціал цього електрода можна виразити також через активність іонів відповідного металу, використовуючи добуток розчинності важкорозчинної солі:

$$K_{SMA} = a_{M^{z+}} \cdot a_{A^{z-}}. \quad (4.72)$$

Підставивши в рівняння (4.71) значення $a_{A^{z-}}$ з (4.72), одержуємо вираз:

$$\varphi_{M,MA|A^{z-}} = \varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg K_{SMA} + \frac{\theta}{z} \lg a_{M^{z+}}. \quad (4.73)$$

Уведемо позначення: $\varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg K_{SMA} = \varphi^{0'}$.

Тоді рівняння (4.73) запишеться у вигляді:

$$\varphi_{M,MA|A^{z-}} = \varphi^{0'} + \frac{\theta}{z} \lg a_{M^{z+}}, \quad (4.74)$$

де $\varphi^{0'}$ — стандартний потенціал електрода першого роду. Таким чином, порівнюючи стандартні потенціали відповідних електродів

4. Основи електрохімії

першого й другого роду, можна визначати добутки розчинності важкорозчинних солей.



Для електрода $\text{Cl}^-|\text{CuCl}, \text{Cu}$ стандартний потенціал $\varphi^0 = 0,137 \text{ В}$. Обчислимо добуток розчинності CuCl при 298 К , якщо φ' для електрода $\text{Cu}^+|\text{Cu}$ дорівнює $0,521 \text{ В}$.

$$\varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg K_{\text{SMA}} = \varphi'; \quad \lg K_{\text{SMA}} = \frac{\varphi^0 - \varphi'}{0,059};$$

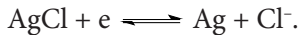
$$\lg K_{\text{SCuCl}} = \frac{0,137 - 0,521}{0,059} = -6,5085; \quad K_{\text{SCuCl}} = 3,10 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}.$$

Електроди другого роду, зокрема хлоридосрібний і каломельний електроди, широко застосовуються в електрохімічних вимірюваннях як електроди порівняння.

Хлоридосрібний електрод можна представити у вигляді схеми:



Конструкція хлоридосрібного електрода наведена на рис. 4.8. Срібний дріт (1) вкритий шаром аргентум хлориду (2) і опущений у розчин калій хлориду (3). Електролітичний контакт здійснюється через азбестову нитку, упаяну в скло (4). На хлоридосрібному електроді проходить реакція:



Потенціал хлоридосрібного електрода визначається за рівнянням:

$$\varphi_{\text{Ag, AgCl}|\text{Cl}^-} = \varphi^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \text{ при } 298 \text{ К}.$$

У *каломельному електроді* (рис. 4.9) паста зі ртуті і каломелі (1) поміщується у розчин калій хлориду (2), електролітичний контакт здійснюється за допомогою азбестової нитки (3). Схема каломельного електрода: $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$.

Йому відповідає реакція:



Рівняння для електродного потенціалу:

$$\varphi_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = \varphi^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \text{ при } 298 \text{ К}.$$

Зазвичай використовують каломельні електроди, що містять $0,1 \text{ М}$, $1,0 \text{ М}$ та насичений розчин калій хлориду. Їх потенціали при 298 К дорівнюють відповідно $0,3341$; $0,2812$; $0,2425 \text{ В}$.

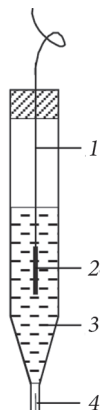


Рис. 4.8. Хлоридосрібний електрод:

- 1 — срібний дріт;
2 — аргентум хлорид;
3 — розчин калій хлориду;
4 — азбестова нитка

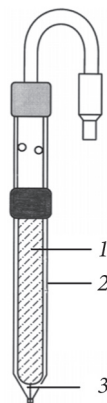
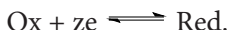


Рис. 4.9. Каломельний електрод паличкового типу:

- 1 — паста зі ртуті та каломелі;
2 — розчин калій хлориду;
3 — азбестова нитка

Окиснювально-відновні електроди

На будь-якому електроді проходить окиснювально-відновна реакція, і з цієї точки зору будь-який електрод можна назвати окиснювально-відновним. Однак *окиснювально-відновними*, або редокс-електродами, називають тільки такі електроди, метал яких не бере участі в електродній реакції, а лише переносить електрони для реакції, що проходить у розчині між окисненою й відновленою формами. Для цього використовують звичайно благородний метал. Окиснювально-відновний електрод записують: Ox, Red | Pt, а електродну реакцію виражають загальним рівнянням:



Електродний потенціал дорівнює:

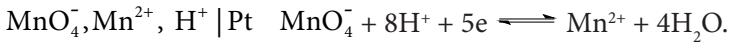
$$\varphi_{\text{Red}|\text{Ox}} = \varphi^0 - \frac{\theta}{z} \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}. \quad (4.75)$$

Окиснювально-відновні електроди бувають двох видів: прості та складні. У простих електродах реакція полягає у зміні заряду іонів без зміни їх складу:

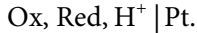


4. Основи електрохімії

У складних електродах змінюються заряд іонів та їх склад:

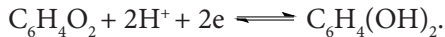


Як видно, у цьому випадку в електродній реакції беруть участь іони гідрогену й молекули води. Активність води завжди стала, тому складний редокс-електрод записують так:



Таким чином, потенціал складного редокс-електрода залежить від рН розчину.

До складних окиснювально-відновних електродів належить *хінгідронний електрод*. Хінгідрон являє собою кристалічний продукт — сполуку хінону $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ з гідрохіноном $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Він малорозчинний у воді й у розчині розпадається на хінон і гідрохінон. У насиченому розчині утворюється еквімолекулярна суміш хінону й гідрохінону. Схема хінгідронного електрода: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{H}^+ | \text{Pt}$. На електроді проходить реакція:



Вираз для потенціалу хінгідронного електрода:

$$\varphi_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 | \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} = \varphi^0 - \frac{\theta}{2} \lg \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}}{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^2}.$$

Враховуючи те, що активності хінону й гідрохінону в насиченому розчині рівні, одержуємо:

$$\varphi_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 | \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} = \varphi^0 + \theta \lg a_{\text{H}^+}. \quad (4.76)$$

Стандартний потенціал хінгідронного електрода дорівнює 0,699 В при 298 К.

Таким чином, хінгідронний електрод можна застосовувати для вимірювання рН. Конструкція електрода дуже проста (у розчин кидають щіпку хінгідрона й занурюють платинову пластинку), однак його не використовують у лужних середовищах і в присутності сильних окиснювачів і відновників.



Розрахуємо рН ін'єкційного розчину димедролу (водний розчин з масовою часткою препарату 1 %), якщо потенціал хінгідронного електрода в цьому розчині при 25 °С дорівнює 0,365 В.

$$\varphi = \varphi^0 - 0,059 \text{ рН},$$

$$\text{рН} = \frac{\varphi^0 - \varphi}{0,059}; \quad \text{рН} = \frac{0,699 - 0,365}{0,059} = 5,66.$$

Іонселективні електроди

Потенціали всіх розглянутих вище електродів визначаються редокс-процесами, що відбуваються за участю електронів. В останні роки широке розповсюдження одержав принципово інший тип електродів, в електродній реакції яких електрони не беруть участь, а їх потенціали визначаються процесами розподілу іонів між мембраною й розчином. Такі електроди дають можливість селективно визначати будь-який іон у присутності інших іонів. Їх називають *іонселективними електродами* (ICE). Першим представником ICE був електрод зі скляною мембраною — скляний електрод. Нині створені ICE на основі рідких і твердих іонітів; моно- і полікристалів, елементоорганічних сполук, мембраноактивних комплексонів. Широко застосовуються електроди, селективні до іонів K^+ , Na^+ , Tl^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , CN^- , BF_4^- , SCN^- , CCl_4^- , CO_3^{2-} . Створено рідинні електроди для органічних іонів, ферментні й субстратні, а також газочутливі електроди.

Рівняння для потенціалу іонообмінної мембрани, яка контактує з розчином, що містить два мембраноактивних іони A^+ і B^+ , здатних проникати в мембрану й впливати на її потенціал, було виведено вперше Б.П. Нікольським. В основі теорії Нікольського лежить припущення, що між іонітовою мембраною та контактуючим розчином проходить реакція обміну іонами A^+ і B^+ , яку можна записати:



(риска над символом означає приналежність іона мембрані).

Реакції (4.77) відповідає константа рівноваги:

$$K_{A-B} = \frac{a_{A^+} \cdot \bar{a}_{B^+}}{a_{A^+} \cdot \bar{a}_{B^+}} \quad (4.78)$$

Величину K_{A-B} , яка визначає здатність іонів B^+ витіснити з мембрани іони A^+ , називають константою обміну іонів A^+ і B^+ . Схему A^+ -селективного електрода можна представити у вигляді:

Досліджуваний	Мембрана	Стандартний	
розчин		розчин	AgCl, Ag.
A^+, B^+	A^+, B^+	A^+, Cl^-	
} ICE			

Мембрана розділяє два розчини (досліджуваний і стандартний), що містять іони, здатні проникати в мембрану й рухатися

в ній. Стандартний розчин містить тільки один вид мембрано-активних іонів — A^+ . Склад стандартного розчину залишається незмінним. Досліджуваний розчин містить іони A^+ і B^+ , склад його змінюється. Для потенціалу A^+ -селективного електрода Нікольський одержав рівняння:

$$\varphi_{ICE} = \text{const} + \theta \lg(a_{A^+} + K_{A-B} \cdot a_{B^+}). \quad (4.79)$$

Слід зазначити, що рівняння (4.79) було виведено без урахування дифузійного потенціалу, який виникає в мембрані внаслідок різної рухливості іонів A^+ і B^+ . У результаті урахування дифузійного потенціалу рівняння (4.79) було перетворене:

$$\varphi_{ICE} = \text{const} + \theta \lg(a_{A^+} + K_{A/B} \cdot a_{B^+}). \quad (4.80)$$

За формою рівняння (4.79) і (4.80) однакові. Але константа $K_{A/B}$ має більш складний зміст, ніж K_{A-B} , тому що містить множник, що враховує роль відносних рухливостей іонів.

Рівняння (4.80) — основне рівняння теорії ICE, а величина $K_{A/B}$ — основна характеристика властивостей ICE. З одного боку, вона пов'язана з відносною рухливістю іонів у мембрані: чим більша рухливість заважаючого іона B^+ , тим більший його вплив на потенціал A^+ -селективного електрода. З іншого боку, $K_{A/B}$ залежить від селективності поглинання мембраною іона при іонному обміні. Величину $K_{A/B}$ називають *коефіцієнтом селективності ICE*, або *коефіцієнтом впливу іонів B^+ на A^+ -функцію електрода*.

Найбільш розповсюдженими ICE є скляні електроди. Спочатку були створені скляні електроди з водневою функцією, нині розроблені й широко застосовуються скляні електроди з металевими функціями.

Стекла, що містять оксиди силіцію, натрію й кальцію, мають різко виражену специфічну спорідненість до іонів H^+ . Внаслідок цього при контакті з кислими розчинами іони натрію в поверхневому шарі скла майже повністю заміщуються на іони H^+ . Потенціал скляного електрода підпорядковується такому рівнянню (у присутності заважаючих іонів натрію):

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \theta \lg(a_{H^+} + K_{H/Na} \cdot a_{Na^+}). \quad (4.81)$$

Коефіцієнт впливу іонів натрію дуже малий (10^{-14} – 10^{-12}), тому до $pH = 12$ $K_{H/Na} \cdot a_{Na^+} \ll a_{H^+}$ і рівняння набуває вигляду:

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \theta \lg a_{H^+} = \text{const} - \theta pH. \quad (4.82)$$

Таким чином, у кислих, нейтральних і слаболужних розчинах скляні електроди із зазначених вище стекел використовуються для вимірювань рН.

Схема скляного електрода з водневою функцією має вигляд:



Скляний електрод зображений на рис. 4.10. Це тонкостінна кулька з електродного скла (1), заповнена розчином HCl (2), у який занурений хлоридосрібний електрод (3). Перед використанням скляний електрод вимочують протягом декількох годин в 0,1 М розчині HCl, а потім перевіряють його водневу функцію. Для цього вимірюють ЕРС кола, складеного зі скляного електрода й допоміжного (хлоридосрібного, каломельного), будують калібрувальний графік E -рН, крутість

електродної функції $\theta = \frac{2,303RT}{F}$ (при 298 К

$\theta = 0,059$ В), дорівнює кутовому коефіцієнту калібрувальної прямої, узятиму із протилежним знаком (рис. 4.11).

У зв'язку з тим, що скляний електрод має великий опір, для вимірювань із цим електродом використовують рН-метри або іоніметри. рН-метр або іоніметр стандартизують за допомогою буферних розчинів з відомим значенням рН, а потім вимірюють рН у досліджуваному розчині. Потенціал скляного електрода змінюється з часом, тому прилад необхідно настраювати щодня. Зазначена обставина належить до числа недоліків скляного електрода, як і те, що з ним не можна працювати в сильнолужних розчинах. Однак скляний електрод практично витіснив усі інші електроди з водневою функцією у зв'язку з цілою низкою переваг: швидкість установлення потенціалу, простота конструкції, можливість використання в присутності окиснювачів

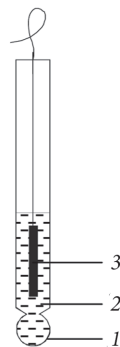


Рис. 4.10. Скляний електрод:
1 — кулька з електродного скла;
2 — розчин HCl;
3 — хлоридосрібний електрод

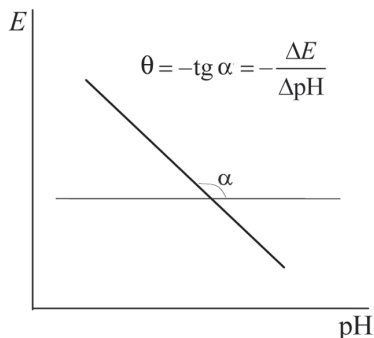


Рис. 4.11. Калібрувальний графік для скляного електрода

Однак скляний електрод практично витіснив усі інші електроди з водневою функцією у зв'язку з цілою низкою переваг: швидкість установлення потенціалу, простота конструкції, можливість використання в присутності окиснювачів

4. Основи електрохімії

і відновників, в органічних розчинниках, у мутних і забарвлених розчинах.

У сильнолужних розчинах $a_{\text{H}^+} \ll K_{\text{H/Na}} a_{\text{Na}^+}$ і електрод набуває Na-функцію:

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \theta \lg K_{\text{H/Na}} + \theta \lg a_{\text{Na}^+} = \text{const}' + \theta \lg a_{\text{Na}^+}. \quad (4.83)$$

Введення до складу скла оксидів барію, цезію, лантану й заміна оксиду натрію на оксид літію значно розширює область водневої функції скляного електрода. Зараз створені H^+ -скляні електроди, які працюють в інтервалі рН від -2 до 14 і при температурах до 100 – 150 °С.

Введення до складу скла оксидів алюмінію й бору підсилює металеву функцію скляного електрода. У такий спосіб удалося створити іонселективні електроди для іонів Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , Ag^+ , Tl^+ .



✓ Стандартний електродний потенціал — це потенціал електрода при активностях учасників електродної реакції, що дорівнюють одиниці.

✓ Крутістю електродної функції називається величина $\frac{\theta}{z}$, де
$$\theta = \frac{2,303RT}{F}.$$

✓ Електрод першого роду — це метал або неметал, який знаходиться у розчині своїх іонів.

✓ Оборотність електрода до будь-яких іонів означає, що потенціал цього електрода лінійно залежить від логарифма активності цих іонів.

✓ Потенціал стандартного водневого електрода прийнятий рівним нулю при всіх температурах і в усіх розчинниках.

✓ Електрод другого роду — це метал, вкритий його важкорозчинною сіллю і занурений у розчин з аніонами цієї солі.

✓ Електроди другого роду використовують у потенціометрії як електроди порівняння.

✓ У редокс-електроді метал не бере участі в електродній реакції.

✓ Хінгідронний електрод — складний редокс-електрод, який використовують для вимірювання рН.

✓ У іонселективних електродах потенціал установлюється за рахунок обміну іонами між електродною мембраною й розчином.

✓ *Перевірити водневу функцію скляного електрода — означає довести, що потенціал його підпорядковується рівнянню Нернста.*

4.3.4. КЛАСИФІКАЦІЯ ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Комбінуючи різні за природою електроди, можна одержати різноманітні гальванічні елементи або електрохімічні кола. Гальванічні елементи класифікують за різними ознаками:

- 1) за ознаками оборотності розрізняють оборотні й необоротні гальванічні елементи;
- 2) за наявністю або відсутністю рідинної межі розрізняють кола з переносом і без переносу;
- 3) за характером процесу (хімічний процес або процес вирівнювання концентрацій) розрізняють хімічні й концентраційні елементи.

Оборотні й необоротні гальванічні елементи

Для *оборотного гальванічного елемента* мають здійснюватись дві умови: 1) оборотність хімічної реакції, що проходить в елементі; 2) рівноважні умови роботи елемента, тобто елемент має давати нескінченно малий струм, для цього ЕРС його повинна компенсуватися різницею потенціалів зовнішнього джерела струму.

Розглянемо ці поняття на прикладі одного з найбільш простих гальванічних елементів — елемента Якобі–Данієля (рис. 4.12). Він складається із цинкового й мідного електродів, занурених у розчини своїх солей. Схема елемента:

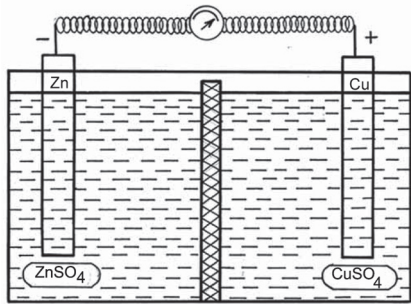
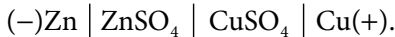
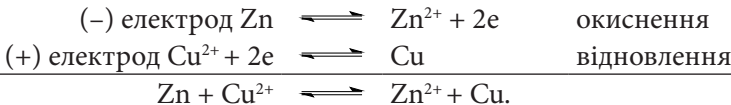


Рис. 4.12. Елемент Якобі–Данієля



Цинк має більш високу здатність посилати іони в розчин, ніж мідь. Тому якщо пластинки з'єднати дротом, то електрони потечуть по ньому до мідної пластинки, даючи при цьому струм за рахунок окиснювально-відновної реакції:



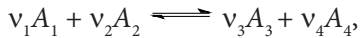
4. Основи електрохімії

Якщо цей елемент замкнути на зовнішнє джерело струму, ЕРС якого на нескінченно малу величину більша, ніж ЕРС елемента Якобі–Данієля, то в останньому будуть проходити процеси, зворотні тим, які ми розглянули: на цинковому електроді буде виділятися цинк, а мідний електрод буде розчинятися. Це свідчить про оборотність хімічної реакції в елементі. Якщо ж ЕРС зовнішнього елемента буде на нескінченно малу величину менша ЕРС елемента Якобі–Данієля, то останній буде давати нескінченно малий струм, тобто працювати в рівноважних (оборотних) умовах.

Таким чином, елемент Якобі–Данієля належить до оборотних гальванічних елементів.

Прикладом необоротного кола може бути елемент, у якому обидва електроди занурені в розчин купрум сульфату: $\text{Zn} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$. При прикладенні ЕРС, що перевищує ЕРС елемента, на лівому електроді буде відбуватися виділення міді, а не цинку, тобто реакція, що проходить в елементі, необоротна.

Вираз для ЕРС оборотного гальванічного елемента можна одержати, виходячи з того, що робота, яка здійснюється в ньому, дорівнює максимальній корисній роботі, тобто дорівнює зменшенню енергії Гіббса, що визначається за рівнянням ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа. Якщо в елементі проходить реакція:



то

$$W_{\text{ел}} = zFE = -\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}}. \quad (4.84)$$

Звідси:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}}. \quad (4.85)$$

При початкових активностях, що дорівнюють одиниці, одержуємо:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K = E^0, \quad (4.86)$$

де E^0 — стандартна ЕРС, тобто ЕРС елемента при активностях реагентів, що дорівнюють одиниці.

Підставивши (4.86) у (4.85) і перейшовши до десяткових логарифмів, маємо:

$$E = E^0 - \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}}. \quad (4.87)$$

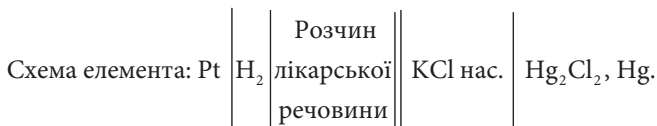
Для 298 К рівняння набуває вигляду:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_3^{v_3} \cdot a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2}}. \quad (4.88)$$

Величина ЕРС гальванічного елемента може бути визначена як різниця електродних потенціалів. Слід зазначити, що гальванічний елемент завжди записують таким чином, щоб на лівому електроді проходив процес окиснення, а на правому — відновлення, і від значення потенціалу правого електрода (додатнього) віднімають значення потенціалу лівого електрода (від'ємного).



ЕРС елемента, що складається з водневого електрода в розчині лікарської речовини й насиченого каломельного електрода, дорівнює 0,500 В при 298 К. Напишемо схему елемента й рівняння реакції, що проходить у ньому. Визначимо рН розчину лікарської речовини.



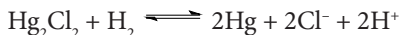
На каломельному електроді проходить реакція



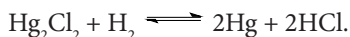
на водневому електроді



Віднімаємо рівняння (2) від рівняння (1) і одержуємо рівняння реакції, що відбувається в гальванічному елементі:



або в молекулярному вигляді:



$$E = \varphi_{\text{кал}} - \varphi_{\text{вод}}.$$

Потенціал насиченого каломельного електрода при 298 К дорівнює 0,242 В. Потенціал водневого електрода $\varphi_{\text{вод}} = -0,059$ рН.

$$E = 0,242 + 0,059 \text{ рН};$$

$$0,500 = 0,242 + 0,059 \text{ рН};$$

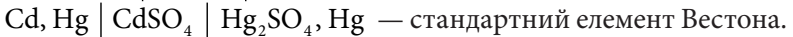
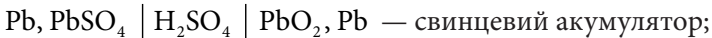
$$\text{рН} = 4,37.$$

Кола без переносу й з переносом

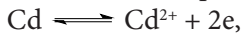
У колі без переносу обидва електроди занурені в один розчин, рідинна межа відсутня. Приклади кіл без переносу:



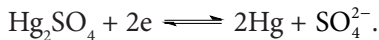
$\text{Ag}, \text{AgCl} \mid \text{HCl} \mid \text{скл. мемб.} \mid \text{HCl} \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$ — скляно-хлоридо-срібний елемент;



ЕРС елемента Вестона відрізняється сталістю в часі та малим температурним коефіцієнтом. Лівий електрод оборотний до іонів Cd^{2+} :



а правий — до іонів SO_4^{2-} :



У колі з переносом електроди занурені в різні розчини, що контактують між собою:



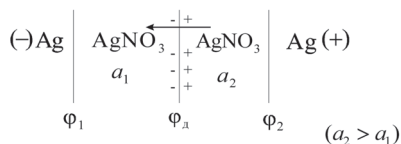
Слід зазначити, що в колах з переносом на межі між розчинами виникають дифузійний (розчини в одному розчиннику) або рідинний (розчини в різних розчинниках) потенціал.

Хімічні та концентраційні кола

Хімічне коло — це система, що складається із двох різних електродів; джерелом електричної енергії є хімічна реакція, що відбувається в колі.

Концентраційне коло складається із двох однакових електродів, занурених у розчини з різними активностями; у ньому джерелом електричної енергії служить енергія переносу речовини з розчину з більшою активністю в розчин з меншою активністю.

Прикладом концентраційного кола може бути елемент, складений із двох срібних електродів:



Електрод, занурений у розбавлений розчин, надсилає в нього аргентум-катіони й заряджається негативно. На електроді, зануреному в концентрований розчин, аргентум-катіони осаджуються, заряджаючи його позитивно, тобто на обох електродах ідуть процеси в напрямку вирівнювання активностей. Ці процеси спонтанні й супроводжуються зменшенням енергії Гіббса. Електрична робота здійснюється за рахунок зменшення енергії Гіббса.

У наведеному концентраційному елементі виникають три стрибки потенціалу: два на межах метал–розчин, а третій — на межі між розчинами. Цей потенціал називається *дифузійним* і виникає внаслідок різної швидкості руху катіона й аніона. Іони NO_3^- , що мають більшу рухливість, дифундують у розбавлений розчин швидше, ніж іони Ag^+ , і межа поділу двох розчинів заряджається негативно з боку розбавленого розчину й позитивно — з боку концентрованого. Виникає подвійний електричний шар і стрибок потенціалу. Різниця потенціалів, що виникає, прискорює рух аргентум-катіонів й сповільнює рух нітрат-іонів, поки швидкості іонів, що дифундують, не зрівняються й речовина не почне дифундувати як єдине ціле. Із цього моменту величина дифузійного потенціалу не змінюється.

Вираз для дифузійного потенціалу можна одержати таким чином.

Припустимо, що через подвійний шар іонів перенесений 1 моль іонів при величині дифузійного потенціалу φ_d . Тоді електрична робота дорівнює:

$$W_{\text{ел}} = F\varphi_d. \quad (4.89)$$

Перенос електрики здійснений у результаті руху катіонів і аніонів. При роботі елемента нітрат-іони переходять із концентрованого розчину в розбавлений, що супроводжується одержанням роботи:

$$W_1 = t_{\text{NO}_3^-} \cdot RT \ln \frac{a_2}{a_1} = - \frac{u_{\text{NO}_3^-}}{u_{\text{NO}_3^-} + u_{\text{Ag}^+}} RT \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (4.90)$$

де $t_{\text{NO}_3^-}$ — число переносу нітрат-іона. Аргентум-катіони при роботі елемента переходять із розбавленого розчину в концентрований, що вимагає витрати роботи:

$$W_2 = -t_{\text{Ag}^+} \cdot RT \ln \frac{a_2}{a_1} = - \frac{u_{\text{Ag}^+}}{u_{\text{Ag}^+} + u_{\text{NO}_3^-}} RT \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (4.91)$$

Сумарна робота дорівнює: $W_{\text{ел}} = W_1 + W_2$ і

$$F \cdot \varphi_{\text{д}} = \frac{u_{\text{NO}_3^-} - u_{\text{Ag}^+}}{u_{\text{NO}_3^-} + u_{\text{Ag}^+}} RT \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (4.92)$$

Звідси:

$$\varphi_{\text{д}} = \frac{u_{\text{NO}_3^-} - u_{\text{Ag}^+}}{u_{\text{NO}_3^-} + u_{\text{Ag}^+}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (4.93)$$

З (4.93) випливає, що при однакових швидкостях руху іонів величина дифузійного потенціалу дорівнює нулю.

ЕРС концентраційного кола з переносом:

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_{\text{д}}. \quad (4.94)$$

Підставляючи в (4.94) величини потенціалів електродів і величину дифузійного потенціалу, одержуємо:

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_2 - \frac{RT}{F} \ln a_1 + \frac{u_{\text{NO}_3^-} - u_{\text{Ag}^+}}{u_{\text{NO}_3^-} + u_{\text{Ag}^+}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (4.95)$$

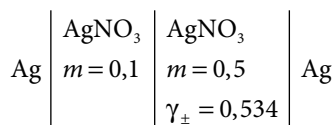
або

$$E = \frac{2u_{\text{NO}_3^-}}{u_{\text{NO}_3^-} + u_{\text{Ag}^+}} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (4.96)$$

Як ми вже зазначали, дифузійні потенціали виникають у всіх колах з переносом і їх необхідно враховувати при обчисленні ЕРС гальванічного елемента. У розглянутому вище прикладі передбачалося, що числа переносу не залежать від концентрації. Для точних розрахунків необхідно знати числа переносу як функції концентрації, що значно ускладнює розрахунок дифузійного потенціалу. На практиці дифузійний потенціал зменшують, поміщаючи між розчинами *сольовий місток*, тобто концентрований розчин солі з близькими рухливостями катіона й аніона (KCl , NH_4NO_3 , NH_4Cl). У цьому випадку іони концентрованого розчину проводять практично весь струм у зонах контакту розчинів, рухливості іонів близькі, і дифузійний потенціал різко знижується. Однак у колі з переносом завжди, навіть при наявності сольового містка, існує залишковий дифузійний потенціал, тому для прецизійних вимірювань використовують кола без переносу.



Дифузійний потенціал, що виникає в гальванічному елементі



4.3. Електродні потенціали й електрорушійні сили

дорівнює 0,0022 В при 298 К. Розрахуємо середній іонний коефіцієнт активності AgNO_3 у розчині лівого напівелемента, якщо рухливості іонів Ag^+ і NO_3^- дорівнюють відповідно $5,6 \cdot 10^{-8}$ і $6,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$.

Відповідно до $\varphi_{\text{д}} = \frac{u_{\text{NO}_3^-} - u_{\text{Ag}^+}}{u_{\text{NO}_3^-} + u_{\text{Ag}^+}} \cdot 0,059 \lg \frac{a_2}{a_1}$ дифузійний потенціал дорівнює:

$$0,0022 = \frac{6,4 \cdot 10^{-8} - 5,6 \cdot 10^{-8}}{6,4 \cdot 10^{-8} + 5,6 \cdot 10^{-8}} \cdot 0,059 \lg \frac{a_2}{a_1}.$$

Активність визначаємо за рівнянням:

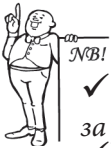
$$a_{\pm} = m\gamma_{\pm}.$$

Отже,

$$0,0022 = \frac{6,4 \cdot 10^{-8} - 5,6 \cdot 10^{-8}}{6,4 \cdot 10^{-8} + 5,6 \cdot 10^{-8}} \cdot 0,059 \lg \frac{0,5 \cdot 0,534}{0,1 \cdot \gamma_{\pm}}.$$

Звідки:

$$\gamma_{\pm} = 0,735.$$



✓ У гальванічному елементі електрична робота відбувається за рахунок зменшення енергії Гіббса.

✓ Гальванічні елементи класифікують за ознаками оборотності, наявності або відсутності рідинної межі та за характером процесу (хімічний або процес вирівнювання концентрацій).

✓ Стандартна ЕРС — це ЕРС елемента при активностях реагентів, що дорівнюють одиниці.

✓ У схемі гальванічного елемента праворуч записують додатний електрод, ліворуч — від'ємний.

✓ При розрахунку ЕРС із потенціалу додатнього електрода віднімають потенціал від'ємного.

✓ У колі без переносу обидва електроди перебувають в одному розчині, а в колі з переносом — у різних розчинах.

✓ Хімічне коло складається з різних електродів, концентраційне — з однакових.

✓ Дифузійний потенціал виникає внаслідок різної рухливості іонів.

✓ Дифузійний потенціал елімінують (зменшують) за допомогою сольового містка, що у схемі елемента позначається подвійною рискою.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Що називається гальванічним елементом? Які стрибки потенціалів виникають у гальванічному елементі?
2. Чому неможливо експериментально визначити абсолютну величину електродного потенціалу? Що таке відносний електродний потенціал?
3. Що називається стандартним електродним потенціалом?
4. Яке застосування знаходять електроди другого роду?
5. Для чого платинову пластинку у водневому електроді покривають платиновою черню? Яким має бути покриття?
6. Чому водень, який використовують у водневому електроді, ретельно очищають?
7. Які електроди використовують як електроди порівняння?
8. Які електроди відносять до окиснювально-відновних?
9. Чим відрізняються прості й складні редокс-електроди?
10. До якого типу електродів належить хінгідронний електрод? Чому його можна використовувати для вимірювання рН?
11. У чому полягає принципова відмінність ІСЕ від інших електродів?
12. Яка величина є основною характеристикою ІСЕ? Чому? Які фактори впливають на цю величину?
13. У чому переваги й недоліки скляного електрода порівняно з водневим?
14. Чому скляний електрод не можна використовувати для вимірювань рН у сильнолужних розчинах?
15. Як підсилити водневу або металеву функцію скляної мембрани?
16. Які дві умови мають дотримуватися для оборотного гальванічного елемента?
17. Що таке стандартна ЕРС?
18. Чим відрізняються хімічні й концентраційні гальванічні елементи?
19. ЕРС якого елемента не залежить від величин стандартних електродних потенціалів?
20. Чим відрізняються кола без переносу й з переносом?
21. Чому в колах з переносом виникає дифузійний потенціал? Як його елімінувати?
22. Чому для прецизійних вимірювань використовують кола без переносу?
23. Чому сольовий місток зменшує дифузійний потенціал?

4.4. ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

Потенціометрія — це фізико-хімічний метод дослідження, що ґрунтується на вимірюванні ЕРС. Переваги потенціометричного методу: 1) можливість визначення різних фізико-хімічних характеристик; 2) висока точність вимірювання ЕРС; 3) відносна простота обладнання.

Існують два види потенціометричних вимірювань: *пряма потенціометрія й потенціометричне титрування*. За допомогою прямої потенціометрії зазвичай визначають активність іонів, що містяться в розчині; всі розрахунки базуються на рівнянні Нернста. При потенціометричному титруванні визначається загальний вміст електроліту в розчині, незалежно від того, перебуває він у вигляді іонів чи у вигляді сполук.

Для будь-якого потенціометричного визначення необхідно скласти гальванічний елемент із індикаторного електрода, оборотного до досліджуваних іонів, і електрода порівняння. До індикаторного електрода в прямій потенціометрії ставиться низка вимог: точна оборотність до іонів, що визначаються, висока селективність, стійке й відтворюване значення потенціалу, простота у використанні й доступність. Електрод порівняння повинен мати стійкий і відтворюваний потенціал. Найчастіше електродами порівняння служать електроди другого роду.

При потенціометричному титруванні до індикаторних електродів не пред'являються такі високі вимоги. Індикаторний електрод повинен давати закономірну зміну потенціалу зі зміною концентрації іонів, які визначають для того, щоб забезпечити надійне визначення точки еквівалентності.

Пряма потенціометрія дає найбільш точні результати при використанні кіл без переносу у зв'язку з відсутністю в них дифузійного (рідинного) потенціалу.

У колах без переносу визначають термодинамічні характеристики реакції, що проходить в гальванічному елементі, середні коефіцієнти активності електролітів, їх константи дисоціації, іонні добутки розчинників.

За допомогою кіл з переносом визначають іонний показник (водневий, металевий, аніонний) $pA = -\lg a_A$, константи дисоціації, добутки розчинності, константи стійкості комплексних іонів та ін. У коло з переносом включають сольовий місток, що знижує й стабілізує дифузійний потенціал.

Потенціометричне титрування дозволяє вирішувати як аналітичні задачі — визначення концентрації, так і фізико-хімічні — визначення добутку розчинності, констант стійкості, констант дисоціації.

4.4.1. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦІЙ

В оборотному гальванічному елементі здійснюється максимальна корисна робота zFE , яка дорівнює зменшенню енергії Гіббса:

$$-\Delta G = zFE. \quad (4.97)$$

Таким чином, вимірявши ЕРС гальванічного елемента, можна визначити зміну енергії Гіббса для хімічної реакції, що проходить в ньому.



Напишемо рівняння хімічної реакції, що відбувається в елементі:



Розрахуємо зміну енергії Гіббса для цієї реакції при 298 К, якщо ЕРС елемента при цій температурі дорівнює 0,393 В.

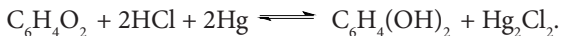
На хінгідронному електроді проходить реакція:



на каломельному електроді:



Віднімаємо рівняння (2) від рівняння (1) і одержуємо рівняння реакції, що відбувається в елементі:



Обчислюємо зміну енергії Гіббса:

$$\Delta G = -zFE;$$

$$\Delta G = -2 \cdot 96485 \cdot 0,393 = -75837 \text{ Дж} = -75,84 \text{ кДж}.$$

Якщо початкові активності реагентів дорівнюють одиниці, то з рівняння (4.97) одержуємо:

$$-\Delta G^0 = zFE^0, \quad (4.98)$$

де ΔG^0 — стандартна зміна енергії Гіббса, а E^0 — стандартна ЕРС. Зі стандартної зміни енергії Гіббса обчислюють константу рівноваги реакції:

$$-\Delta G^0 = RT \ln K. \quad (4.99)$$

Вивчивши температурну залежність ЕРС гальванічного елемента, можна визначити зміну ентропії ΔS . Як відомо,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S. \text{ Диференціюючи (4.98), одержуємо:}$$

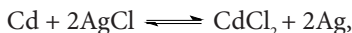
$$-\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_p = \Delta S^0 = zF\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p. \quad (4.100)$$

Зміну ентальпії розраховують за рівнянням :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$



Визначимо зміну ентропії реакції:



що оборотно проходить у гальванічному елементі при 298 К, якщо стандартна ЕРС елемента дорівнює 0,6753 В, а стандартні теплоти утворення CdCl_2 і AgCl дорівнюють відповідно $-389,7$ і $-126,9$ кДж · моль⁻¹.

Розраховуємо зміну енергії Гіббса реакції:

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

$$\Delta G^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 0,6753 = -130313 \text{ Дж.}$$

Визначаємо зміну ентропії за першим наслідком із закону Гесса:

$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0(\text{CdCl}_2) - 2\Delta H_f^0(\text{AgCl}).$$

$$\Delta H^0 = -389,7 + 2 \cdot 126,9 = -135,9 \text{ кДж.}$$

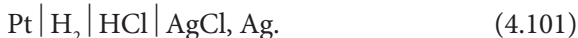
Обчислюємо зміну ентропії за рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0;$$

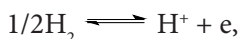
$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}; \quad \Delta S^0 = \frac{-135900 + 130313}{298} = -18,75 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

4.4.2. ВИЗНАЧЕННЯ СЕРЕДЬОГО КОЕФІЦІЄНТА АКТИВНОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТУ

Для визначення середнього коефіцієнта активності електроліту складають коло без переносу з електродів, оборотних до іонів досліджуваного електроліту. Так, для вимірювання середнього коефіцієнта активності HCl як у водних, так і в неводних розчинах можна використовувати воднево-хлоросрібний елемент



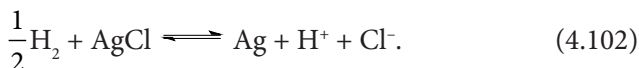
На лівому електроді проходить реакція окиснення:



на правому — реакція відновлення:



Сумарна реакція:



4. Основи електрохімії

Рівняння для ЕРС гальванічного елемента має вигляд:

$$E = E^0 - \theta \lg \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{p_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{AgCl}}}. \quad (4.103)$$

Ураховуючи сталість активностей срібла, аргентум хлориду й тиску водню, одержуємо:

$$E = E^0 - \theta \lg a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}. \quad (4.104)$$

Середня активність HCl дорівнює:

$$a_{\pm} = (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})^{1/2}. \quad (4.105)$$

Підставивши (4.105) в (4.104), маємо:

$$E = E^0 - 2\theta \lg a_{\pm} = E^0 - 2\theta \lg m - 2\theta \lg \gamma_{\pm} \quad (4.106)$$

або

$$E + 2\theta \lg m = E^0 - 2\theta \lg \gamma_{\pm}. \quad (4.107)$$

Рівняння (4.107) використовують для розрахунку γ_{\pm} , визначивши попередньо значення стандартної ЕРС кола E^0 .

При $m \rightarrow 0$ $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, а величина $E + 2\theta \lg m \rightarrow E^0$. Вимірюють ЕРС воднево-хлоросрібного елемента в декількох розчинах з різною концентрацією HCl, розраховують суму $E + 2\theta \lg m$ і будують графік залежності $E + 2\theta \lg m$ від \sqrt{m} . Екстраполяція прямої на $\sqrt{m} = 0$ (рис. 4.13) дає значення E^0 . Вибір величини \sqrt{m} обумовлений тим, що за теорією Дебая-Гюккеля (див. 4.1.2) у розбавлених розчинах $\lg \gamma_{\pm}$ є лінійною функцією \sqrt{m} .

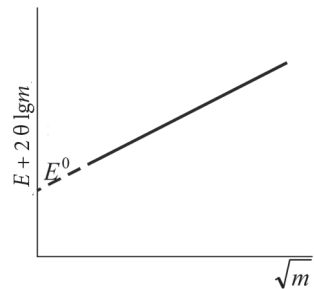


Рис. 4.13. Графічне визначення E^0

Після визначення E^0 можна розрахувати величину γ_{\pm} для будь-якої концентрації HCl за рівнянням (4.107), підставивши в нього значення E та m .

4.4.3. ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОЇ КИСЛОТИ

Складають гальванічний елемент:



де HA й NaA — слабка кислота та її сіль; m_i — концентрації. ЕРС воднево-хлоросрібного кола дорівнює (див. 4.4.2):

$$E = E^0 - \theta \lg a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}. \quad (4.109)$$

Термодинамічна константа дисоціації кислоти виражається рівнянням:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}. \quad (4.110)$$

Звідки:

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_a \cdot a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}}. \quad (4.111)$$

Підставивши (4.111) в (4.109), одержимо:

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \theta \lg K_a - \theta \lg \frac{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{A}^-}} = \\ &= E^0 + \theta \text{p}K_a - \theta \lg \frac{m_1 \cdot m_3}{m_2} - \theta \lg \frac{\gamma_{\text{HA}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}}. \end{aligned} \quad (4.112)$$

Звідси, для величини $\text{p}K_a$ маємо:

$$\text{p}K_a = \underbrace{\frac{E - E^0}{\theta} + \lg \frac{m_1 \cdot m_3}{m_2}}_{\text{p}K_c} + \lg \frac{\gamma_{\text{HA}} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}}, \quad (4.113)$$

де $\text{p}K_c$ — концентраційна константа дисоціації.

Готують буферні розчини з кислоти та її солі з добавками NaCl у тому ж розчиннику й вимірюють ЕРС кола (4.108). Отримані значення E підставляють у рівняння (4.113) і розраховують концентраційні константи дисоціації (стандартну ЕРС кола E^0 визначають, як описано у розд. 4.4.2). Будують графік залежності $\text{p}K_c$ від іонної сили розчину і екстраполюцією на нульову іонну силу визначають термодинамічну константу дисоціації K_a .

4.4.4. ВИЗНАЧЕННЯ ІОННОГО ДОБУТКУ ПРОТОЛІТИЧНОГО РОЗЧИННИКА

Іонний добуток розчинника вимірюють у колі



де MeM — ліат металу (наприклад, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, CH_3OK і т. д.), MeCl — хлорид металу (натрію або калію).

ЕРС кола дорівнює:

$$E = E^0 - \theta \lg a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}. \quad (4.115)$$

Рівняння для іонного добутку:

$$K_i = a_{\text{MH}^+} \cdot a_{\text{M}^-}. \quad (4.116)$$

Виразивши активність іона гідрогену через іонний добуток розчинника та підставивши її в рівняння (4.115), одержуємо:

$$E = E^0 - \theta \lg \frac{K_i \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{M}^-}} = E^0 - \theta \lg K_i - \theta \lg \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{M}^-}} - \theta \lg \frac{\gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{M}^-}} \quad (4.117)$$

або

$$pK_i = \frac{E - E^0}{\theta} + \lg \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{M}^-}} + \lg \frac{\gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{M}^-}}. \quad (4.118)$$

Необхідне для розрахунку pK_i значення стандартної ЕРС E^0 воднево-хлоросрібного кола знаходять за методикою, описаною в розд. 4.4.2.

Готують розчини ліату натрію або калію з добавками хлориду того ж металу, вимірюють ЕРС і розраховують концентраційні величини:

$$pK'_i = \frac{E - E^0}{\theta} + \lg \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{M}^-}}. \quad (4.119)$$

Потім будують графік залежності pK'_i від іонної сили розчину й екстраполяцією на нульову іонну силу знаходять термодинамічну величину іонного добутку розчинника.

4.4.5. ВИЗНАЧЕННЯ рН

Іони гідрогену в розчинах суттєво впливають на кислотно-основні рівноваги, кінетику ряду реакцій, розчинність багатьох речовин, здатність їх до екстракції, характер перебігу багатьох виробничих і біологічних процесів.

Величина рН відіграє важливу роль у ферментативних процесах, незначні відхилення від потрібних значень рН порушують роботу живих організмів, призводять до різних захворювань. Величина рН служить критерієм якості певних лікарських препаратів таких груп, як алкалоїди, вітаміни, антибіотики, гормони та ін.

З існуючих методів визначення рН найбільш точним і універсальним є потенціометричний. Потенціометричний метод вимірювання рН включений у Державну Фармакопею України.

Можливість кількісної оцінки кислотності

Кислотність розчинів кількісно характеризується від'ємним логарифмом активності іонів гідрогену:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}. \quad (4.120)$$

Сучасна шкала рН, що базується на активності іонів гідрогену, була уведена в науку Зеренсенем і Ліндестремом–Ланг. Вона одержала назву шкали ra_{H^+} .

Термодинамічний смисл величини ra_{H^+} полягає в наступному. Енергію протона в даному розчині характеризує хімічний потенціал протона, що дорівнює:

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^0 + RT \ln a_{H^+}, \quad (4.121)$$

де $\mu_{H^+}^0$ — хімічний потенціал протона в стандартному розчині, за який приймають одноактивний розчин іонів гідрогену, що має властивості ідеального розчину. З рівняння (4.121) випливає, що:

$$ra_{H^+} = -\lg a_{H^+} = -\frac{\mu_{H^+} - \mu_{H^+}^0}{2,303RT}, \quad (4.122)$$

тобто величина ra_{H^+} визначається зміною енергії протона в даному розчині в порівнянні зі стандартним розчином. Необхідно відзначити, що хімічний потенціал протона в стандартному стані $\mu_{H^+}^0$ є сталою величиною тільки для даного розчинника при даній температурі, отже, для кожного розчинника й температури має існувати власна шкала кислотності.

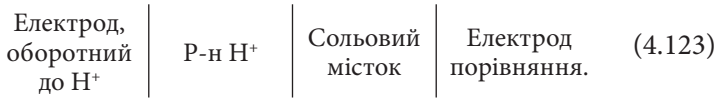
Розглядаючи термодинамічний смисл величини ra_{H^+} , варто підкреслити неможливість строгого експериментального визначення цієї величини. Принципова складність, що виникає при оцінці ra_{H^+} розчину, полягає в наступному: неможливо визначити активність окремого виду іонів, у тому числі іонів гідрогену, жодним з відомих експериментальних термодинамічних методів.

Активність окремого виду іонів можна визначити, тільки скориставшись деякими нетермодинамічними припущеннями. Експериментальна (інструментальна) величина кислотності лише наближено виражає істинну кислотність. Проте інструментальні величини широко використовуються на практиці, у зв'язку із цим важливе значення для одержання однозначних результатів має стандартизація вимірювань рН.

Завданням стандартизації вимірювань кислотності в будь-яких розчинниках є введення таких методів, які забезпечували б максимальне наближення вимірюваної величини до теоретичної міри кислотності $ra_{H^+} = -\lg a_{H^+}$.

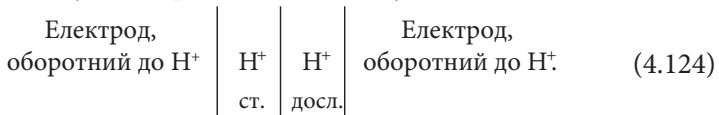
Стандартизація вимірювань кислотності

Найбільш зручним для визначення інструментальних значень рН методом є потенціометричний, що базується на вимірюванні ЕРС кіл з переносом, складених із електрода, оборотного до іонів гідрогену, й електрода порівняння:



Індикаторним електродом може бути водневий, скляний або хінгідронний електрод, як електрод порівняння найчастіше застосовується хлоросрібний або каломельний електрод. Слід зазначити, що останнім часом для вимірювання рН широко використовують скляний електрод, до числа переваг якого належить можливість автоматичного контролю та регулювання процесу.

Практичне вимірювання рН за допомогою кола (4.123) припускає щонайменше два вимірювання: один раз у стандартному розчині, значення ra_{H^+} якого відомо, другий раз — у досліджуваному розчині, тобто по суті вимірюється ЕРС наступного кола:



ЕРС кола (4.124) може бути представлена рівнянням:

$$E = \theta(ra_{\text{H}^+_{\text{досл}}} - ra_{\text{H}^+_{\text{ст}}}) + \varphi_{\text{д}}.$$

Враховуючи, що $E = E_{\text{досл}} - E_{\text{ст}}$, одержуємо:

$$ra_{\text{H}^+_{\text{досл}}} = ra_{\text{H}^+_{\text{ст}}} + \frac{E_{\text{досл}} - E_{\text{ст}}}{\theta} + \frac{\varphi_{\text{д}}}{\theta}. \quad (4.125)$$

Таким чином, рН, виміряне у колі (4.124), є деякою *інструментальною величиною*, тому що містить похибку, пов'язану з визначенням ra_{H^+} стандартного розчину, і похибку, обумовлену наявністю залишкового дифузійного потенціалу.

Точність визначення ra_{H^+} залежить від точності визначення ra_{H^+} стандартного розчину й можливості оцінки або елімінування дифузійного потенціалу.

Як стандарти для вимірювань рН найчастіше використовуються *буферні розчини* зі стійкими й добре відтворюваними значеннями ra_{H^+} .

Ефективність, з якою буферний розчин протистоїть зміні концентрації іонів гідрогену, називається *буферною дією*. Для кількісної характеристики буферної дії Д. Ван-Слайк увів величину, яку назвав *буферною ємністю*:

$$\beta = \frac{db}{dpH},$$

де db — кількість сильної основи або кислоти в моль \cdot л $^{-1}$.

Отже, під *буферною ємністю* розуміють кількість сильної основи або кислоти, яку необхідно додати до одного літра буферного розчину, щоб рН розчину змінився на одиницю.

Кислотність буферного розчину повинна не тільки мало залежати від додавання невеликих кількостей кислоти або основи, але й бути малочутливою до зміни загальної концентрації компонентів буфера.

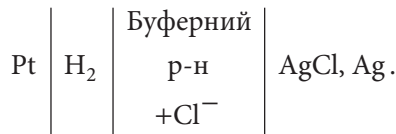
Ефект розведення в кількісній формі виражається величиною $\Delta pH_{1/2}$, називаною *числом розведення*. Ця величина представляє зміну рН при розведенні розчину вдвічі.

Важливою характеристикою буферного розчину є *температурний коефіцієнт* $\frac{dpH}{dT}$, який повинен бути по можливості малим.

Численні дослідження показали, що найкращі буферні властивості притаманні розчинам, які містять слабкі кислоти або слабкі основи та їх солі, а також кислі солі багатоосновних кислот. Зазначені розчини найбільш часто використовують як стандарти для вимірювань рН.

Важливо підкреслити, що при підборі стандарту необхідно брати до уваги не тільки його буферні властивості. Стандартний буферний розчин має бути таким, щоб величина pH_{H^+} могла бути визначена з максимально можливою точністю.

Для визначення pH_{H^+} стандартних буферних розчинів за пропозицією Американського національного бюро стандартів (АНБС) використовується елемент без рідинного з'єднання:



За величинами ЕРС цього кола $E = E^0 - \theta \lg a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}$, виміряними у буферних розчинах з різним вмістом хлорид-іонів, і стандартною ЕРС E^0 можна знайти величину:

$$p_w H = -\lg a_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-} = \frac{E - E^0}{\theta} + \lg m_{Cl^-}, \quad (4.126)$$

де γ_{Cl^-} — коефіцієнт активності, а m_{Cl^-} — концентрація хлорид-іона в буферному розчині. Екстраполюючи цю величину на нульовий вміст хлорид-іона в розчині, одержують значення $p_w H^0 = -\lg a_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}^0$, де a_{H^+} , $\gamma_{Cl^-}^0$ — відповідно активність іона гідрогену й коефіцієнт активності хлорид-іона при іонній силі буферного розчину, що не містить добавок хлориду. Величину ra_{H^+} розраховують потім зі співвідношення:

$$ra_{H^+} = p_w H^0 + \lg \gamma_{Cl^-}^0. \quad (4.127)$$

Коефіцієнт активності $\lg \gamma_{Cl^-}^0$ визначається за рівнянням Дебая-Гюккеля:

$$\lg \gamma_{Cl^-}^0 = -\frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}},$$

де A , B — дебайвські коефіцієнти; a — відстань найбільшого зближення іонів; I — іонна сила буферного розчину.

Величина ra_{H^+} відрізняється від теоретичної міри кислотності настільки, наскільки розрахований коефіцієнт активності хлорид-іона відрізняється від істинної величини.

Використання описаного методу обмежено буферними розчинами з іонною силою $\leq 0,1$. Таким чином, стандартний буферний розчин повинен мати досить низьку іонну силу, щоб коефіцієнт активності можна було визначити з достатньою точністю. З іншого боку, розбавлений розчин не буде мати необхідної буферної ємності. У зв'язку з цим як стандартні буферні розчини вибирають розчини з оптимальним значенням іонної сили, коли похибки, зв'язані з розрахунком ra_{H^+} , ще не дуже великі, а буферна ємність достатня для одержання стійких і добре відтворюваних значень рН.

За допомогою методу АНБС у США, Англії, Японії, СРСР були розроблені стандарти на вимірювання рН у водних розчинах.

Стандартизація шкали рН у неводних середовищах

При вирішенні проблеми кислотності неводних розчинів виникають два питання:

1. Як бути при порівнянні кислотності двох розчинів у одному і тому ж розчиннику? Наприклад, як оцінити, наскільки один спиртовий розчин кисліший за інший?

2. Як бути при порівнянні кислотності розчинів у двох різних розчинниках? Наприклад, як оцінити кислотність розчинів однієї й тієї ж кислоти у воді та спирті?

Завдання порівняння кислотності в межах одного неводного розчинника принципово не відрізняється від задачі визначення $p a_{\text{H}^+}$ у водних розчинах.

Величина $p a_{\text{H}^+}^{\text{M}} = -\lg a_{\text{H}^+}^{\text{M}}$ визначається різницею в енергетичному стані протона в даному неводному розчині й у стандартному розчині в тому ж розчиннику:

$$p a_{\text{H}^+}^{\text{M}} = -\frac{\mu_{\text{H}^+}^{\text{M}} - \mu_{\text{H}^+}^{0(\text{M})}}{2,303RT}.$$

Необхідно підкреслити, що переходячи від води до неводного розчинника, ми переходимо від кислотності, вираженої в активностях одного іона — іона гідроксонію, до кислотності, вираженої в активностях іншого іона — іона ліонію. В етанольному розчині носієм кислотних властивостей є іони етоксонію $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, в амоніаку — іони амонію NH_4^+ тощо.

Стандартизація шкали рН у неводних середовищах може бути виконана так само, як і у водних розчинах, тобто шляхом виготовлення стандартів у тому ж розчиннику.

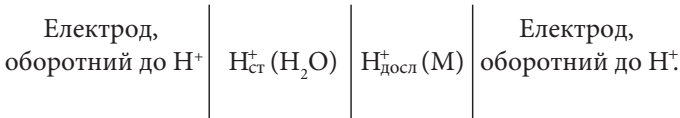
Проте при розробці неводних стандартів виникає ціла низка ускладнень: коефіцієнти активності значно більше відрізняються від одиниці, солі й сильні у воді кислоти стають слабкими, значно зменшується розчинність солей. Таким чином, створення неводних стандартних розчинів є нелегким завданням.

Нині розроблені стандарти для вимірювань рН у метанолі, етанолі, пропанолі, етиленгліколі, диметилсульфоксиді та ін. Велика робота в цьому напрямку була проведена В.В. Александровим зі співробітниками.

Інший шлях стандартизації вимірювань кислотності в неводних середовищах — використання водних стандартних буферів.

Визначення величини $p\text{H}^{\text{M}}$ за допомогою водного стандарту полягає у вимірюванні ЕРС кола:

4. Основи електрохімії



Рівняння для ЕРС цього кола має вигляд:

$$E = E^M - E^{H_2O} = \Phi_{H_2}^{0(H_2O)} - \Phi_{H_2}^{0(M)} + \theta \lg \frac{a_{H^+}^{H_2O}}{a_{H^+}^M} + \Phi_p^{H_2O-M}, \quad (4.128)$$

де $\Phi_{H_2}^{0(H_2O)}$ та $\Phi_{H_2}^{0(M)}$ — стандартні потенціали індикаторного електрода у воді й неводному розчиннику, $\Phi_p^{H_2O-M}$ — різниця рідинних потенціалів на межах водний насичений розчин КСІ — неводний досліджуваний розчин і водний стандартний буфер — водний насичений розчин КСІ.

З рівняння (4.128) одержуємо величину рН^M:

$$pH^M = \frac{E^M - E^{H_2O}}{\theta} + pa_{H^+}^{H_2O} - \frac{\Delta\Phi_{H_2}^{0(H_2O-M)} + \Phi_p^{H_2O-M}}{\theta}. \quad (4.129)$$

Як впливає з рівняння (4.129), рН неводного розчину можна визначити, знаючи суму $\Delta\Phi_{H_2}^{0(H_2O-M)} + \Phi_p^{H_2O-M} = \Delta$.

У результаті досліджень Бейтса, де Ліньї, Поповича, Александрова було встановлено, що величина Δ має сталі значення для даного неводного розчинника в широкому інтервалі рН. Отже, рідинний потенціал не залежить від рН неводного розчину, а визначається тільки природою розчинника.

Для визначення величини Δ вимірюють ЕРС кола (4.123) у водних і неводних розчинах сильної кислоти, розраховують величини рН розчинів, використовуючи довідкові значення коефіцієнтів активності, будують графіки залежності E -рН і визначають величину Δ (рис. 4.14). Як випливає з рівняння (4.128), при $a_{H^+}^{H_2O} = a_{H^+}^M$ величина

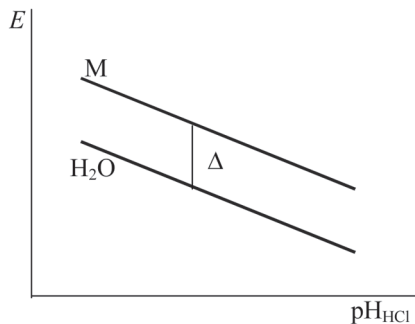


Рис. 4.14. Визначення величини Δ

$$E^M - E^{H_2O} = \Delta\Phi_{H_2}^{0(H_2O-M)} + \Phi_p^{H_2O-M} = \Delta.$$

Якщо в неводному розчиннику немає сильних кислот, то для визначення Δ використовують інші, більш складні методи.

Величини Δ визначені й табульовані для цілої низки розчинників.

Настроюючи рН-метр за водними стандартами, на шкалі приладу виставляють не табличне значення рН стандарту, а величину $\text{pH}_{\text{ст}} - \frac{\Delta}{\theta}$. У цьому випадку з приладу зчитується безпосередньо величина pH^M .

Єдина шкала кислотності

Виміряна по відношенню до стандарту в даному розчиннику величина pH^M не є абсолютною мірою кислотності неводного розчину й може бути використана для характеристики кислотності тільки в межах даного розчинника.

Для розв'язання багатьох практичних завдань необхідне співставлення кислотності розчинів у різних розчинниках, тобто приведення значень pH^M до єдиного початку відліку.

За єдиний стандартний стан зазвичай обирають водний стандартний розчин (з $a_{\text{H}^+} = 1$ і властивостями ідеального розчину).

Кислотність розчинів у єдиній шкалі дорівнює

$$\text{pA} = -\frac{\mu_{\text{H}^+}^M - \mu_{\text{H}^+}^{0(\text{H}_2\text{O})}}{2,303RT},$$

де $\mu_{\text{H}^+}^{0(\text{H}_2\text{O})}$ — хімічний потенціал протона в стандартному водному розчині; $\mu_{\text{H}^+}^M$ — хімічний потенціал протона в досліджуваному розчині.

Вираз для pA можна представити у вигляді суми:

$$\text{pA} = -\left(\frac{\mu_{\text{H}^+}^M - \mu_{\text{H}^+}^{0(M)}}{2,303RT} + \frac{\mu_{\text{H}^+}^{0(M)} - \mu_{\text{H}^+}^{0(\text{H}_2\text{O})}}{2,303RT} \right) = \text{p}a_{\text{H}^+}^M - \lg \gamma_{0_{\text{MH}^+}}. \quad (4.130)$$

Перший доданок дорівнює звичайній кислотності, а другий являє собою зміну енергії протона при переносі його зі стандартного стану в даному розчиннику в єдиний стандартний стан і виражається через *єдиний нульовий коефіцієнт активності* $\gamma_{0_{\text{MH}^+}}$.

Єдиний нульовий коефіцієнт активності часто називають *первинним ефектом середовища*, оскільки він визначає вплив середовища на енергію частинок (іонів, молекул). Знаючи величину $\lg \gamma_{0_{\text{MH}^+}}$, можна співставити кислотність розчинів у різних розчинниках. Наприклад, величина $\lg \gamma_{0_{\text{MH}^+}}$ для етанолу складає 4,2. Отже, спиртовий розчин, наприклад, хлороводню буде на 4,2 од.

pH кислійший за водний розчин HCl з тією ж активністю іонів гідрогену. Однак якщо порівнювати кислотність одномолярних розчинів HCl у тих же розчинниках, то різниця в кислотностях буде меншою, оскільки в спиртовому розчині значно зменшується концентраційний коефіцієнт активності γ_{H^+} . Можна сказати, що в етанолі кожний іон ліонію стає більш активним, але число іонів ліонію зменшується. Ще більш помітно це буде проявлятися в спиртовому розчині ацетатної кислоти. З одного боку, кислотність іонів ліонію в порівнянні з водою збільшується на 4,2 од., а з іншого — константа дисоціації кислоти при переході від води до етанолу зменшується на 5,6 од., і обидва ефекти в значній мірі компенсуються.

Необхідно звернути увагу на відмінність у поняттях кислотності розчинів і сили кислоти. Ацетатна кислота у воді є слабкою. Якщо її розчинити в амоніаку, вона стане сильною кислотою, але розчин ацетатної кислоти в амоніаку буде менш кислим, ніж у воді: величина єдиної кислотності визначається не тільки збільшенням числа іонів ліонію, але й зменшенням активності протона в амоніаку в порівнянні з водою.

4.4.6. ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНОСТІ (КОНЦЕНТРАЦІЇ) ІОНІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ІОНСЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Іонселективні електроди дозволяють специфічно й кількісно визначати дуже велике число речовин, у тому числі прості неорганічні іони, гази, складні органічні сполуки. Широкі можливості застосування, невелика витрата досліджуваної речовини, а також простота процесу вимірювання дозволяють використати ІСЕ у дослідженнях з фізіології, медицини, фармації, біології, при вивченні навколишнього середовища й ін.

ІСЕ унікальні при фізіологічних дослідженнях безпосередньо в біологічних клітинах, коли необхідно одержати дані про розподіл Na, K, Ca — елементів, важливих для передачі внутрішньоклітинної інформації. За допомогою іншої техніки таку інформацію одержати важко внаслідок необоротності впливу на об'єкт дослідження.

Безсумнівно, цінною є розробка мікроелектродів для визначення деяких амінокислот, оскільки електроди безпосередньо визначають не концентрацію, а активність відповідних іонів у досліджуваній рідині. І це не є недоліком, тому що останнім часом було виявлено, що при фізіологічних процесах саме різниця в активностях є рушійною силою того чи іншого процесу.

У багатьох випадках при використанні ІСЕ вдається досягти економії часу, тому що виключаються такі трудомісткі операції, як фільтрування, дистиляція або екстракція.

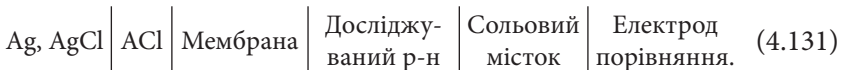
Перевагою використання ІСЕ є також і те, що легко здійснюється мініатюризація вимірювальних електродів і підсилювача, що дозволяє проводити вимірювання в польових умовах, використовуючи підсилювач на батареях. Такі електроди можна використовувати як датчики при аналізі об'єктів, пов'язаних з охороною навколишнього середовища: ґрунту, повітря, рослин.

Аналітичні датчики з ІСЕ використовуються при проведенні безперервних вимірювань у потоці, наприклад, післяопераційний контроль рН-, рNa-, рK-значень крові та при кінетичних вимірюваннях. При контролі за технологічними процесами в промисловості особливо цінні такі властивості ІСЕ, як швидкодія й можливість роботи в широкому інтервалі концентрацій ($3-10^{-10}$ моль \cdot л $^{-1}$). Швидкодія пояснюється високою швидкістю досягнення рівноважних значень потенціалу (менше секунди).

ІСЕ застосовуються для аналізу фармпрепаратів як неорганічного, так і, що особливо цінно, органічного ряду. Створені ІСЕ, за допомогою яких визначають димедрол, новокаїн, аміназин, папаверин, спазмолітин та інші лікарські речовини.

Методика роботи з ІСЕ

Визначення активності іонів за допомогою ІСЕ полягає у вимірюванні ЕРС кола:



ЕРС цього кола дорівнює різниці потенціалів ІСЕ й електрода порівняння:

$$E = \varphi_{\text{ІСЕ}} - \varphi_{\text{пор}} \quad (4.132)$$

Потенціал ІСЕ при відсутності заважаючої дії, інших іонів дорівнює (див. 4.3.3):

$$\varphi_{\text{ІСЕ}} = \text{const} + \frac{\theta}{z} \lg a_{A^+} \quad (4.133)$$

Підставляючи (4.133) в (4.132) і враховуючи сталість потенціалу електрода порівняння, одержуємо:

$$E = \text{const} + \frac{\theta}{z} \lg a_{A^+} \quad (4.134)$$

Для побудови калібрувальної прямої вимірюють ЕРС кола (4.131) у стандартних розчинах з точно відомою активністю іона A^+ (зазвичай приймають, що $a_{A^+} = a_{\pm} = m\gamma_{\pm}$). За графіком залежності $E = f(-\lg a_{A^+})$ визначають наявність A^+ -функції в ІСЕ, її протяжність і крутість θ , яка дорівнює кутовому коефіцієнту калібрувальної прямої. Потім вимірюють ЕРС кола (4.131) у досліджуваних розчинах і за калібрувальним графіком знаходять активності іона A^+ у цих розчинах.

У тому випадку, коли необхідно визначити концентрації досліджуваних розчинів, калібрувальний графік варто будувати в координатах $E = f(-\lg m_{A^+})$. Для одержання лінійної залежності готують калібрувальні розчини з однаковою іонною силою, близькою до іонної сили досліджуваних розчинів. Звичайно однакову іонну силу створюють додаванням концентрованого розчину індиферентного електроліту (*регулятора іонної сили*). У розчинах з однаковою іонною силою коефіцієнти активності близькі й рівняння (4.134) перетворюється:

$$\begin{aligned} E &= \text{const} + \frac{\theta}{z} \lg m_{A^+} \gamma_{A^+} = \text{const} + \frac{\theta}{z} \lg m_{A^+} + \frac{\theta}{z} \lg \gamma_{A^+} = \\ &= \text{const} + \frac{\theta}{z} \lg m_{A^+}. \end{aligned} \quad (4.135)$$

(величина $\frac{\theta}{z} \lg \gamma_{A^+}$ уведена в const).

Визначення коефіцієнта селективності ІСЕ

Комісією ІЮПАК для визначення коефіцієнта селективності ІСЕ рекомендований метод «змішаних розчинів», що полягає у вимірюванні ЕРС кола (4.131) у розчинах із постійною активністю іонів, що заважають, і змінною активністю визначуваних іонів.

ЕРС кола (4.131) у розчинах, які містять сторонні іони B^+ , що впливають на A^+ -функцію ІСЕ, дорівнює:

$$E = \text{const} + \theta \lg(a_{A^+} + K_{A/B} \cdot a_{B^+}). \quad (4.136)$$

При $a_{A^+} \gg K_{A/B} \cdot a_{B^+}$ рівняння (4.136) має вигляд:

$$E_A = \text{const} + \theta \lg a_{A^+}, \quad (4.137)$$

а при $a_{A^+} \ll K_{A/B} \cdot a_{B^+}$

$$E_B = \text{const} + \theta \lg K_{A/B} \cdot a_{B^+}. \quad (4.138)$$

На рис. 4.15 представлена залежність ЕРС кола (4.131) від $\lg a_{A^+}$. У правій частині крива йде лінійно з кутовим коефіцієнтом θ , підпорядковується рівнянню (4.137), а при досить малих значеннях a_{A^+} , коли $a_{A^+} \ll K_{A/B} \cdot a_{B^+}$, переходить у горизонтальну пряму відповідно до рівняння (4.138), тому що за умовою $a_{B^+} = \text{const}$.

Якщо продовжити обидві прямі до перетину, то в точці перетину $E_A = E_B$ і

$$\lg K_{A/B} = \lg a_{A^+}^* - \lg a_{B^+}, \quad (4.139)$$

де $a_{A^+}^*$ — активність A^+ у точці перетину; a_{B^+} — постійна активність B^+ .

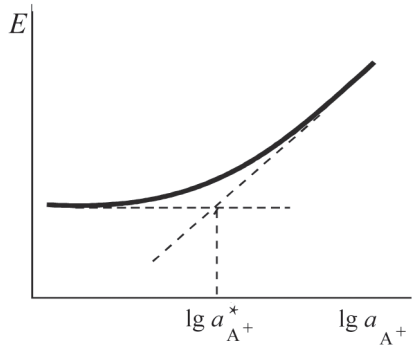


Рис. 4.15. Визначення коефіцієнта селективності ІСЕ

4.4.7. ВИЗНАЧЕННЯ ДОБУТКУ РОЗЧИННОСТІ

Розчинність малорозчинної солі, наприклад, аргентум хлориду AgCl можна визначити, склавши електрохімічне коло:

$\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl} | \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$ і вимірявши його ЕРС.

Для зазначеного гальванічного елемента ЕРС (без урахування дифузійного потенціалу) буде дорівнювати:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}(\text{AgNO}_3)}{a_{\text{Ag}^+}(\text{KCl})}. \quad (4.140)$$

Активність аргентум-катіонів у розчині калій хлориду виразимо через добуток розчинності аргентум хлориду:

$$a_{\text{Ag}^+}(\text{KCl}) = K_s(\text{AgCl}) / a_{\text{Cl}^-}(\text{KCl}). \quad (4.141)$$

Перетворимо рівняння (4.140), враховуючи (4.141)

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}(\text{AgNO}_3) \cdot a_{\text{Cl}^-}(\text{KCl})}{K_s(\text{AgCl})}. \quad (4.142)$$

Приймаючи, що коефіцієнти активності іонів дорівнюють середньоіонним коефіцієнтам активності солей (беремо відповідні значення в таблицях), одержимо:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\text{AgNO}_3} \cdot \gamma_{\pm \text{AgNO}_3} \cdot m_{\text{KCl}} \cdot \gamma_{\pm \text{KCl}}}{K_s(\text{AgCl})}, \quad (4.143)$$

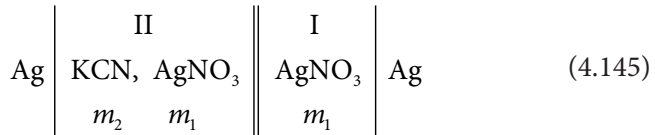
звідки і обчислимо добуток розчинності AgCl .

4.4.8. ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ СТІЙКОСТІ КОМПЛЕКСНОГО ІОНА

Константа стійкості комплексного іона $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ визначається рівнянням

$$K_{\text{ст}} = \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}. \quad (4.144)$$

Для вимірювання цієї величини можна використати концентраційний елемент



(подвійна риска означає, що в коло включений сольовий місток для елімінування дифузійного потенціалу, m_1 і m_2 — моляльності солей, причому, $m_1 \ll m_2$).

ЕРС елемента (4.145):

$$E = \theta \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}^{\text{I}}}{a_{\text{Ag}^+}^{\text{II}}}. \quad (4.146)$$

Припускаємо, що коефіцієнти активності іонів дорівнюють середнім коефіцієнтам активності відповідних солей. Тоді:

$$a_{\text{Ag}^+}^{\text{I}} = m_1 \gamma_{\pm \text{AgNO}_3}, \quad a_{\text{CN}^-} = m_2 \gamma_{\pm \text{KCN}}, \quad a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = m_1 \gamma_{\pm \text{KAg}(\text{CN})_2}$$

(практично все срібло в розчині II входить до складу комплексу). Величину $a_{\text{Ag}^+}^{\text{II}}$ виразимо через константу стійкості:

$$a_{\text{Ag}^+}^{\text{II}} = \frac{a_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{K_{\text{ст}} \cdot a_{\text{CN}^-}^2} = \frac{m_1 \gamma_{\pm \text{KAg}(\text{CN})_2}}{K_{\text{ст}} \cdot m_2^2 \gamma_{\pm \text{KCN}}^2}.$$

Підставимо в рівняння (4.146) значення активностей:

$$E = \theta \lg \frac{m_1 \gamma_{\pm \text{AgNO}_3} \cdot K_{\text{ст}} \cdot m_2^2 \gamma_{\pm \text{KCN}}^2}{m_1 \gamma_{\pm \text{KAg}(\text{CN})_2}} = \theta \lg \frac{\gamma_{\pm \text{AgNO}_3} \cdot K_{\text{ст}} \cdot m_2^2 \gamma_{\pm \text{KCN}}^2}{\gamma_{\pm \text{KAg}(\text{CN})_2}}.$$

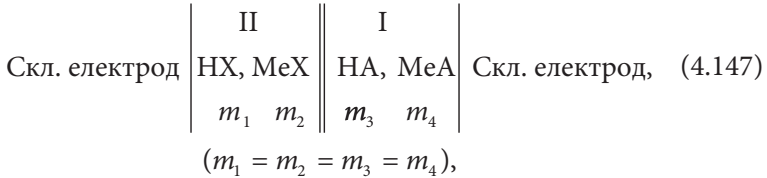
Вважаємо, що відношення

$$\frac{\gamma_{\pm \text{AgNO}_3}}{\gamma_{\pm \text{KAg}(\text{CN})_2}} \approx 1,$$

тоді $\lg K_{\text{ст}} = \frac{E}{\theta} - \lg m_2^2 \gamma_{\pm \text{KCN}}^2$. Величину $\gamma_{\pm \text{KCN}}$ беруть із таблиць.

4.4.9. ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ КИСЛОТИ

Константу дисоціації кислоти швидко й з достатньою точністю можна визначити шляхом вимірювання ЕРС кола типу:



де HX і HA — досліджувана кислота та стандартна кислота, pK якої в даному розчиннику відомий, MeX й MeA — їх солі.

ЕРС кола (4.147)

$$E = \theta \lg \frac{a_{\text{H}^+}^{\text{I}}}{a_{\text{H}^+}^{\text{II}}}. \quad (4.148)$$

Виразивши величини a_{H^+} через константи дисоціації кислот і підставивши їх у (4.148), одержуємо рівняння:

$$pK_{\text{HX}} = pK_{\text{ct}} + \frac{E}{\theta} + \lg \frac{\gamma_{\text{HX}} \cdot \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}} \cdot \gamma_{\text{X}^-}}. \quad (4.149)$$

Припускаємо, що коефіцієнти активності недисоційованих молекул і відношення коефіцієнтів активності іонів однакового заряду близькі до одиниці. Тоді рівняння (4.149) набуває вигляду:

$$pK_{\text{HX}} = pK_{\text{ct}} + \frac{E}{\theta}. \quad (4.150)$$

Практично для визначення E вимірюють ЕРС кіл

Скл. електрод | HA, MeA || Електрод порівняння,

Скл. електрод | HX, MeX || Електрод порівняння

і знаходять E як різницю цих ЕРС.

4.4.10. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Визначення концентрації

Потенціометричне титрування ґрунтується на різкій зміні потенціалу індикаторного електрода поблизу точки еквівалентності (т. е.).

Практично для знаходження т. е. будують графік залежності ЕРС від об'єму доданого титранту. Графік має s-подібну форму й називається *інтегральною кривою* потенціометричного титрування. Точка перегину на кривій відповідає т. е. (рис. 4.16).

Більш точне визначення т. е. можна здійснити за допомогою *диференціальної кривої*, побудованої в координатах $\Delta E / \Delta V - V$. Т. е. відповідає пік на диференціальній кривій (рис. 4.17).

Потенціометричне титрування, що базується на реакціях нейтралізації, осадження, комплексоутворення, окиснення-відновлення, широко застосовується в кількісному аналізі для визначення концентрації електролітів.

При титруванні суміші електролітів або багатоосновних електролітів на кривих титрування з'являється декілька стрибків (рис. 4.18).

Слід зазначити, що для здійснення потенціометричного титрування суміші електролітів необхідно, щоб електроліти значно відрізнялися за силою (3–4 од. рК). У цьому відношенні перспективні неводні розчинники, які мають диференціюючу дію (див. розд. 4.1): ацетон, нітрометан, льодяна ацетатна кислота й ін.

Особливу цінність неводне потенціометричне титрування має для аналізу лікарських препаратів. Багато з них являють собою

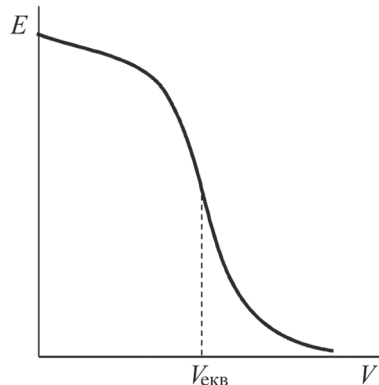


Рис. 4.16. Інтегральна крива потенціометричного титрування

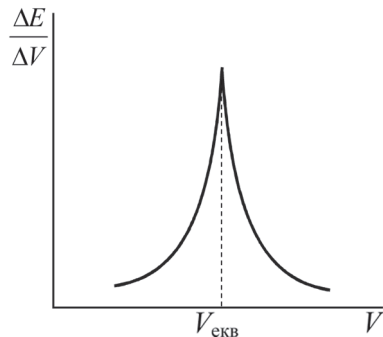


Рис. 4.17. Диференціальна крива потенціометричного титрування

слабкі кислоти, основи або їх солі, які, крім того, ще й погано розчиняються у воді. Тому використання неводних розчинників значно спростило методики аналізу багатьох лікарських препаратів. Наприклад, у льодяній ацетатній кислоті добре титруються алкалоїди й вітаміни. Для титрування речовин кислотного-основного характеру як розчинник можна використати ацетон. Так, в ацетоні легко можуть бути розтитровані суміші глюконової та лимонної кислот. У льодяній ацетатній кислоті можна аналізувати лікарські суміші кофеїн-натрій бензоат, кофеїн-натрій саліцилат, кофеїн-амідопирин та ін. Потенціометричне титрування — фармакопейний метод, який широко застосовується у фармацевтичному аналізі.

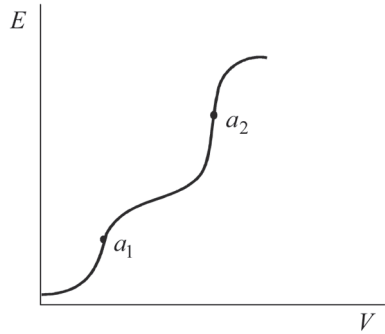


Рис. 4.18. Крива потенціометричного титрування суміші електролітів

Визначення добутку розчинності

Добуток розчинності аргентум хлориду можна визначити, використовуючи криву титрування розчину хлориду розчином аргентум нітрату. Складають гальванічний елемент зі срібного електрода й електрода порівняння і вимірюють ЕРС цього елемента після кожного додавання титранту. Знаючи потенціал електрода порівняння, розраховують потенціал срібного електрода в кожній точці титрування й будують криву в координатах: потенціал срібного електрода (φ) — число моль аргентум нітрату, доданого до 1 л розчину, що титрується (n) (рис. 4.19).

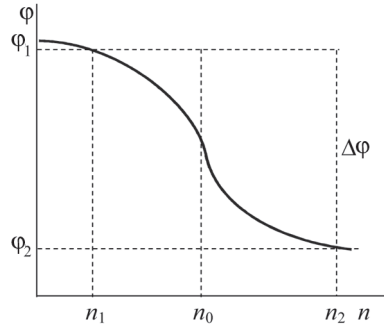


Рис. 4.19. Крива титрування розчину хлориду розчином аргентум нітрату

На кривій титрування вибирають дві точки, одна з яких відповідає надлишку хлорид-іонів (n_1), а друга — надлишку аргентум-катионів (n_2). Потенціал срібного електрода в цих точках дорівнює:

$$\varphi_1 = \varphi^0 + \theta \lg c_{\text{Ag}^+(1)} = \varphi^0 - \theta \lg \frac{c_{\text{Cl}^-}}{K_s} = \varphi^0 - \theta \lg \frac{n_0 - n_1}{K_s}$$

$$\varphi_2 = \varphi^0 + \theta \lg c_{\text{Ag}^+(2)} = \varphi^0 + \theta \lg(n_2 - n_0),$$

де n_0 — молярність вихідного розчину хлориду.

Різниця потенціалів $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = \theta \lg \frac{K_s}{(n_0 - n_1)(n_2 - n_0)}$$

та

$$-\lg K_s = pK_s = -\frac{\Delta\varphi}{\theta} - \lg[(n_0 - n_1)(n_2 - n_0)].$$

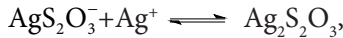
Термодинамічне значення добутку розчинності, яке дорівнює добутку активностей іонів, знаходять екстраполяцією значень концентраційних K_s , знайдених при різних іонних силах, на нульову іонну силу.

Визначення константи стійкості комплексного іона

При додаванні до розчину натрій тіосульфату аргентум-катионів утворюється комплексний іон: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgS}_2\text{O}_3^-$, концентраційна константа стійкості якого дорівнює:

$$K_{\text{ст}} = \frac{[\text{AgS}_2\text{O}_3^-]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}.$$

При додаванні надлишку іонів Ag^+ понад кількість, необхідну для утворення комплексу AgS_2O_3^- , відбувається реакція:



яка супроводжується утворенням важкорозчинної солі.

Позначимо число моль аргентум нітрату, доданого до 1 л розчину натрій тіосульфату, через n , кількість Ag^+ , еквівалентну кількості тіосульфату, що міститься у вихідному розчині, через n_0 . Крива титрування зображена на рис. 4.20. На ній є дві точки еквівалентності. Одна з них (n_0) відповідає закінченню реакції комплексоутворення, інша ($2n_0$) — реакції осадження комплексної солі. Якщо через n_1 і n_2 позначити число моль Ag^+ , доданих до розчину у двох

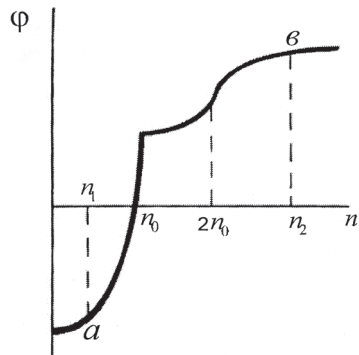


Рис. 4.20. Крива титрування розчину тіосульфату розчином аргентум нітрату

точках кривої титрування, з яких одна (a) лежить до досягнення першої точки еквівалентності, а інша (b) — після досягнення другої точки еквівалентності, тоді:

у першій точці $[S_2O_3^{2-}] = n_0 - n_1$; $[AgS_2O_3^-] = n_1$,

у другій — $[Ag^+] = n_2 - 2n_0$.

Потенціал срібного електрода з урахуванням константи стійкості дорівнює:

для точки a : $\varphi_1 = \varphi^0 + \theta \lg \frac{n_1}{K_{\text{ст}}(n_0 - n_1)}$,

для точки b : $\varphi_2 = \varphi^0 + \theta \lg(n_2 - 2n_0)$.

Звідси:

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = \theta \lg \frac{n_1}{K_{\text{ст}}(n_0 - n_1)(n_2 - 2n_0)},$$

$$\lg K_{\text{ст}} = -\frac{\Delta\varphi}{\theta} + \lg \frac{n_1}{(n_0 - n_1)(n_2 - 2n_0)}.$$

Визначення константи дисоціації

Методом потенціометричного титрування визначають звичайно змішану константу дисоціації, що відрізняється від концентраційної константи тим, що замість концентрації іонів водню використовують їх активність:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot [A^-]}{[\text{HA}]}$$

Логарифмуючи це рівняння, маємо:

$$pK = p\text{H} - \lg \frac{[A^-]}{[\text{HA}]}$$

Отримане рівняння (*рівняння Гендерсона*) застосовують для розрахунку константи дисоціації за результатами потенціометричного титрування.

У процесі титрування вимірюють величину рН, розраховують $[A^-]$ і $[\text{HA}]$ та за рівнянням Гендерсона знаходять низку значень рК, з яких визначають середнє значення.

Приблизно величину рК можна визначити як рН у точці напівнейтралізації. Як видно з рівняння Гендерсона, у цій точці, коли $[A^-] = [\text{HA}]$, рК = рН.

4. Основи електрохімії

Будують криву титрування в координатах рН–V титранту, знаходять еквівалентний об'єм, об'єм напівнейтралізації $V_{1/2}$ і відповідне йому значення $\text{pH}_{1/2} = \text{pK}$ (рис. 4.21).

Для основи $\text{pK} = \text{pK}_i - \text{pH}_{1/2}$, де pK_i — показник іонного добутку розчинника.

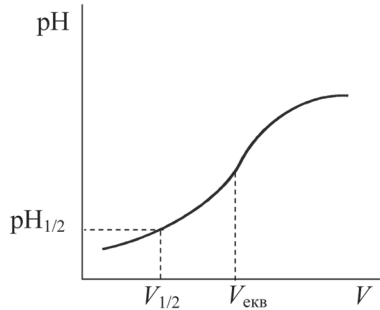


Рис. 4.21. Визначення константи дисоціації за кривою титрування



Обчислимо рН буферного розчину, що містить 0,01 моль молочної кислоти ($\text{pK} = 3,60$) і 0,05 моль її натрієвої солі в 1 л. Відповідно до рівняння Гендерсона:

$$\text{pK} = \text{pH} - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}; \quad \text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}; \quad \text{pH} = 3,60 + \lg \frac{0,05}{0,01} = 4,30.$$

Необхідно відзначити, що константа дисоціації знаходить усе більш широке застосування для характеристики біологічно активних речовин і лікарських препаратів. Це пов'язане з тим, що константа дисоціації в комплексі з іншими фізико-хімічними властивостями може служити для стандартизації й контролю виробництва лікарського препарату, для встановлення його чистоти, для препаративного виділення з максимальним виходом, для вибору умов кількісного визначення, особливо в неводних середовищах.

Константа дисоціації може бути використана як характеристика наявності фармакологічної активності. Кислотно-основні властивості суттєво впливають на міцність комплексу «лікарська речовина–рецептор», утворення якого є визначальним для оцінки біологічної дії. Відомо також, що всмоктування лікарської речовини в організмі відбувається зі швидкістю, яка залежить від константи дисоціації речовини та її розчинності в ліпідах, бо незаряджені молекули й іони мають різні фармакологічні властивості, що пов'язано з різною проникністю їх у місцях фізіологічної дії.



Одним із методів кількісного визначення бензойної кислоти, застосовують як протимікробний та фунгіцидний засіб, є потенціометричне титрування. При титруванні 50 мл розчину бензойної кислоти 0,1 М розчином NaOH отримані результати, наведені в таблиці:

$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	pH	$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	pH
1,0	3,69	4,0	4,79
1,5	3,86	4,5	5,15
2,0	4,04	5,0	10,22
2,5	4,21	5,5	10,98
3,0	4,38	6,0	11,30
3,5	4,58	6,5	11,50

Побудуємо диференціальну криву титрування й розрахуємо концентрацію бензойної кислоти в розчині. Побудуємо інтегральну криву титрування й визначимо константу дисоціації кислоти.

Дані для побудови диференціальної кривої титрування такі:

$\Delta \text{pH}/\Delta V$	0,34	0,36	0,34	0,34	0,40	0,42	0,72	10,14	1,32	0,64	0,24
$V_{\text{сеп}}$	1,25	1,75	2,25	2,75	3,25	3,75	4,25	4,75	5,25	5,75	6,25

Будуємо графік залежності $\Delta \text{pH}/\Delta V = f(V_{\text{сеп}})$ (рис. 4.22), визначаємо еквівалентний об'єм і розраховуємо концентрацію розчину: $V_{\text{екв}} = 4,75 \text{ мл}$;

$$c = \frac{0,1 \cdot 4,75}{50} = 0,095 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Будуємо графік залежності $\text{pH} = f(V)$ (рис. 4.23) і знаходимо pH у точці напівнейтралізації ($V_{1/2} = 2,37 \text{ мл}$): $\text{pH}_{1/2} = 4,22 = \text{p}K$; $K = 6,02 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

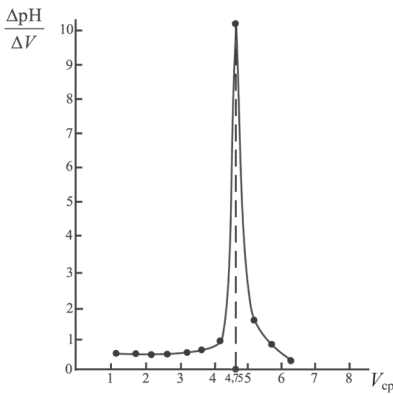


Рис. 4.22. Диференціальна крива титрування розчину бензойної кислоти

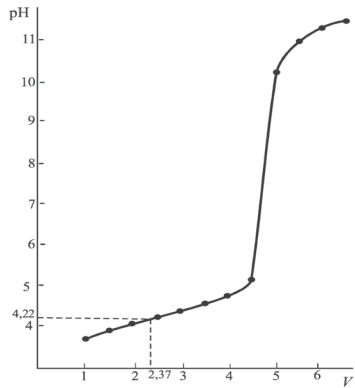


Рис. 4.23. Інтегральна крива титрування розчину бензойної кислоти



- ✓ Потенціометричний метод дослідження базується на вимірюванні ЕРС.
- ✓ Індикаторним називають електрод, оборотний до досліджуваних іонів.
- ✓ Вимірявши ЕРС гальванічного елемента, розраховують зміну енергії Гіббса й константу рівноваги реакції, що проходить в елементі.
- ✓ Потенціометричний метод вимірювання рН включений до ДФУ.
- ✓ Як стандарти для вимірювання рН використовують буферні розчини зі стійкими й добре відтворюваними значеннями рН.
- ✓ Основною характеристикою буферного розчину є буферна ємність — кількість лугу або кислоти, яку потрібно додати до 1 л буферного розчину, щоб рН його змінився на одиницю.
- ✓ Для стандартизації вимірювань кислотності в неводних середовищах використовують водні стандартні буфери. На шкалі рН-метра виставляють $pH_{cm} - \Delta/\theta$, де Δ — сума рідинного потенціалу й первинного ефекту середовища; величини Δ наведені в довідниках.
- ✓ ІСЕ застосовують для аналізу фармацевтичних препаратів як неорганічного, так і органічного ряду.
- ✓ Наявність A^+ -функції в ІСЕ, її протяжність і крутість визначають за графіком $E-pA$.
- ✓ Диференціюючі неводні розчинники використовують у фармацевтичному аналізі для потенціометричного титрування розчинів лікарських речовин.
- ✓ Величину pK можна визначити як рН у точці напівнейтралізації при потенціометричному титруванні.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Які фізико-хімічні характеристики можна визначити методом прямої потенціометрії? Потенціометричного титрування?
2. Чому в прямій потенціометрії віддають перевагу використанню кола без переносу?
3. Які вимоги висуваються до індикаторного електрода в прямій потенціометрії? При потенціометричному титруванні?

4. Які фізико-хімічні характеристики визначають у колах без переносу? З переносом?

5. Як визначити тепловий ефект реакції потенціометричним методом?

6. Чим відрізняються концентраційна й термодинамічна константи дисоціації? Як визначити термодинамічну константу дисоціації за допомогою кола без переносу?

7. Чому для кожного розчинника й температури існує власна шкала кислотності?

8. Чим відрізняється інструментальна величина рН від теоретичної міри кислотності?

9. Що називають буферною ємністю?

10. У чому полягає метод АНБС для вимірювання рН стандартних буферних розчинів? Чому його застосування обмежене буферними розчинами з $I < 0,1$?

11. Які методи використовують для стандартизації вимірювань кислотності в неводних середовищах?

12. Чому в значення рН неводних розчинів, отриманих за допомогою рН-метра, настроєного за водними стандартами, необхідно вводити поправку? Як її визначити?

13. Як співставити кислотності розчинів у різних середовищах? Що таке первинний ефект середовища?

14. У чому полягають переваги використання ІСЕ в аналітичній практиці й наукових дослідженнях?

15. Наведіть приклади використання ІСЕ в медицині й фармації.

16. Як визначити коефіцієнт селективності ІСЕ методом «змішаних розчинів»?

17. Чому неводні розчинники широко застосовуються для аналізу лікарських речовин методом потенціометричного титрування?

18. Що таке змішана константа дисоціації?

19. Чому константа дисоціації є важливою характеристикою лікарських і біологічно активних речовин?

4.5. НЕРІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ

4.5.1. ЕЛЕКТРОЛІЗ

Рівноважні електродні процеси характеризуються відсутністю електричного струму. Якщо в системі протікає електричний струм, то вона нерівноважна. Електричний струм може протікати, якщо до системи електрод–електроліт прикладена зовнішня різниця потенціалів. У цьому випадку явища, що відбуваються на межах електрод–електроліт, називаються *електролізом* і складаються з виділення речовин з електроліту на електродах, розчинення речовини електрода й зміни складу електроліту поблизу поверхні електрода. Найбільш загальною є наступна схема електролізу.

Іони електроліту рухаються до відповідних електродів (катіони — до катода, аніони — до анода). На катоді відбувається процес відновлення, а на аноді — окиснення. Речовини, які утворюються при цьому, або відкладаються на електродах, або, якщо вони нестійкі, реагують між собою, з молекулами розчинника, з іншими розчиненими речовинами або з матеріалом електрода.

Наприклад, при електролізі розчину хлориду міді з інертними електродами на катоді відновлюються іони міді, на аноді окиснюються хлорид-іони, атоми хлору, що утворюються при цьому, з'єднуються у двохатомні молекули. Таким чином, на катоді відкладається мідь, а на аноді виділяється газоподібний хлор.

Якщо замість інертного анода взяти мідний, то при електролізі розчину CuCl_2 анод розчиняється, тобто мідь із анода переходить у розчин, а на катоді, навпаки, — виділяється з розчину, у результаті загальна кількість електроліту в розчині не змінюється.

Існують строго визначені співвідношення між кількістю електричного струму, що пройшла, й масою речовини, яка виділилася при електролізі, відомі як *закони Фарадея*.

Відповідно до *першого закону Фарадея*

маса речовини, яка виділилася при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла через електроліт:

$$m = K_e q, \quad (4.151)$$

де K_e — *електрохімічний еквівалент*, який дорівнює масі речовини, що виділилась при протіканні одиниці кількості електрики ($\text{г} \cdot \text{Кл}^{-1}$).

Відповідно до *другого закону Фарадея*,

при проходженні однакової кількості електрики через розчини різних електролітів маси речовин, що виділилися на електродах, пропорційні їх хімічним еквівалентам:

$$m_1 : m_2 : m_3 = E_1 : E_2 : E_3. \quad (4.152)$$

Для виділення одного еквівалента будь-якої речовини необхідно 96 485 кулонів. Ця величина називається *числом Фарадея*.

При практичному проведенні електролізу внаслідок перебігу побічних реакцій витрата струму перевищує кількість електрики, розраховану за законом Фарадея.

Відношення маси речовини, отриманої при електролізі, до тієї, котра повинна була виділитися за розрахунком, називається *виходом за струмом*.

Електроліз широко використовується в техніці для одержання металів, водню, лугів, персульфату, перманганату, окиснення й відновлення органічних речовин (одержання йодоформу, електрохлорування бензену, електровідновлення нітробензену й ін.).

Необхідно відзначити, що можливості електросинтезу (див. 4.5.6) ширші, ніж можливості хімічного синтезу, тому що необхідна вільна енергія доставляється системі ззовні у вигляді енергії електричного струму.

4.5.2. ПОЛЯРИЗАЦІЯ

Проведення процесу електролізу завжди викликає виникнення певної різниці потенціалів, спрямованої протилежно тій, яка накладається ззовні. Це явище одержало назву *поляризації*.

Розрізняють *хімічну й концентраційну* поляризації.

Хімічна поляризація виникає внаслідок того, що виділення продуктів електролізу приводить до утворення гальванічного елемента. Наприклад, при електролізі розчину купрум хлориду з платиновими електродами відбувається виділення міді на катоді й хлору на аноді. У результаті виникає елемент $\text{Cu}|\text{CuCl}_2|\text{Cl}_2|\text{Pt}$, ЕРС якого спрямована протилежно ЕРС зовнішнього джерела струму. При електролізі розчину сульфатної кислоти водень і кисень, що виділяються відповідно на катоді й аноді, утворюють воднево-кисневий елемент, виникнення якого протидіє електролізу.

Концентраційна поляризація пов'язана з тим, що в процесі електролізу концентрації електроліту в катодному й анодному просторах змінюються й стають різними. Наприклад, при електролізі

розчину купрум хлориду із двома мідними електродами концентрація розчину в катодному просторі зменшується, а в анодному — збільшується. Виникає концентраційний елемент, ЕРС якого спрямована протилежно накладеній різниці потенціалів.

Силу струму, що протікає через електролізер, можна розрахувати за рівнянням:

$$I = \frac{E - E_n}{R}, \quad (4.153)$$

де E — прикладена ЕРС; E_n — ЕРС поляризації.

Розглянемо залежність сили струму I , що протікає через розчин, від величини прикладеної різниці потенціалів U , так звану вольт-амперну криву (рис. 4.24).

Припустимо, що платинові I електроди занурені в розчин сульфатної кислоти й до них підведена невелика різниця потенціалів. Гальванометр, включений послідовно, покаже, що через коло починає протікати струм. Однак сила струму дуже швидко зменшиться практично до нуля. Це пояснюється виникненням воднево-кисневого елемента зі зворотною ЕРС. Остання зростає зі збільшенням концентрації продуктів електролізу доти, поки не стане дорівнювати прикладеній різниці потенціалів. Тоді сила струму зменшилася би до нуля, але продукти електролізу завжди частково видаляються з електродів внаслідок дифузії, тому при будь-якій напрузі існує залишковий струм (ділянка av на кривій).

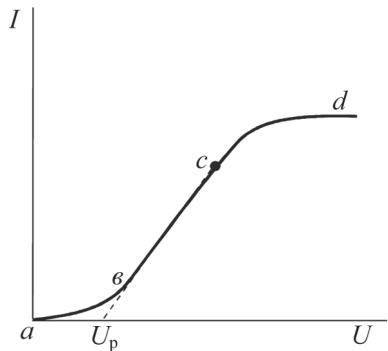


Рис. 4.24. Вольт-амперна крива

зростає зі збільшенням концентрації продуктів електролізу доти, поки не стане дорівнювати прикладеній різниці потенціалів. Тоді сила струму зменшилася би до нуля, але продукти електролізу завжди частково видаляються з електродів внаслідок дифузії, тому при будь-якій напрузі існує залишковий струм (ділянка av на кривій). Так буде тривати доти, поки прикладена різниця потенціалів не досягне деякого значення, при якому електроди повністю наситяться продуктами електролізу й ЕРС воднево-кисневого елемента стане максимальною. Після досягнення цього значення різниці потенціалів U_p , яке називається *напругою розкладання електроліту*, починається стаціонарний процес електролізу й на кривій з'являється лінійна ділянка bc . Екстраполюючи цю ділянку до перетинання з віссю абсцис, знаходять значення U_p . При достатньо високих значеннях напруги біля електрода повністю розряджаються іони, різниця концентрацій в об'ємі й приелектродному шарі стає максимальною, швидкість дифузії також стає

максимальною й струм досягає граничної величини, яку називають *граничним дифузійним струмом* (ділянка cd).

Напруга розкладання електроліту дорівнює сумі потенціалів розряду іонів на електродах (*потенціалів виділення*). Потенціали виділення визначають експериментально, вимірявши різницю потенціалів між електродом, що поляризується, і будь-яким електродом порівняння.

Напруга розкладання для розчинів усіх мінеральних оксиген-вмісних кислот і основ приблизно однакова та дорівнює при $20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1,7\text{ В}$. Це пояснюється тим, що в розчинах цих електролітів ідуть однакові електродні процеси (виділення водню на катоді й кисню на аноді).

Поляризація електродів збільшує витрату електричної енергії при електролізі, тому її намагаються по можливості знизити. Концентраційна поляризація може бути значно зменшена при перемішуванні розчину або при обертанні електродів. Але повністю усунути концентраційну поляризацію в такий спосіб неможливо, тому що біля електрода завжди є найтонший шар розчину, в якому рідина практично не перемішується. Щоб зменшити концентраційну поляризацію, електроліз проводять у насичених розчинах з надлишком твердої фази.

Для усунення хімічної поляризації необхідно повністю видаляти з електродів продукти електролізу, що призводять до виникнення елемента із протилежною ЕРС. Із цією метою використовують хімічні деполяризатори. Так, для деполяризації катода застосовують окиснювачі, які зв'язують водень, що виділяється на катоді (MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та ін.). Для деполяризації анода, навпаки, необхідні відновники, що зв'язують кисень (наприклад, етанол, який окиснюється на аноді до ацетатної кислоти).

4.5.3. ПЕРЕНАПРУГА

У зв'язку з поляризацією електродів електроліз не може початися раніше, ніж прикладена ззовні різниця потенціалів досягне величини рівноважної ЕРС гальванічного елемента, що утворюється при електролізі. Якби процес електролізу був оборотним, то напруга розкладання лише на нескінченно малу величину перевищувала б рівноважну ЕРС. Однак, як правило, напруга розкладання виявляється на скінченну величину більшою, ніж різниця рівноважних потенціалів електродів, що утворюються при електролізі.

Різниця між напругою розкладання й рівноважною ЕРС називається *перенапругою*:

$$\eta = U_p - E. \quad (4.154)$$

Перенапряга на електроді дорівнює різниці між потенціалом виділення й рівноважним потенціалом даного електрода:

$$\eta = \varphi_p - \varphi. \quad (4.155)$$

Величина перенапряги на електроді залежить від природи електроліту, щільності струму (сила струму, віднесена до одиниці поверхні електрода), складу розчину та інших факторів.

Перенапряга при виділенні металів значно нижча, ніж при виділенні газів. Зі значною перенапрягою виділяються водень і кисень на різних металах.

При електролізі водних розчинів солей Zn, Fe, Ni, розташованих у ряді напруг до водню, на катоді мав би виділятися не метал, а водень. Однак на цих електродах водень виділяється зі значною перенапрягою, тому при електролізі розчинів їх солей відбувається виділення активних металів.

Перенапряга виділення водню на ртуті настільки велика, що при електролізі розчину NaCl на ртутному катоді розряджаються не іони гідрогену, а іони натрію, причому металевий натрій, що утворюється, розчиняючись у ртуті, дає амальгаму. Водневу та кисневу перенапряги широко використовують в органічному електросинтезі (див. 4.5.6). Перенапряга водню підвищує його відновний потенціал і робить можливими такі процеси, які в умовах рівноваги не могли б проходити (відновлення ацетону до спирту, нітробензену до аніліну та ін.). Киснева перенапряга підвищує окисний потенціал кисню, що також дозволяє здійснити низку процесів, які не йдуть за рівноважних умов.

Практично найбільш важливе значення має воднева перенапряга, тому вона особливо ретельно вивчалася. У результаті численних досліджень було встановлено, що перенапряга водню залежить від природи металевого електрода, щільності струму, що протікає через розчин, температури, наявності в розчині поверхнево-активних речовин.

Залежність між перенапрягою та щільністю струму виражається емпіричною формулою Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i, \quad (4.156)$$

де a і b — сталі величини. Константа a в цій формулі дорівнює перенапрузі при одиничній щільності струму, залежить від матеріалу електрода.

Величина v має приблизно однакове значення для всіх електродів і дорівнює $\frac{2 \cdot 2,303RT}{F}$.

Перенапруга є наслідком малої швидкості електрохімічного процесу. Електрохімічні реакції — складні процеси з послідовними стадіями, і мала швидкість будь-якої з них призводить до появи перенапруги.

Так, розряд іонів гідроксонію, що приводить до виділення молекулярного водню, є складною електрохімічною реакцією, яка проходить у декілька стадій:

1. *Дифузія*. Електрохімічний процес проходить на електроді, тому необхідна швидка доставка іонів H_3O^+ до поверхні, що здійснюється в результаті дифузії.

2. *Дегідратація*. В іоні гідроксонію протон міцно зв'язаний з молекулою води, розряд гідроксонію неможливий без попередньої дегідратації: $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$.

3. *Розряд і адсорбція протона*. Це і є власне електрохімічний процес: $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$. Атоми водню, що утворилися, адсорбуються металом.

4. *Молізація, або рекомбінація*. Після насичення поверхні електрода адсорбований водень молізується та переходить у розчин: $2\text{H}_{(\text{адс})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{розч})}$.

5. *Виділення газу*. Молекули водню, що утворилися, перенасичують розчин і виділяються у вигляді пухирців газу: $\text{H}_{2(\text{розч})} \rightarrow 2\text{H}_{(\text{адс})}$.

Існують кілька теорій водневої перенапруги, які відрізняються залежно від того, яка із зазначених стадій вважається найбільш повільною й, отже, лімітує швидкість загального електрохімічного процесу.

Нині найбільше визнання одержала теорія уповільненого розряду іонів, відповідно до якої найбільш повільною стадією є процес розряду іонів.

Перенапруга є проблемою, що має як теоретичне, так і важливе практичне значення. Наявність перенапруги призводить до того, що при промисловому електролізі непродуктивно витрачаються значні кількості електричної енергії. Отже, зниження перенапруги на електроді — одне з найважливіших завдань прикладної електрохімії. Вирішити це завдання неможливо без встановлення істинного механізму складного електрохімічного процесу, без встановлення стадії, що лімітує. Завданням електрохімічної кінетики є пошук способів збільшення швидкості цієї найбільш повільної стадії.



- ✓ Явища, що відбуваються на межах електрод–електроліт при прикладенні до системи різниці потенціалів, називають електролізом.
- ✓ Електрохімічний еквівалент — це маса речовини, що виділилася на електроді при протіканні одного кулона.
- ✓ Для виділення еквівалента речовини необхідно 96 485 кулонів (число Фарадея).
- ✓ Хімічна поляризація пов'язана з утворенням гальванічного елемента з ЕРС, спрямованою протилежно ЕРС зовнішнього джерела струму.
- ✓ Виникнення концентраційного елемента, ЕРС якого спрямована протилежно зовнішній ЕРС, спричиняє концентраційну поляризацію.
- ✓ Напруга розкладання електроліту дорівнює сумі потенціалів виділення іонів.
- ✓ Для зменшення концентраційної поляризації електроліз проводять при інтенсивному перемішуванні в насичених розчинах.
- ✓ Хімічну поляризацію усувають за допомогою деполяризаторів.
- ✓ Перенапруга — це різниця між потенціалом виділення й рівноважною ЕРС елемента, що утворюється при електролізі.
- ✓ Перенапруга є наслідком малої швидкості процесу розряду іонів.

4.5.4. ПОЛЯРОГРАФІЯ

Дослідження вольт-амперних кривих (рис. 4.24) лежить в основі полярографічного методу аналізу, запропонованого Я. Гейровським (1922).

При полярографічних вимірюваннях використовують краплинний ртутний електрод, що служить катодом, і нерухомий шар ртуті з великою поверхнею, що служить анодом. Потенціал анода практично не змінюється при проходженні невеликих струмів ($\sim 10^{-6}$ А). Аналізований розчин містить індиферентний електроліт, що збільшує провідність розчину.

Головними перевагами краплинного ртутного електрода є оновлення поверхні електрода з кожною новою краплею, завдяки чому розряд іонів відбувається на електроді зі сталими властивостями, і мала поверхня краплі, що збільшує поляризацію катода.

Крім того, витрата речовини при електролізі на малому електроді мала, і навіть при багаторазовому електролізі концентрація її практично не змінюється.

Схема найпростішої полярографічної установки наведена на рис. 4.25. Змінюючи напругу, вимірюють силу струму, що проходить через розчин, і на основі отриманих даних будують вольт-амперну криву (*полярограму*).

У сучасних приладах полярографів криві записуються автоматично. Така полярограма представлена на рис. 4.26. Ділянка полярографічної кривої між точками *A* і *C* називається *полярографічною хвилею* даної речовини. Початок хвилі (*A*) відповідає початку реакції відновлення, а висота хвилі, обумовлена величиною граничного струму, характеризує швидкість дифузії речовини до електрода. Внаслідок того, що швидкість дифузії пропорційна концентрації, висота хвилі безпосередньо зв'язана з концентрацією реагуючих частинок. Потенціал, що відповідає половині граничного струму дифузії (точка *B*), називається *потенціалом півхвилі*.

Величина потенціалу півхвилі залежить тільки від природи реагуючої речовини. Таким чином, потенціал півхвилі є основою якісного, а висота полярографічної хвилі — кількісного полярографічного аналізу. Величина дифузійного струму I_d зв'язана з концентрацією речовини, що відновлюється, c , рівнянням Ільковича:

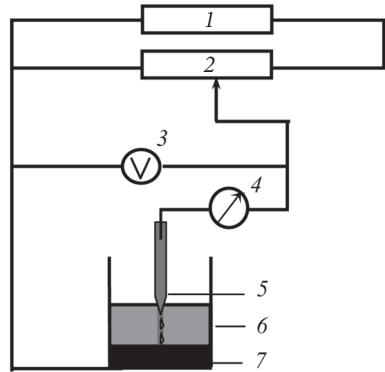


Рис. 4.25. Схема найпростішої полярографічної установки:

- 1 — джерело напруги;
- 2 — змінний опір;
- 3 — вольтметр;
- 4 — амперметр;
- 5 — ртутний краплинний електрод;
- 6 — полярографічна комірка;
- 7 — допоміжний електрод

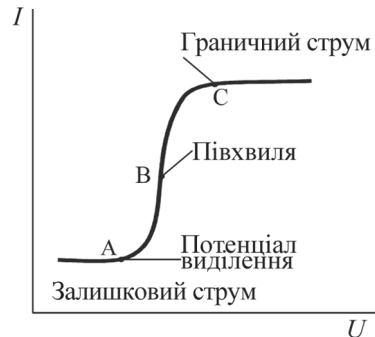


Рис. 4.26. Загальний вид полярографічної кривої

$$I_{\text{д}} = 627zFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c, \quad (4.157)$$

де z — число електронів, що беруть участь у процесі відновлення одного іона (молекули); F — число Фарадея, Кл · моль⁻¹; D — коефіцієнт дифузії, м² · с⁻¹; m — швидкість витікання ртуті, мг · с⁻¹; t — період утворення краплі, с.

Для даної речовини на даному фоні при роботі з тими самими електродами рівняння набуває вигляду:

$$I_{\text{д}} = Kc. \quad (4.158)$$

Для визначення концентрації користуються зазвичай калібрувальними графіками.

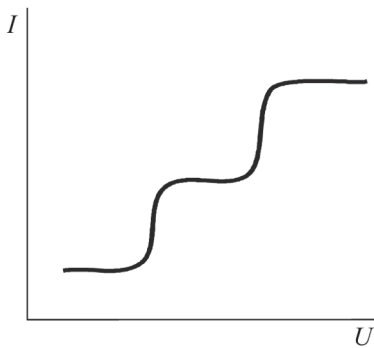


Рис. 4.27. Полярограма розчину, який містить дві полярографічно активні речовини

Якщо в розчині присутні декілька здатних до відновлення речовин, то кожна з них дає свою хвилю й полярограма набуває вигляду східчастої кривої (рис. 4.27). Тепер відомі потенціали півхвиль для багатьох простих і комплексних іонів у водних і неводних розчинах.

Полярографію застосовують не тільки для аналізу катіонів, але й для аналізу аніонів, здатних відновлюватися на катоді, а також для аналізу органічних речовин. Полярографічна активність молекул органічних речовин зв'язана з наявністю в них певних функціональних груп, здатних відновлюватися на краплинному ртутному електроді: карбонільної, нітро- і нітрозогруп, подвійних і потрійних зв'язків, $-S-S-$, $-O-O-$ та ін. Потенціал півхвилі залежить не тільки від природи групи, що відновлюється, але й від природи зв'язаних з нею радикалів і замісників. Тому полярографічні дані можна використовувати для дослідження структури органічних сполук.

Полярографія належить до фармакопейних методів. Її використовують для визначення фенолів, амінокислот, аміноспиртів, похідних піразолону, барбітуратів, алкалоїдів, гормонів, вітамінів та ін.

4.5.5. АМПЕРОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

В основі методу амперометричного титрування лежить лінійна залежність між граничним дифузійним струмом і концентрацією полярографічно активної речовини (4.158). Вимірюють величину граничного дифузійного струму (при сталому потенціалі краплинного електрода на ділянці граничного струму) після кожного додавання титранту й будують графік залежності граничного струму від об'єму доданого титранту. При цьому можуть бути отримані різні типи кривих амперометричного титрування (рис. 4.28).

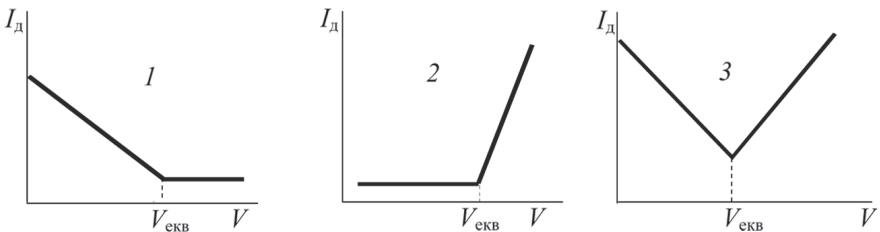


Рис. 4.28. Криві амперометричного титрування

Крива 1 відповідає випадку, коли речовина, яку визначають, полярографічно активна, а титрант не дає полярографічних хвиль.

Крива 2 характерна для полярографічно інертної речовини, яка титрується розчином реагенту, що дає дифузійний струм.

Крива 3 відповідає амперометричному титруванню, коли і речовина, яку визначають, і титрант полярографічно активні.

Амперометричне титрування має низку переваг у порівнянні з прямим полярографуванням: можливість застосування твердих мікроелектродів, більша точність, можливість визначення полярографічно неактивних речовин (крива 2).

4.5.6. ПОНЯТТЯ ПРО ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ

Електрохімічні реакції широко застосовують у неорганічній і особливо в органічній хімії для одержання цілої низки продуктів. Анодним окисненням сульфатної кислоти одержують персульфатну кислоту, яку використовують для виробництва гідроген пероксиду. Електровідновленням нітробензену одержують анілін. У лужному розчині на платиновому аноді синтезують форміатну кислоту з ацетилену. При електролізі з гладкими платиновими електродами водного розчину ацетону або спирту, що містить калій галогенід, можна одержати хлороформ або йодоформ.

4. Основи електрохімії

Механізм реакцій електроокиснення й електровідновлення дуже складний, особливо за участю органічних молекул. Спочатку припускали, що електровідновлення й електроокиснення, зокрема, органічних сполук, відбувається виключно за рахунок атомарних гідрогену або кисню, які утворюються на електродах при електродолізі.

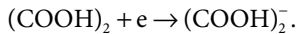
Така точка зору підтверджувалася багатьма експериментальними фактами. Однак надалі було показано, що механізм процесів електроокиснення й електровідновлення більш складний. Роль атомарного гідрогену (при електровідновленні), або атомарного кисню (при електроокисненні), не виключається, але можливі й інші, суто електрохімічні стадії реакцій. У багатьох випадках доведена можливість безпосереднього приєднання електрона катода до молекули речовини, що відновлюється. Такий механізм реакції називається електронним.



Так, наприклад, добре вивчена реакція електровідновлення оксалатної кислоти, яка проходить за рівнянням:



Лімітуючою стадією у цьому випадку є приєднання електрона до молекули оксалатної кислоти:



- ✓ В основі полярографії лежить аналіз вольт-амперних кривих.
- ✓ Потенціал півхвилі — основа якісного, а висота хвилі — кількісного полярографічного аналізу.
- ✓ Полярографія — фармакопейний метод визначення фенолів, аміноспиртів, амінокислот, алкалоїдів, гормонів, вітамінів та ін.
- ✓ Амперометричне титрування, що базується на лінійній залежності між граничним дифузійним струмом і концентрацією, має низку переваг порівняно із прямим полярографуванням: застосування твердих мікроелектродів, велика точність, можливість визначення полярографічно неактивних речовин.
- ✓ Електроокиснення й електровідновлення використовують в органічному синтезі для одержання аніліну, мурашиної кислоти, хлороформу, йодоформу та ін.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Чим відрізняються рівноважні й нерівноважні електродні процеси?
2. У чому полягає сутність процесу електролізу? Що таке електрохімічний еквівалент? Вихід за струмом? Яке значення для електролізу має матеріал електрода?
3. Яке явище називають поляризацією? Поясніть причини хімічної й концентраційної поляризації.
4. Що таке напруга розкладання? Чому напруга розкладання для розчинів всіх мінеральних кисневих кислот і лугів приблизно однакова?
5. Як зменшити концентраційну поляризацію? Хімічну поляризацію? Наведіть приклади хімічних деполіаризаторів.
6. Що називають перенапругою? Від чого залежить величина перенапруги на електроді? Чому при електролізі розчину NaCl на ртутному катоді розряджаються не іони водню, а іони натрію?
7. Як використовують водневу й кисневу перенапругу в органічному електросинтезі?
8. Які причини перенапруги? Як пояснює водневу перенапругу теорія вповільненого розряду іонів?
9. Поясніть сутність полярографічного методу аналізу. У чому переваги ртутного краплинного електрода?
10. Що називають потенціалом півхвилі? Від чого залежить висота полярографічної хвилі?
11. Застосування полярографії у фармації.
12. Наведіть приклади кривих амперометричного титрування. У чому переваги амперометричного титрування в порівнянні із прямим полярографуванням?
13. Який механізм реакцій електровідновлення й електроокиснення? Наведіть приклади використання електросинтезу у фармацевтичній промисловості.

5. ХІМІЧНА КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ

Хімічна кінетика — розділ фізичної хімії, який вивчає швидкості і механізми хімічних перетворень, а також фактори, що впливають на них.

Дослідження залежності швидкості реакцій від різних факторів дає можливість інтенсифікувати технологічні процеси хімічних та фармацевтичних виробництв. Експериментальне вивчення впливу температури й інших параметрів на швидкість розкладання біологічно активних та лікарських речовин дозволяє науково обґрунтовувати технологію виробництва й визначати строки придатності лікарських препаратів. Знання кінетичних законів хімічних процесів дозволяє оптимізувати пошук, синтез і аналіз біологічно активних і лікарських речовин. Фармакокінетичні дослідження швидкості засвоєння в організмі та виведення лікарських препаратів дозволяють інтерпретувати механізми їх фізіологічної дії.

У хімічному виробництві використовують каталітичні процеси. Зокрема до них належать виробництво сірчаної кислоти, синтез амоніаку, реакції гідрогенізації, полімеризації тощо. Каталізатори застосовують також у виробництві лікарських речовин: фенацетину, гваяколу, аміназину, галогенопохідних ароматичних сполук та ін.

5.1. ФОРМАЛЬНА КІНЕТИКА

Формальна кінетика дає математичний опис швидкості реакції без урахування її механізму.

5.1.1. ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ ТА МЕТОДИ ЇЇ ВИМІРЮВАННЯ

Швидкість хімічної реакції — це кількість речовини, що реагує за одиницю часу в одиниці об'єму, тобто зміна концентрації реагуючої речовини за одиницю часу. Якщо початкова концентрація однієї з речовин була c_0 , а через час t стала c , то середня швидкість реакції дорівнюватиме:

$$v_{\text{сер}} = \frac{c_0 - c}{t}.$$

Істинна швидкість реакції — це нескінченно мала зміна концентрації, що відбувається за нескінченно малий проміжок часу, тобто:

$$v = -\frac{dc}{dt}, \quad (5.1)$$

якщо швидкість вимірюють за реагентом, або

$$v = \frac{dc}{dt},$$

якщо її вимірюють за продуктом реакції. Знак «-» ставлять тому, що швидкість реакції може бути тільки додатньою величиною.

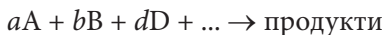
Швидкість реакції визначають експериментально хімічними або фізико-хімічними методами. Хімічні методи полягають у тому, що з реакційної посудини через певні проміжки часу відбирають проби й визначають вміст речовини в них титриметричними методами. До фізико-хімічних методів належать кондуктометрія, спектроскопія, рефрактометрія, дилатометрія, поляриметрія та ін. При використанні фізико-хімічних методів не треба відбирати проби, можна вести аналіз безупинно, вимірюючи через певні проміжки часу відповідну властивість реагуючої системи за допомогою певного приладу.

5.1.2. ОСНОВНИЙ ПОСТУЛАТ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ. ПОРЯДОК І МОЛЕКУЛЯРНІСТЬ РЕАКЦІЇ

Відповідно до *основного постулату хімічної кінетики*

швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених до певних ступенів.

Наприклад, для реакції



$$\text{швидкість } v = k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2} \cdot c_D^{n_3} \dots \quad (5.2)$$

Коефіцієнт пропорційності k називається *константою швидкості* реакції. Фізичний зміст константи швидкості можна встановити, якщо прийняти, що $c_A = c_B = c_D = 1$.

Тоді

$$v = k,$$

тобто константа швидкості дорівнює швидкості реакції за умови, що концентрації всіх реагуючих речовин дорівнюють одиниці. Константа швидкості залежить від природи реагентів, температури, каталізатора, але не залежить від концентрації. Її називають *питомою швидкістю*.

Показники ступенів n_1, n_2, n_3, \dots називаються *порядком реакції за речовинами* A, B, D, а їх сумарне значення $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ — *загальним порядком реакції*. У багатьох випадках порядок не збігається зі стехіометричними коефіцієнтами в рівнянні реакції (тобто $n_1 \neq a, n_2 \neq b$ і т. д.). Це пояснюється тим, що більшість реакцій проходить у декілька стадій, які мають різні швидкості, тому стехіометричне рівняння — це сумарний результат усіх елементарних стадій, а *загальна швидкість реакції визначається швидкістю найбільш повільної (лімітуючої) стадії*.

Для елементарних реакцій вводять поняття *молекулярність* — число молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії. Існують одно-, дво- або тримолекулярні реакції. Участь в елементарному акті більше трьох молекул мало ймовірна.

На відміну від молекулярності порядок реакції може бути нульовим, цілочисельним або дробовим.

Тільки для елементарних реакцій чисельні значення молекулярності й кінетичного порядку збігаються й дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

5.1.3. КІНЕТИКА ПРОСТИХ РЕАКЦІЙ

У більшості випадків прості реакції — це стадії складних хімічних процесів. Розглянемо реакції, для яких молекулярність і порядок збігаються й дорівнюють одиниці, двом, трьом. Найчастіше зустрічаються реакції першого й другого порядків.

Реакції першого порядку

Швидкість реакції першого порядку

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc. \quad (5.3)$$

Розділяємо змінні:

$$\frac{dc}{c} = -kdt. \quad (5.4)$$

Інтегруємо (5.4) за умови $c = c_0$ при $t = 0$:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -k \int_0^t dt; \quad \ln \frac{c}{c_0} = -kt. \quad (5.5)$$

Звідси одержуємо рівняння залежності поточної концентрації від часу:

$$\ln c = -kt + \ln c_0. \quad (5.6)$$

Це лінійне рівняння в координатах $\ln c - t$, значення k чисельно дорівнює тангенсу кута нахилу прямої, узятому із протилежним знаком: $k = -\text{tg } \alpha$ (рис. 5.1, а).

Пряма відтинає на осі ординат відрізок, який дорівнює $\ln c_0$. З рівняння (5.5) одержуємо формулу для розрахунку k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (5.7)$$

Розмірність константи швидкості $[k] = t^{-1} (c^{-1}, \text{хв}^{-1} \text{ тощо})$.



Константа швидкості гідролізу атропіну-основи у водному розчині при 298 К дорівнює $6,01 \cdot 10^{-7} \text{ хв}^{-1}$. Обчислимо термін зберігання (час розкладання 10 % речовини) при даній температурі

$$t = \frac{1}{6 \cdot 10^{-7}} \ln \frac{100}{90} = 1,75 \cdot 10^9 \text{ хв} = 121,7 \text{ діб.}$$

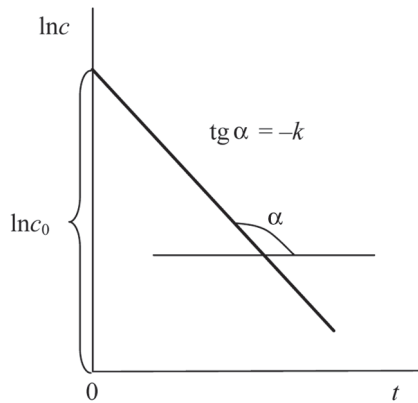


Рис. 5.1, а. Графічна залежність $\ln c = f(t)$ для реакції першого порядку

При зменшенні початкової концентрації реагенту вдвічі, тобто до значення $c = \frac{c_0}{2}$, з рівняння (5.5) одержуємо величину $t_{1/2}$ — *період напівперетворення (напівреакції)*:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \quad (5.8)$$

Отже, період напівперетворення не залежить від початкової концентрації реагенту. Це відмінна ознака реакцій першого порядку.



У реакції протолітичного розкладання похідного ароматичних триазинів, що має протипухлинну дію, за 95 хвилин прореагувала половина вихідної речовини. Визначимо, скільки часу буде потрібно, щоб реакція за таких же умов пройшла на 75 %, якщо процес підпорядковується кінетичному рівнянню реакції першого порядку.

Розрахуємо константу швидкості:

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}}; \quad k = \frac{0,693}{95} = 7,30 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}.$$

Визначаємо час проходження реакції на 75 %:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c}; \quad t = \frac{1}{7,30 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{100}{25} = 190 \text{ хв}.$$

Реакції другого порядку

Для реакцій другого порядку: $v = -\frac{dc}{dt} = kc_1c_2$.

Якщо $c_1 = c_2$, то

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2. \quad (5.9)$$

Інтегруємо для умови $c = c_0$ при $t = 0$:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = k \int_0^t dt; \quad \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt. \quad (5.10)$$

Звідси:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \quad (5.11)$$

і

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0}. \quad (5.12)$$

Отже, одержуємо лінійне рівняння в координатах $1/c - t$ (рис. 5.1, б). Константа швидкості дорівнює тангенсу кута нахилу прямої. Період напівперетворення розраховується з (5.10) при $c = c_0/2$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}. \quad (5.13)$$

Таким чином, період напівперетворення обернено пропорційний початковій концентрації — це відмінна ознака реакцій другого порядку. Розмірність константи швидкості реакції другого порядку $[k] = c^{-1}t^{-1}$ (л · моль⁻¹·с⁻¹ тощо).

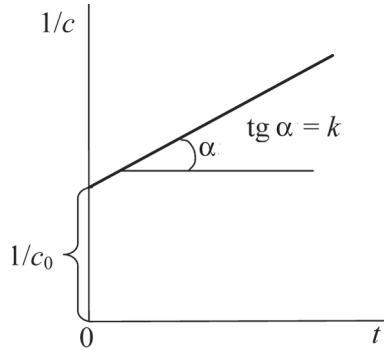


Рис. 5.1, б. Графічна залежність $1/c = f(t)$ для реакції другого порядку



Реакція омилення ацетатно-етилового естеру калій гідроксидом є реакцією другого порядку. Через 10 хв після початку реакції концентрація КОН дорівнювала 0,04 моль · л⁻¹. Визначимо скільки часу потрібно, щоб вихідні речовини прореагували на 50 %, якщо початкові концентрації їх однакові та дорівнюють 0,1 моль · л⁻¹.

Розраховуємо значення константи швидкості:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right); \quad k = \frac{1}{10} \left(\frac{1}{0,04} - \frac{1}{0,1} \right) = 1,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}.$$

Знаходимо період напівперетворення:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}; \quad t_{1/2} = \frac{1}{1,5 \cdot 0,1} = 6,7 \text{ хв}.$$

Реакції третього порядку

Для реакцій третього порядку:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc_1c_2c_3.$$

При $c_1 = c_2 = c_3$

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3. \quad (5.14)$$

Інтегруємо для умови $c = c_0$ при $t = 0$:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^3} = k \int_0^t dt; \quad \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt; \quad (5.15)$$

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right); \quad (5.16)$$

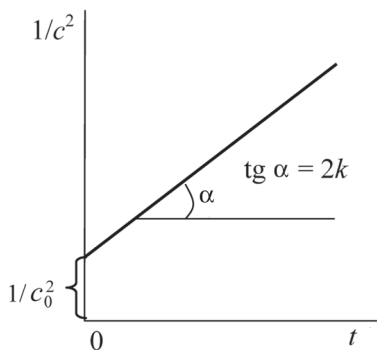


Рис. 5.1, в. Графічна залежність $1/c^2 = f(t)$ для реакції третього порядку

реакції третього порядку $[k] = c^{-2} t^{-1}$ ($л^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot c^{-1}$ тощо).

$$\frac{1}{c^2} = 2kt + \frac{1}{c_0^2}. \quad (5.17)$$

Графік лінійної залежності $1/c^2 - f(t)$ представлений на рис. 5.1, в. Константа швидкості дорівнює $k = \text{tg } \alpha / 2$.

Період напівперетворення розраховують за формулою:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}, \quad (5.18)$$

тобто він обернено пропорційний квадрату початкової концентрації. Розмірність константи швидкості

5.1.4. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ

Порядок реакції — це важлива кінетична характеристика. Для визначення загального порядку реакції необхідно спочатку встановити порядок реакції за кожним реагентом. Сума порядків реакції за кожним реагентом дає загальний порядок. Для визначення порядку реакції за даним реагентом необхідно створити такі умови, щоб у процесі реакції змінювалася концентрація тільки даного реагенту. Для цього концентрації всіх інших учасників мають бути настільки великими, щоб зміною їх з часом можна було знехтувати. Отже, значення цих концентрацій можна ввести в рівняння для константи швидкості. Тоді кінетичне рівняння реакції набуде вигляду:

$$v = kc^n, \quad (5.19)$$

де n — порядок реакції за даною речовиною. Розрізняють інтегральні та диференціальні методи визначення порядку реакції.

Інтегральні методи

Метод підбору кінетичного рівняння. Експериментальні значення поточної концентрації і часу підставляють у рівняння для констант швидкостей реакцій різних порядків (5.7, 5.11, 5.16). Рівняння, за яким одержують постійні значення константи швидкості, описує кінетику досліджуваного процесу.

Іншим варіантом цього методу є подання експериментальних значень c і t у координатах, що дають лінійні залежності. Для

реакції першого порядку графік буде лінійним у координатах $\ln c - t$, другого порядку — у координатах $1/c - t$, третього порядку — у координатах $1/c^2 - t$ (рис. 5.1).



Для вивчення кінетики розкладання гідроген пероксиду у водно-му розчині на платиновому каталізаторі визначали кількість H_2O_2 (x , %), який прореагував, і одержали такі дані:

t , хв	0	5	15	25	40
x , %	0	8,8	24,0	36,8	52,8

Початкова концентрація H_2O_2 становила $0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Визначимо порядок реакції та константу швидкості.

Порядок реакції визначаємо методом підбору кінетичного рівняння. Припустимо, що реакція першого порядку. Тоді в рівняння для константи швидкості можна підставити замість концентрацій пропорційні їм величини — відсотки. Поточна концентрація дорівнює різниці між початковою концентрацією (у цьому випадку 100 %) і зменшенням концентрації за час t (x , %).

$$k_1 = \frac{1}{5} \ln \frac{100}{100 - 8,8} = 1,84 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{1}{15} \ln \frac{100}{100 - 24} = 1,83 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1};$$

$$k_3 = 1,84 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}; \quad k_4 = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}.$$

Величини k_1, k_2, k_3, k_4 мають близькі значення. Отже, це реакція першого порядку $k_{\text{сер}} = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$.

Метод періоду напівперетворення. Вивчають залежність періоду напівперетворення від початкової концентрації реагуючої речовини. Для реакцій першого порядку $t_{1/2}$ не залежить від c_0 (5.8), для реакцій другого порядку він обернено пропорційний c_0 (5.13), для реакцій третього порядку — обернено пропорційний c_0^2 (5.18).



У водному розчині перебігає реакція за схемою $\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}$. При вивченні залежності періоду напівперетворення від початкової концентрації реагенту були одержані такі дані:

c_0 , моль \cdot л ⁻¹	0,05	0,10	0,20
$t_{1/2}$, хв	2321,8	1170	580

Визначимо порядок реакції.

Період напівперетворення залежить від початкової концентрації, тому досліджена реакція — другого або третього порядку. Припустимо, що реакція другого порядку. Тоді:

$$\frac{(t'_{1/2})_1}{(t'_{1/2})_2} = \frac{(c'_0)_2}{(c'_0)_1}; \quad \frac{2321,8}{1170} = \frac{0,1}{0,05}; \quad 1,98 \approx 2;$$

$$\frac{1170}{580} = \frac{0,20}{0,10}; \quad 2,02 \approx 2.$$

Отже, реакція другого порядку.

Диференціальні методи

Метод Вант-Гоффа. Прологарифмуємо рівняння (5.19):

$$\ln v = \ln k + n \ln c.$$

Одержуємо лінійне рівняння в координатах $\ln v - \ln c$, тангенс кута нахилу прямої дає значення порядку реакції n . Отже, визначивши швидкості реакції при різних концентраціях реагуючої речовини, можна знайти порядок реакції.

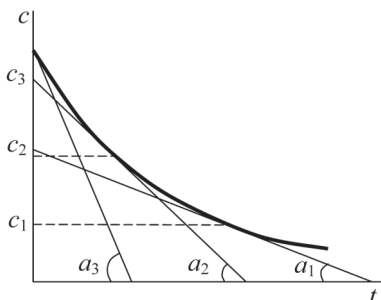


Рис. 5.2. Визначення швидкості реакції графічним методом

Для визначення швидкості реакції будують кінетичну криву в координатах $c-t$ (рис. 5.2). Швидкість реакції згідно з (5.1) дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної до кривої в даній точці, що відповідає певній концентрації.



- ✓ Основною кінетичною характеристикою реакцій є швидкість — зміна концентрації реагентів за одиницю часу.
- ✓ Фізико-хімічний метод вимірювання швидкості реакції базується на залежності фізичних властивостей реакційної суміші (показника заломлення, кута обертання площини поляризації, інтенсивності світлопоглинання тощо) від її складу.
- ✓ Константа швидкості — це питома швидкість, тобто швидкість при одиничній концентрації.
- ✓ Частинний порядок реакції — це показник ступеня при концентраціях у кінетичному рівнянні.
- ✓ Порядок складної реакції визначається її лімітуючою стадією.
- ✓ Лінійні залежності спостерігаються в таких координатах: $\ln c-t$ (перший порядок), $1/c-t$ (другий порядок), $1/c^2-t$ (третій порядок).

✓ Про порядок реакції можна судити за розмірністю константи її швидкості.

✓ Для реакцій першого порядку період напівперетворення не залежить від початкової концентрації, другого порядку — обернено пропорційний c_0 , третього порядку — обернено пропорційний c_0^2 .

✓ Тангенс кута нахилу прямої $\ln v - \ln c$ дає значення порядку реакції.

5.1.5. СКЛАДНІ РЕАКЦІЇ

У більшості випадків реакції між речовинами – це багатостадійні процеси. Кінетична теорія складних реакцій базується на принципі незалежності перебігу окремих стадій, тобто кожна стадія має таку ж швидкість, з якої б вона проходила при відсутності інших стадій.

Оборотні реакції

Оборотною називається реакція, яка одночасно відбувається у двох протилежних напрямках. Розглянемо найпростіший тип реакції $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$. Швидкість оборотної реакції дорівнює різниці між швидкостями прямої й зворотної реакцій, кожна з яких є реакцією першого порядку (5.3):

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1(c_{0,A} - c_B) - k_2c_B, \quad (5.20)$$

де $\frac{dc_B}{dt}$ — швидкість реакції, виражена через зміну концентрації речовини B, $c_{0,A}$ — початкова концентрація речовини A, $(c_{0,A} - c_B)$ і c_B — поточні концентрації речовин A і B.

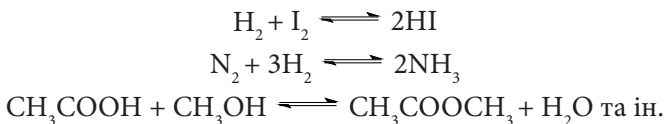
У стані рівноваги швидкості прямої та зворотної реакцій рівні:

$$k_1(c_{0,A} - c'_B) = k_2c'_B, \quad (5.21)$$

де $(c_{0,A} - c'_B)$; c'_B — рівноважні концентрації речовин A та B.

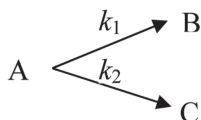
Розв'язавши систему рівнянь (5.20), (5.21), можна визначити константи швидкості прямої і зворотної реакцій. Для цього треба експериментально знайти швидкість реакції за зміною концентрації речовини B $\left(\frac{dc_B}{dt}\right)$, поточну й рівноважну концентрації цієї речовини (c_B та c'_B)

Майже всі реакції в тій або іншій мірі оборотні, але практично оборотними називають такі реакції, у яких рівновага встановлюється при помітних кількостях вихідних речовин. Типові приклади оборотних реакцій:



Паралельні реакції

Паралельними називаються реакції, у яких вихідна речовина одночасно реагує у двох або декількох напрямках. Наприклад:



Якщо швидкість першої реакції v_1 , а другої — v_2 , то:

$$v_1 = k_1 c \text{ та } v_2 = k_2 c,$$

де c для обох реакцій однакова, тому що реагує одна речовина. Сумарна швидкість процесу v визначається кількістю речовини А, яка прореагувала, отже, дорівнює сумі швидкостей обох реакцій:

$$v = k_1 c + k_2 c \text{ або } v = (k_1 + k_2) c. \quad (5.22)$$

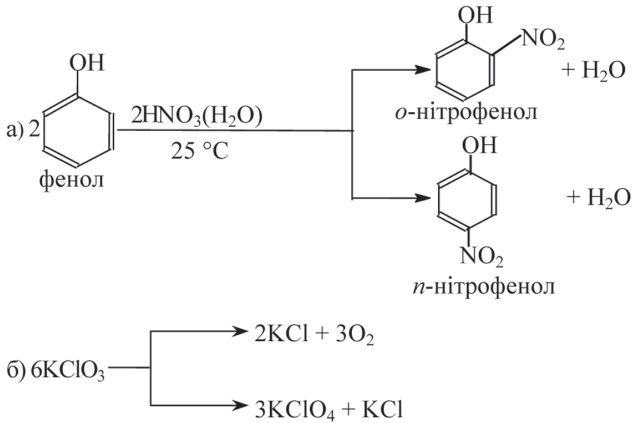
Це рівняння тотожно кінетичному рівнянню реакції першого порядку, тому після інтегрування одержуємо формулу, аналогічну формулі для константи швидкості реакції першого порядку (тільки замість k буде $k_1 + k_2$):

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (5.23)$$

Суму $(k_1 + k_2)$ можна визначити, як і константу швидкості реакції першого порядку: вона дорівнює тангенсу кута нахилу прямої, побудованої в координатах $\ln c_A - t$. Відношення k_1/k_2 дорівнює відношенню концентрацій продуктів c_B/c_C . Знаючи суму $(k_1 + k_2)$ і відношення k_1/k_2 , знаходять кожну константу.

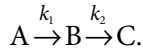


Прикладами паралельних реакцій є нітрування фенолу з утворенням орто- і пара-нітрофенолу (а) або розкладання калій хлорату (б) при нагріванні:



Послідовні реакції

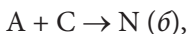
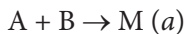
Реакцію називають *послідовною*, якщо продукт першої стадії є вихідною речовиною другої стадії:



Це найпростіша послідовна реакція. У загальному випадку кількість стадій у послідовних реакціях більша, а кожна стадія може бути не мономолекулярною, а більш складною. Послідовні реакції дуже поширені. До них належать, зокрема, реакції гідролізу естерів дикарбонових кислот або естерів гліколів, або дигалогенпохідних. Розрахунок кінетики послідовних реакцій складний. Якщо одна зі стадій має значно меншу швидкість, ніж інші, то загальна швидкість реакції визначається саме цією стадією. Якщо великої різниці у швидкостях немає, то розрахунок константи швидкості досить складний, а порядок реакції виходить дробовим.

Супряжені реакції

Супряженими називають реакції типу



з яких одна (*a*) може проходити самостійно, а інша (*b*) іде тільки разом з першою, тобто реакція (*a*) індукує реакцію (*b*). Речовину А, що бере участь в обох реакціях, називають актором, речовину В, що індукує реакцію (*b*) — індуктором, а речовину С — акцептором.

Наприклад, іони Fe^{2+} у водному розчині легко окиснюються пероксидом водню при відсутності йодоводню, однак окиснення останнього пероксидом водню під час відсутності Fe^{2+} не відбувається. Отже, у цьому прикладі пероксид водню — актор, іони Fe^{2+} — індуктор, йодоводень — акцептор.

У багатьох супряжених реакціях індуктор є каталізатором, і процес проходить із утворенням нестійких хімічних сполук. Але між індуктором і каталізатором є принципове розходження: індуктор, на відміну від каталізатора, у реакції витрачається.

Кінетика супряжених реакцій дуже складна. Необхідно відзначити, що в супряжених реакціях порушується принцип незалежності кінетики окремих реакцій, які одночасно перебігають у системі.

5.1.6. ЗАЛЕЖНІСТЬ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

Правило Вант-Гоффа

Температура значно впливає на константу швидкості реакції, як правило, вона зі зростанням температури збільшується. Відповідно до емпіричного *правила Вант-Гоффа* при підвищенні температури на кожні 10 градусів константа швидкості збільшується в 2–4 рази:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4, \quad (5.24)$$

де γ — температурний коефіцієнт швидкості реакції.

При підвищенні температури на *n* десятків градусів рівняння набуває вигляду:

$$\gamma^n = \frac{k_{T+n \cdot 10}}{k_T}. \quad (5.25)$$

Це правило не виконується при високих температурах, коли температурний коефіцієнт швидкості перестає бути постійним, наближаючись до одиниці.



При 353 К реакція проходить за 20 с. Визначимо час перебігу реакції при 293 К, якщо температурний коефіцієнт швидкості цієї реакції дорівнює 2,5.

Час проходження реакції обчислюємо за рівнянням (5.25), зважаючи, що швидкість реакції обернено пропорційна часу її протікання:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{t_1}{t_2} = \gamma^n; \quad \frac{t_1}{20} = 2,5^{\frac{353-293}{10}} = 2,5^6; \quad t_1 = 81,4 \text{ хв.}$$

Правило Вант-Гоффа лежить в основі методу «прискореного старіння», який застосовують для визначення строків придатності лікарських засобів. Цей метод дозволяє скоротити час, необхідний для встановлення строку придатності препаратів і визначити оптимальну температуру їх зберігання.

Для цього препарат витримують при підвищеній температурі T певний час t і знаходять кількість препарату m , що розклалася. Середня швидкість розкладання

$$v_T = \frac{m}{t_T} = k_T \cdot c_0. \quad (5.26)$$

Якщо початкова концентрація c_0 і кількість m при стандартній температурі такі ж, як і при температурі T , то:

$$v_{298} = \frac{m}{t_{298}} = k_{298} \cdot c_0. \quad (5.27)$$

З (5.26) і (5.27) одержують:

$$t_{298} = \frac{k_T}{k_{298}} \cdot t_T. \quad (5.28)$$

Досліди проводять за таких умов, щоб $T = 298 + n10$, а γ приймають як рівну 2. Тоді, враховуючи (5.25), одержують вираз для розрахунку строку придатності препарату при 298 К:

$$t_{298} = 2^n \cdot t_T. \quad (5.29)$$

Рівняння Арреніуса

Залежність константи швидкості реакції від температури більш точно описує *рівняння Арреніуса*:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (5.30)$$

де E_a — енергія активації.

Для обґрунтування рівняння Арреніуса було використано рівняння ізохори хімічної реакції (див. 1.4.4):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (5.31)$$

де K — константа рівноваги; ΔU — тепловий ефект реакції при $V = \text{const}$. Як відомо, константа рівноваги дорівнює:

$$K = \frac{k_1}{k_2},$$

де k_1 і k_2 — константи швидкості прямої і зворотної реакцій. Запишемо тепловий ефект як різницю: $\Delta U = E_1 - E_2$, тоді рівняння (5.31) набуде вигляду:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}.$$

Останнє співвідношення можна розділити на два рівняння:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B; \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B,$$

де E_1 і E_2 мають розмірності енергій, а величини B мають однакові значення для прямої й зворотної реакцій і, як свідчить експеримент, $B = 0$. Звідси:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

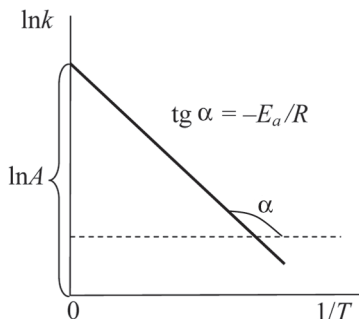
Якщо $E_a = \text{const}$, то інтегрування (5.30) дає:

$$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}, \quad (5.32)$$

де A — передекспоненційний множник. Вираз (5.30) — диференціальна, а (5.32) — інтегральна форми рівняння Арреніуса.

Методи розрахунку енергії активації та передекспоненційного множника

Для розрахунку енергії активації за експериментальними даними використовують рівняння (5.32), логарифмування якого дає:



$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (5.33)$$

Отже, $\ln k$ лінійно залежить від оберненої температури $1/T$ (рис. 5.3). Значення E_a знаходять за тангенсом кута нахилу:

$$E_a = -R \text{tg} \alpha.$$

Рис. 5.3. Графічне визначення енергії активації та передекспоненційного множника

Передекспоненційний множник A визначається відрізком, що відтинає пряма на осі ординат при $1/T = 0$.

Якщо відомі значення констант при двох температурах, то з (5.33) одержуємо:

$$E_a = \frac{R \ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (5.34)$$

де k_1 і k_2 — константи швидкості при T_1 і T_2 .

Енергію активації вимірюють в СИ у Дж · моль⁻¹. Розмірність A збігається з розмірністю константи швидкості. E_a і A не залежать від температури в невеликому температурному інтервалі.



Розрахуємо енергію активації реакції й передекспоненційний множник, якщо константи швидкості реакції при 273 і 280 К дорівнюють відповідно $4,04 \cdot 10^{-5}$ та $7,72 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

Енергію активації обчислюємо за рівнянням:

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$E_a = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{7,72 \cdot 10^{-5}}{4,04 \cdot 10^{-5}}}{\frac{1}{273} - \frac{1}{280}} = 58,79 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Передекспоненційний множник визначаємо за рівнянням, підставляючи будь-яку з констант швидкості:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}, \quad 4,04 \cdot 10^{-5} = A \cdot e^{\frac{-58,79 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 273}}; \quad A = 7,168 \cdot \text{c}^{-1}.$$



- ✓ *Оборотні реакції перебігають одночасно у двох протилежних напрямках.*
- ✓ *Продукт першої стадії послідовної реакції є вихідною речовиною другої стадії.*
- ✓ *У паралельній реакції вихідна речовина реагує у двох або декількох напрямках.*
- ✓ *Якщо одна реакція індукує іншу, то такі реакції називають супряженими.*
- ✓ *Температурний коефіцієнт швидкості показує в скільки разів збільшується швидкість реакції при підвищенні температури реакції на кожні 10 градусів.*

✓ Метод «прискореного старіння» базується на правилі Вант-Гоффа.

✓ Енергія активації дорівнює добутку універсальної газової сталої на тангенс кута нахилу прямої $\ln k - 1/T$.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Чим відрізняються середня й істинна швидкості хімічної реакції?
2. Які фактори впливають на швидкість і константу швидкості хімічної реакції?
3. У чому полягає фізичний смисл константи швидкості реакції?
4. Що називають молекулярністю реакції? Порядком реакції? У чому причини неспівпадіння цих величин?
5. Як визначити графічно швидкість хімічної реакції? Константу швидкості?
6. Як визначити порядок реакції методом Вант-Гоффа? Методом періоду напівперетворення?
7. Які реакції називаються оборотними, паралельними, послідовними, супряженими? Наведіть приклади.
8. Що показує температурний коефіцієнт швидкості реакції?
9. Як визначити строк придатності лікарського препарату методом «прискореного старіння»?
10. Як визначити енергію активації й передекспоненційний множник графічним методом?

5.2. МОЛЕКУЛЯРНА КІНЕТИКА

Молекулярна кінетика вивчає механізм хімічних реакцій, зокрема закономірності перебігу елементарного хімічного акту – одиничного акту взаємодії молекул вихідних речовин, у результаті якого утворюються продукти або проміжні сполуки.

5.2.1. ТЕОРІЯ АКТИВНИХ ЗІТКНЕНЬ

Необхідною умовою здійснення елементарного акту хімічної реакції є зіткнення молекул. Якщо припустити, що ця умова є достатньою, то швидкість реакції можна розрахувати на підставі кінетичної теорії газів. Але розраховані швидкості реакцій на багато порядків перевищують величини, знайдені експериментально. Це свідчить про те, що лише окремі зіткнення молекул ефективні. Крім того, відповідно до кінетичної теорії число зіткнень пропорційно $T^{1/2}$, а швидкість реакції зростає з підвищенням температури експоненціально.

Для пояснення цих протиріч Арреніус припустив, що елементарний акт реакції відбувається лише в тому випадку, якщо молекули мають надлишкову енергію. Такі молекули були названі *активними*, а теорія Арреніуса одержала назву *теорії активних зіткнень*.

Надлишок енергії, у порівнянні із середньою енергією реагуючих молекул, необхідний для того, щоб зіткнення були ефективними, розрахований на 1 моль, називають *енергією активації*.

Енергія активації потрібна для того, щоб подолати сили відштовхування, які виникають при наближенні молекул, послабити або зруйнувати міжатомні зв'язки в молекулі так, щоб відповідні атоми могли наблизитися й утворити нові зв'язки.

На рис. 5.4 представлені рівні енергії вихідних речовин (I) і продуктів (III) екзотермічної реакції, а також мінімальний рівень енергії

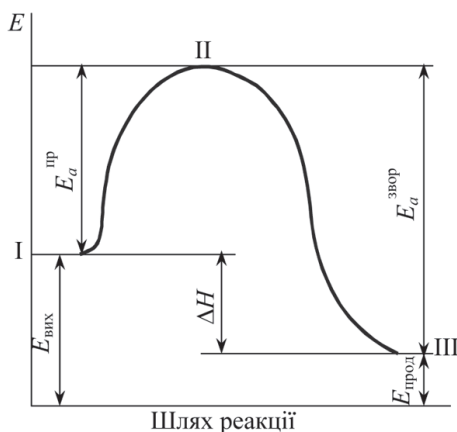


Рис. 5.4. Зміна енергії в ході екзотермічної реакції

вихідних речовин, необхідний для ефективного зіткнення (II). $E_a^{\text{пр}}$ і $E_a^{\text{звор}}$ — енергії активації прямої і зворотної реакцій, ΔH — тепловий ефект реакції. Як видно з рис. 5.4, $\Delta H = E_a^{\text{пр}} - E_a^{\text{звор}}$. Отже, у процесі реакції система повинна подолати деякий енергетичний бар'єр, що відповідає рівню (II).

Молекули можуть активуватися при нагріванні, зіткненні з активними молекулами, під дією електромагнітного випромінювання або електричного розряду, ударами α -частинок, нейтронів і т. д.

Використовуючи статистику Больцмана, можна показати, що число ефективних зіткнень

$$z = z_0 \cdot e^{-E_a/(RT)}, \quad (5.35)$$

де z_0 — загальне число зіткнень; E_a — енергія активації. Якщо всі ефективні зіткнення приводять до реакції, то швидкість реакції дорівнює числу ефективних зіткнень:

$$v = z_0 \cdot e^{-E_a/(RT)}. \quad (5.36)$$

При одиничних концентраціях реагуючих речовин швидкість дорівнює константі швидкості:

$$k = z_0 \cdot e^{-E_a/(RT)}. \quad (5.37)$$

Константи швидкості, розраховані на підставі теорії активних зіткнень, для багатьох реакцій набагато перевищують експериментальні значення. Отже, не всі зіткнення активних молекул ведуть до реакції. Молекули мають певну структуру та їх взаємна орієнтація в момент зіткнення може бути несприятливою для здійснення реакції. Тому в рівняння (5.37) вводять поправочний множник P , який називають *стеричним фактором*:

$$k = Pz_0 \cdot e^{-E_a/(RT)}. \quad (5.38)$$

Порівнюючи (5.38) з інтегральною формою рівняння Арреніуса

$$k = Ae^{-E_a/(RT)},$$

бачимо, що передекспоненційний множник

$$A = Pz_0.$$

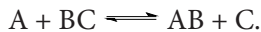
Стеричний фактор для різних реакцій змінюється в широких межах — від 10^{-6} до 1. Теорія активних зіткнень не дозволяє його розрахувати, це її недолік. Однак вона є досить вагомим внеском у загальну теорію кінетики: виведене рівняння для константи швидкості, яке за формою збіглося з емпіричним рівнянням Арреніуса; інтерпретовані на молекулярному рівні важливі характеристики реакції — енергія активації та передекспоненційний множник.

5.2.2. ТЕОРІЯ ПЕРЕХІДНОГО СТАНУ

Головний недолік теорії активних зіткнень полягає в тому, що елементарний акт хімічної реакції в ній вважається миттєвим, хоча насправді він здійснюється протягом деякого проміжку часу. Енергетичну взаємодію в комплексі реагуючих частинок детально розглядає теорія *перехідного стану*, яку також називають теорією *активованого комплексу* або теорією *абсолютних швидкостей реакцій*.

Відповідно до цієї теорії будь-яка реакція проходить через стадію «перехідного стану» або «активованого комплексу», що існує 10^{-12} – 10^{-13} с та перетворюється на продукти реакції.

Розглянемо реакцію



При наближенні атома А до молекули ВС зв'язок між атомами В і С поступово ослаблюється й починає формуватися зв'язок між атомами А і В. Настає момент, коли молекула ВС уже настільки деформована, що її не можна вважати стабільною, а молекула АВ ще не сформувалася. У цьому перехідному стані дану систему можна розглядати як таку, що складається із трьох слабко зв'язаних між собою атомів $A \cdots B \cdots C$, тобто як активований комплекс, що існує дуже короткий час, протягом якого взаємодія між атомами В і С припиняється і утворюється продукт реакції — молекула АВ. Реакцію можна представити схемою:



Зміну потенціальної енергії в процесі реакції відображає діаграма поверхні потенціальної енергії (рис. 5.5). Поверхню потенціальної енергії можна одержати, якщо у просторовій системі координат на осях абсцис та ординат відкласти відстані між атомами В і С (r_{BC}) та А і В (r_{AB}) відповідно, а на третій осі — потенціальну енергію системи. Однак зручніше розглядати проекцію ізоенергетичних ліній поверхні енергії на площу r_{AB} – r_{BC} . Суцільні лінії на діаграмі відповідають рівній енергії. Лінія зі стрілками — шлях реакції. Цифри біля горизонталей позначають енергію в умовних одиницях, яку мають системи $A+BC$ і $AB+C$ залежно від відстані $A-B$ або $B-C$.

У точці p_1 система характеризується мінімальною енергією, тому що вона складається з атома А та незбудженої молекули ВС. Точка, таким чином, лежить у долині. У подібній долині знаходиться і точка p_2 , що відповідає закінченню елементарного акту

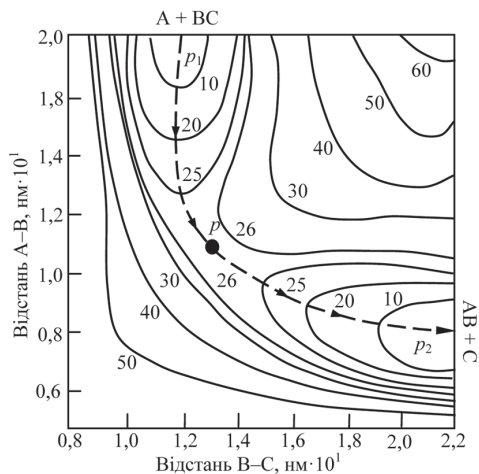


Рис. 5.5. Карта поверхні потенціальної енергії реакції $A + BC \rightarrow AB + C$. Криві – ізоенергетичні лінії

реакції, коли утворилася недеформована молекула АВ, а атом С достатньо віддалений від неї. При наближенні атома А до молекули ВС енергія системи зростає. Шлях реакції відповідає лінії мінімальних енергетичних градієнтів. На шляху реакції є перевальна точка p , де енергія системи досягає максимального значення. Ця точка відповідає перехідному стану, коли утворюється активований комплекс. Після пере-

вальної точки подальше зближення молекул уже супроводжується зменшенням енергії доти, поки не закінчиться елементарний акт і система перейде у точку p_2 .

Найповільнішою стадією реакції, тобто її лімітуючою стадією є утворення активованого комплексу. Отже, швидкість реакції дорівнює числу активованих комплексів в одиниці об'єму, які перетинають бар'єр потенціальної енергії за одиницю часу. Концентрацію активованих комплексів розраховують методами статистичної термодинаміки.

Основне рівняння для константи швидкості реакції в теорії перехідного стану

$$k = \frac{RTe}{N_A h} \cdot e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (5.39)$$

де h — постійна Планка; ΔS^\ddagger — ентропія активації.

Порівнюючи (5.39) і (5.38), маємо:

$$P \cdot z_0 = \frac{RTe}{N_A h} \cdot e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}. \quad (5.40)$$

Отже, стеричний фактор визначається ентропією активації. Якщо процес активації характеризується більшим значенням ентропії, то він може відбуватися зі значною швидкістю, незважаючи на високу енергію активації. Визначивши експериментально константу

швидкості реакції та її енергію активації, можна за рівнянням (5.39) розрахувати ентропію активації й, таким чином, одержати важливу інформацію щодо структури активованого комплексу.

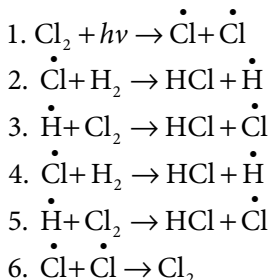


- ✓ Ефективними називають зіткнення активних молекул, які мають надлишкову енергію — енергію активації.
- ✓ Передекспоненційний множник у рівнянні Арреніуса дорівнює добутку загального числа зіткнень на стеричний фактор.
- ✓ Стеричний фактор зв'язаний зі просторовою орієнтацією реагуючих молекул.
- ✓ Будь-яка реакція проходить через стадію «перехідного стану», коли молекули вихідних речовин настільки деформовані, що їх не можна вважати стабільними, а молекули продуктів ще остаточно не сформувалися.
- ✓ Навіть при великій енергії активації процес може проходити зі значною швидкістю, якщо ентропія активації велика.

5.2.3. ЛАНЦЮГОВІ РЕАКЦІЇ

Ланцюговими називають реакції, у яких багаторазово повторюється цикл елементарних актів за участю активних частинок: атомів, радикалів тощо.

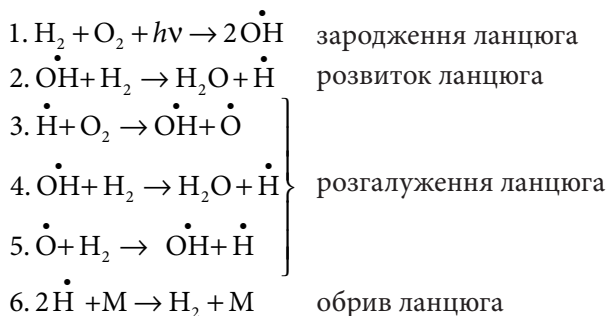
Розглянемо ланцюгову реакцію утворення хлороводню з водню й хлору. Молекула хлору під дією кванта енергії перетворюється на два атоми — активні частинки, тому що вони мають неспарені електрони. Активний атом хлору взаємодіє з молекулою водню: утворюється молекула хлороводню і активний атом водню. Останній, у свою чергу, взаємодіє з молекулою хлору, при цьому знову з'являється активний атом хлору, і реакція триває до обриву ланцюга, тобто до моменту з'єднання двох атомів хлору:



Ланцюгові реакції завжди включають три стадії: *зародження*, *розвиток* і *обрив* ланцюга. У наведеному прикладі перша реакція — це зародження ланцюга, друга-п'ята реакція — розвиток ланцюга, остання, шоста реакція — це обрив ланцюга.

Ланцюги зароджуються різними шляхами. Іноді молекула дисоціює під дією теплоти, в іншому випадку радикали зароджуються на стінках реактора. Утворення активних центрів може йти внаслідок впливу на систему ззовні, тоді зародження називають ініційованим. Ініціювання під дією світла називається фотохімічним. Вільні радикали можна одержати, додаючи до системи спеціальні речовини — ініціатори, які легко утворюють вільні радикали. Цей спосіб застосовується в реакціях полімеризації.

Найбільш важливою є стадія розвитку ланцюга, саме вона визначає перебіг реакції з часом. За цією стадією розрізняють нерозгалужені й розгалужені ланцюгові реакції. Наведена вище реакція є нерозгалуженою, тому що атом хлору дає тільки одну активну частинку — атом водню. Якщо використання однієї активної частинки приводить до утворення більшого числа таких частинок, то реакція називається розгалуженою. Наприклад, реакція утворення води з водню й кисню:



M позначає інертну частинку, зіткнення з якою двох активних атомів водню приводить до утворення молекули водню й обриву ланцюга. Обрив ланцюга може відбуватися також при адсорбції частинок стінками реактора. Тому швидкість ланцюгової реакції залежить від розмірів, форми й матеріалу реакційної посудини.

За ланцюговим механізмом проходять такі важливі в практичному відношенні процеси, як реакції окиснення молекулярним киснем, хлорування і бромовання, піроліз, полімеризація, термічний крекінг, ядерні реакції.

5.2.4. ФОТОХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ

Фотохімічними називають реакції, обумовлені поглинанням реагуючими речовинами світлової енергії. Фотохімічні реакції дуже поширені в природі. Досить згадати, що процес фотосинтезу в рослинах є фотохімічною реакцією.

Т. Гротгус (1817) сформулював такий закон:

реакцію може викликати тільки те випромінювання, яке поглинається реагуючими речовинами (перший закон фотохімії).

А. Ейнштейн (1912) теоретично обґрунтував другий закон фотохімії, відповідно до якого

кожний квант поглиненого світла викликає зміну (хімічне перетворення або активацію) однієї молекули реагуючої речовини (закон фотохімічної еквівалентності):

$$\frac{dn}{dt} = \frac{E}{h\nu}, \quad (5.41)$$

де $\frac{dn}{dt}$ — кількість молекул, які прореагували; E — кількість поглиненої світлової енергії за одиницю часу в шарі реакційної суміші, $h\nu$ — енергія одного кванта світла.

Кількість поглиненої світлової енергії $E = I_0 - I$ можна визначити за законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon n l}; \quad E = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\varepsilon n l}), \quad (5.42)$$

де I_0 і I — інтенсивності світла до й після поглинання; n — кількість молекул, які поглинули світло в одиниці об'єму суміші; ε — молекулярний коефіцієнт поглинання; l — товщина шару реакційної суміші.

З (5.41) і (5.42) випливає, що швидкість фотохімічної реакції

$$v = \frac{dn}{dt} = \frac{I_0}{h\nu} (1 - e^{-\varepsilon n l}). \quad (5.43)$$

Однак формула (5.43) часто не узгоджується з експериментом, тому що частина енергії втрачається реагуючими молекулами при зіткненнях з молекулами розчинника або внаслідок люмінесценції. Отже, число молекул, які прореагували, може не дорівнювати числу поглинених квантів. Відношення цих величин називають *квантовим виходом реакції* γ , і тоді рівняння (5.43) набуває вигляду:

$$v = \frac{dn}{dt} = \gamma \frac{I_0}{h\nu} (1 - e^{-\varepsilon n l}). \quad (5.44)$$

Швидкість фотохімічної реакції пропорціональна інтенсивності діючого світла, обернено пропорціональна частоті світла, зростає зі збільшенням концентрації і товщини шару.

Квантовий вихід реакції може бути не тільки меншим, але й більшим за одиницю, якщо в реакції утворюються реакційно-здатні молекули, вільні радикали або атоми. Великий квантовий вихід характерний для тих фотохімічних реакцій, у яких відбуваються ланцюгові процеси (розгалужені або нерозгалужені).

У деяких випадках фотохімічну реакцію можна викликати за допомогою *сенсibilізаторів*, які поглинають світлову енергію, а потім активують вихідні речовини. Наприклад, сенсibilізатором реакції фотосинтезу вуглеводнів із CO_2 і H_2O , як установив К.А. Тимірязев, є хлорофіл, який міститься в зелених частинах рослин. Хлорофіл поглинає сонячну енергію і передає її реагуючим речовинам.



- ✓ У ланцюгових реакціях багаторазово повторюється цикл елементарних актів за участю активних частинок.
- ✓ Основні стадії ланцюгової реакції: зародження, розвиток і обрив ланцюга.
- ✓ У розгалуженій ланцюговій реакції використання однієї активної частинки приводить до утворення більшого числа таких частинок.
- ✓ Фотохімічними називають реакції, зумовлені поглинанням світлової енергії реагуючими речовинами.
- ✓ Відповідно до закону фотохімічної еквівалентності, кількість молекул, які прореагували, дорівнює кількості поглинених квантів світла.
- ✓ Квантовий вихід реакції — це відношення числа молекул, які прореагували, до числа поглинених квантів світла.
- ✓ Сенсibilізатором реакції фотосинтезу вуглеводнів є хлорофіл, що поглинає сонячну енергію і передає її реагуючим речовинам.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Яку енергію називають енергією активації?
2. Чому у формулу константи швидкості реакції вводять стеричний фактор?
3. Як утворюється активований комплекс?
4. Що відображає діаграма поверхні потенціальної енергії?
5. Чи може бути великою швидкість реакції при високій енергії активації?
6. Як розрахувати ентропію активації?
7. Які стадії включають ланцюгові реакції?
8. Яка ланцюгова реакція називається розгалуженою?
9. Чому швидкість ланцюгової реакції залежить від форми реактора?
10. Що таке квантовий вихід реакції?

5.3. КАТАЛІЗ

Каталізом називають явище, яке полягає в зміні швидкості хімічної реакції під впливом речовини, що реагує на проміжних стадіях процесу та регенерується в кінці реакції. Така речовина називається *каталізатором*. Каталітичні реакції дуже поширені в природі. Біологічними каталізаторами називаються речовини, які прискорюють або сповільнюють реакції, що відбуваються в живих організмах. Такі каталізатори або виробляються в самому організмі, або надходять ззовні. До першої групи каталізаторів належать гормони і ферменти, до другої — вітаміни і деякі мінеральні речовини.

5.3.1. ХАРАКТЕРНІ РИСИ КАТАЛІЗАТОРІВ

Каталізатори мають низку загальних характерних особливостей:

1. Каталізатор не впливає на загальну стехіометрію реакції, він бере хімічну участь у процесі, витрачається на одній стадії й регенерується на іншій.

2. Каталізатор зменшує енергію активації реакції, завдяки чому збільшується її швидкість ($k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$).

3. Каталізатор не впливає на константу рівноваги, він тільки скорочує час досягнення стану рівноваги, однаково збільшуючи

швидкість як прямої, так і зворотної реакцій $\left(K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{звор}}} \right)$.

4. Каталізатор характеризується *селективністю*, тобто прискорює лише одну з декількох термодинамічно можливих реакцій. Розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз.

5.3.2. ГОМОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

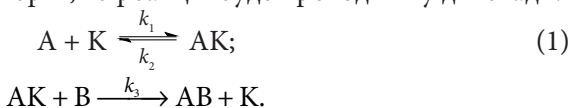
Механізм гомогенного каталізу

Гомогенним називають такий каталіз, коли каталізатор і реагенти утворюють одну фазу.

Механізм гомогенного каталізу пояснюється *теорією проміжних сполук*. Відповідно до цієї теорії каталізатор утворює з однією із реагуючих речовин нестійку проміжну сполуку, яка надалі взаємодіє з іншими реагентами, причому каталізатор вивільняється у незмінному вигляді. Розглянемо реакцію:



Без каталізатора вона проходить в одну стадію, причому процес відбувається повільно внаслідок великої енергії активації. Якщо ввести каталізатор К, то реакція буде проходити у дві стадії:



Енергетичні бар'єри, які необхідно подолати на кожній із цих стадій, значно нижчі, ніж для некаталітичного процесу, тому вони перебігають із більшою швидкістю, ніж некаталітична реакція.

Можна показати, що швидкість реакції пропорційна концентрації каталізатора. Проміжна сполука АК перебуває в рівновазі з вихідними речовинами, отже, швидкості прямої (v_1) і зворотної (v_2) реакцій рівні:

$$k_1' \cdot c'_A (c_K - c'_{AK}) = k_2 c'_{AK}, \quad (5.45)$$

де $c_K - c'_{AK}$; c'_A ; c'_{AK} — рівноважні концентрації каталізатора, речовини А і проміжної сполуки АК відповідно. Сумарна швидкість усього процесу v визначається швидкістю повільної, другої стадії:

$$v = k_3 c'_{AK} \cdot c_B. \quad (5.46)$$

Підставляючи в (5.46) концентрацію проміжної сполуки c'_{AK} з (5.45), одержуємо:

$$v = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot c'_A \cdot c_B \cdot c_K}{k_2 + k_1 \cdot c'_A}. \quad (5.47)$$

Таким чином, швидкість каталітичної реакції пропорційна концентрації каталізатора.

Кислотно-основний каталіз

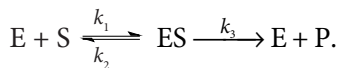
Кислотно-основний каталіз включає:

- специфічний кислотно-основний каталіз (каталіз іонами гідроксонію й гідроксилу);
- загальний кислотно-основний каталіз (каталізатори — кислоти й основи Бренстеда);
- електрофільно-нуклеофільний каталіз (каталізатори — кислоти й основи Льюїса).

Механізм кислотно-основного каталізу полягає в протолітичній взаємодії між каталізатором і реагуючою речовиною, внаслідок чого утворюється нестійка проміжна сполука, яка потім розкладається на продукт реакції й каталізатор. Прикладами кислотно-основного каталізу можуть бути реакції гідролізу естерів, етерифікації, гідролізу полісахаридів, ізомеризації, галогенування, конденсації й ін.

Ферментативний каталіз

Ферменти (ензими) — це білки, які каталізують біохімічні реакції. У молекулі ферменту каталітичні функції виконують відносно невеликі ділянки молекули, які називають *активними центрами*. Активний центр ферменту — це строго орієнтований у просторі ансамбль функціональних груп білка, які орієнтують молекули субстрату (реагуючої речовини) у певне положення. Активний центр подібний до матриці, до якої може увійти тільки молекула певної будови. Механізм ферментативного каталізу полягає в тому, що фермент (E) і субстрат (S) реагують оборотно з утворенням комплексу (ES), який має більш високу реакційну здатність, ніж вихідний субстрат, і необоротно розкладається з утворенням продукту реакції (P) і регенерацією вихідного ферменту:



Ферменти відрізняються від небіологічних каталізаторів великою активністю і особливо високою *специфічністю дії й селективністю*. Наприклад, оксидоредуктази каталізують окиснювально-відновні реакції, трансферази — перенос хімічних груп з однієї сполуки на іншу, гідролази — реакції гідролізу, ліази розривають різні зв'язки, ізомерази здійснюють ізомерні перетворення, ліази каталізують реакції синтезу. Найбільш активним з відомих ферментів є карбоангідраза, молекулярна активність якої становить 36 млн молекул на хвилину (*молекулярна активність* — це число

5. Хімічна кінетика і каталіз

молекул субстрату, що перетворюються під дією однієї молекули ферменту за одну хвилину).

Ферментні препарати широко використовують у фармацевтичній практиці: пепсин при гастриті, лідазу при опіках, контрактурах суглобів, препарати лізоциму для лікування інфекційних захворювань, стрептокіназу, стрептазу для лікування тромбозу та ін. Існують також препарати, до складу яких входять декілька ферментів: фестал, ензістал, лізім, солізім, призначені для комплексного лізису білків, вуглеводів і жирів.



- ✓ Каталізатор зменшує енергію активації реакції; при цьому швидкість прямої й зворотної реакцій збільшується однаково, тобто час досягнення рівноваги скорочується.
- ✓ При гомогенному каталізі каталізатор і реагенти утворюють одну фазу.
- ✓ Відповідно до теорії проміжних сполук каталітичний процес проходить у декілька стадій: утворення проміжної сполуки, взаємодія останнього з іншими реагентами. Енергія активації кожної стадії значно менше, ніж для некаталітичного процесу.
- ✓ При кислотно-основному каталізі відбувається протолітична взаємодія між каталізатором і реагентом.
- ✓ Фермент (білок, який каталізує біохімічні реакції), містить активний центр, що орієнтує молекули субстрату в певне положення.
- ✓ Фермент і субстрат утворюють комплекс із високою реакційною здатністю, який розкладається з утворенням продукту реакції й регенерацією вихідного ферменту.
- ✓ Ферменти – високоспецифічні та селективні сполуки.
- ✓ Ферментні препарати пепсин, лідаза, фестал, лізім та ін. широко використовуються у фармацевтичній практиці.

5.3.3. ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

Особливості гетерогенного каталізу

У гетерогенному каталітичному процесі каталізатор утворює окрему фазу. Найчастіше каталізатор перебуває у твердому стані, а реагенти й продукти реакції — у рідкому або газоподібному. Отже, процес відбувається на межі поділу фаз: *m-g*, *m-p*. Прикладами такого каталізу є синтез амоніаку на залізному каталізаторі, окиснювання сульфур діоксиду на сполуках ванадію, крекінг вуглеводнів на алюмосилікатних каталізаторах. При одержанні фенацетину як каталізатор на стадії етоксилування застосовують манган діоксид, у виробництві аміназину каталізаторами на різних стадіях є нікель, мідь і залізо, у процесі синтезу атофану як каталізатор використовують торій оксид і т. д.

Швидкість гетерогенної каталітичної реакції залежить від питомої поверхні каталізатора. Отже, каталізатори мають бути у високодисперсному стані. Домішки деяких речовин у реакційній суміші можуть викликати різке зниження продуктивності каталізатора та навіть практично призупинити каталітичний процес. Це явище називають отруєнням каталізатора. Кількість каталітичної отрути, достатньої для повного припинення каталітичного процесу, є набагато меншою за кількість, необхідну для утворення на поверхні мономолекулярного шару. Отже, каталітична реакція відбувається не на всій поверхні каталізатора, а на активних центрах. Кількість таких центрів залежить від умов одержання каталізатора.

Каталізатор повинен формуватися в умовах, по можливості далеких від рівноважних. Чим швидше відбувається процес формування, тим більше надлишкова вільна поверхнева енергія, обумовлена високою дисперсністю і значною кількістю дефектів у кристалічній ґратці. У процесі експлуатації каталізатора відбувається рекристалізація — збільшення кристалів, особливо при високих температурах. Рекристалізація зменшує питому поверхню і, як наслідок, продуктивність каталізатора. Для гальмування процесу рекристалізації в каталізатор додають промотори (наприклад, Al_2O_3 , у залізний каталізатор при синтезі амоніаку). Активність каталізаторів значно збільшується при нанесенні їх на поверхню пористого або волокнистого матеріалу (носія). Прикладом такого каталізатора є платинований азбест. Велику каталітичну активність мають змішані каталізатори. Активність суміші може бути значно вищою, ніж активність окремих її компонентів, тобто адитивність каталітичної дії відсутня.

Процес гетерогенного каталізу складається з п'яти стадій: 1) дифузія вихідних речовин до поверхні каталізатора; 2) адсорбція вихідних речовин на активних центрах за рахунок хімічних сил і сил міжмолекулярної взаємодії; 3) взаємодія адсорбованих речовин з утворенням продуктів реакції; 4) десорбція продуктів з поверхні; 5) дифузія продуктів у глибину фази.

Кінетичні рівняння гетерогенних каталітичних реакцій

Розглянемо випадок, коли лімітуючою стадією гетерогенного каталітичного процесу є хімічна реакція на поверхні каталізатора. Швидкість цієї реакції визначається поверхневими концентраціями реагуючих речовин. Ураховуючи, що доля поверхні (θ_i), зайнята речовиною (i), пропорційна її поверхневій концентрації, можна записати, що швидкість реакції

$$v = k \cdot \theta_1^{v_1} \cdot \theta_2^{v_2} \dots \theta_i^{v_i}, \quad (5.48)$$

де $\theta_1, \theta_2 \dots \theta_i$ — частка поверхні каталізатора, зайнята відповідною речовиною; v_i — стехіометричний коефіцієнт. Рівняння (5.48) є математичним формулюванням *закону дії поверхонь* (за аналогією із законом дії мас). Розглянемо застосування закону дії поверхонь до найпростішої мономолекулярної реакції $A \rightarrow B$. Швидкість реакції відповідно до (5.48) дорівнює:

$$v = k\theta_A. \quad (5.49)$$

За теорією Ленгмюра (див. розд. 6), залежність між θ_A і парціальними тисками p_A виражається формулою:

$$\theta_A = \frac{b_A \cdot p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}, \quad (5.50)$$

де b_A й b_B — адсорбційні коефіцієнти речовин А і В.

Підставимо значення θ_A у рівняння (5.49):

$$v = k_1 \cdot \frac{p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}, \quad (5.51)$$

де $k_1 = k \cdot b_A$.



Розглянемо декілька випадків, коли формула (5.51) спрощується:

1) Якщо адсорбція реагенту й продукту незначна, тобто $1 \gg b_A p_A + b_B p_B$, тоді

$$v = k_1 \cdot p_A. \quad (5.52)$$

Кінетичний порядок реакції дорівнює одиниці.

2) Якщо продукт реакції адсорбується слабо, а реагент — сильно, тобто $b_A p_A \gg 1 + b_B p_B$, тоді

$$v = \frac{k_1}{b_A} = k. \quad (5.53)$$

Порядок реакції нульовий.

3) Якщо продукт адсорбується сильно, тобто $b_B p_B \gg 1 + b_A p_A$, тоді

$$v = k_2 \frac{p_A}{p_B}, \quad (5.54)$$

де $k_2 = \frac{k_1}{b_B}$. Отже, продукт гальмує реакцію.

Наведені найпростіші приклади доводять, наскільки різноманітні варіанти кінетичних закономірностей гетерогенно-каталітичних реакцій. Швидкість реакції може визначатися, на відміну від розглянутих випадків, адсорбцією реагентів, десорбцією продуктів, дифузиею або залежати від швидкостей усіх стадій. Отже, кінетика гетерогенних каталітичних реакцій досить складна. Зазвичай спочатку виводять кінетичне рівняння, припускаючи певний механізм реакції, а потім перевіряють, наскільки воно узгоджується з експериментальними даними.

Основи теорій гетерогенного каталізу

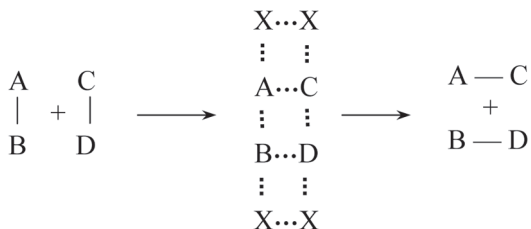
Теорія проміжних поверхневих сполук. Необхідною умовою гетерогенного каталітичного процесу є адсорбція хоча б однієї з реагуючих речовин. Спочатку припускали, що саме підвищення концентрації реагуючих речовин на поверхні каталізатора зумовлює каталітичну активність. Однак швидкість реакції, як показав дослід, зростає набагато більше, ніж концентрація реагуючих речовин на поверхні. Крім того, каталізатори з однаковою адсорбційною здатністю мають різну каталітичну активність. Отже, адсорбція не може бути достатньою умовою перебігу каталітичного процесу. Пізніше було доведено, що каталітичний процес відбувається лише при активованій адсорбції, тобто хемосорбції (див. розд. 6). Це твердження лежить в основі теорії *проміжних поверхневих сполук*, відповідно до якої реакція проходить через утворення проміжної поверхневої сполуки й подальше її розкладання з виділенням продукту реакції. Проміжна сполука повинна мати певну оптимальну міцність, процеси її утворення й розкладання мають характеризуватися невисокими, по можливості, рівними значеннями енергії активації.

Теорія проміжних сполук дозволяє прогнозувати каталітичні властивості речовини. У реакціях окиснювання активними

каталізаторами, ймовірно, мають бути речовини, які здатні утворювати нестійкі сполуки з киснем, наприклад оксиди металів зі змінною валентністю. Каталізатори реакції гідрування мають давати нестійкі гідриди (наприклад, нікель, паладій).

Подальший розвиток теорії проміжних поверхневих сполук полягав у вивченні природи активних центрів, на яких відбувається каталітичний процес.

Мультиплетна теорія каталізу (О.О. Баландін). Відповідно до цієї теорії активним центром є кілька сусідніх атомів поверхневого шару каталізатора, розташованих у вузлах його кристалічної ґратки. Сукупність цих атомів називається *мультиплетом*. Молекула адсорбується різними частинами на різних атомах мультиплету, при цьому зв'язки в ній деформуються, утворюється хемосорбційний мультиплетний комплекс, який розкладається і дає продукти реакції:



На схемі хрестиками позначені атоми мультиплету, а пунктиром — хімічні зв'язки, одні з яких ще не розірвалися, а інші — тільки почали утворюватися. Відстань між сусідніми атомами в кристалічній ґратці має відповідати довжині молекули реагуючої речовини (принцип геометричної відповідності). Оптимальна каталітична активність досягається, якщо енергії утворення і розкладання мультиплетного комплексу рівні. Дуже слабкі або дуже сильні взаємодії реагуючих речовин з каталізатором небажані. Практичне застосування мультиплетної теорії ускладнене у зв'язку з тим, що треба визначати енергії зв'язку атомів речовини з каталізатором.

Теорія активних ансамблів (М.І. Кобозев). Відповідно до цієї теорії активним центром є асоціат атомів, який називається *активним ансамблем*. Атоми активного ансамблю можуть вільно мігрувати усередині певної зони поверхні каталізатора — блоку міграції. Блоки міграції відділені один від одного енергетичними бар'єрами, що виникають за рахунок мікроскопічних тріщин, домішок, неоднорідності поверхні каталізатора.

Електронні теорії каталізу. Каталізатор містить вільні або слабко зв'язані електрони, що беруть участь в окисно-відновних процесах на поверхні поділу фаз. До таких каталізаторів належать метали й напівпровідники. Наприклад, кисень, віднімаючи вільний електрон у платини або паладію на їх поверхні, утворює іон O^- , метал заряджається позитивно й віднімає електрон у молекули водню, яка адсорбується. Мігруючи по поверхні, протилежно заряджені іони легко взаємодіють, у той час як безпосередня взаємодія між киснем і воднем відбувається дуже повільно.

Сучасні теорії гетерогенного каталізу базуються на квантово-хімічних розрахунках структури і реакційної здатності поверхневих комплексів, а також на експериментальному дослідженні кінетики окремих стадій гетерогенно-каталітичних реакцій.



- ✓ При гетерогенному каталізі процес відбувається на межі поділу фаз.
- ✓ Каталітична реакція проходить на активних центрах каталізатора.
- ✓ Стадії гетерогенного каталізу: 1) дифузія вихідних речовин до поверхні каталізатора, 2) адсорбція вихідних речовин на активних центрах, 3) взаємодія адсорбованих речовин, 4) десорбція продуктів, 5) дифузія продуктів у глибину фази.
- ✓ Хемосорбція — необхідна стадія каталітичного процесу.
- ✓ Лімітуючою може бути будь-яка стадія гетерогенного каталізу.
- ✓ Відповідно до теорії проміжних поверхневих сполук гетерогенна каталітична реакція проходить через утворення нестійкої проміжної поверхневої сполуки. Процеси утворення і розкладання останньої повинні мати невисокі, приблизно однакові енергії активації.
- ✓ В основі сучасних теорій гетерогенного каталізу лежать квантово-механічні розрахунки структури та реакційної здатності поверхневих сполук.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Які загальні характерні особливості мають каталізатори?
2. У чому полягає механізм гомогенного каталізу?
3. Чому ферменти відрізняються високою специфічністю дії та селективністю? Як їх застосовують у фармацевтичній практиці?
4. Чому невелика кількість отрути може повністю припинити гетерогенний каталітичний процес?
5. З яких стадій складається процес гетерогенного каталізу?
6. Чому гетерогенний каталітичний процес відбувається лише при активованій адсорбції?
7. У чому полягає сутність мультиплетної теорії каталізу?
8. Що таке активний ансамбль?
9. Чому *d*-метали і напівпровідники проявляють каталітичну активність?

6. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

До поверхневих належать явища, обумовлені особливими властивостями поверхневого шару — перехідної області між двома дотичними фазами. Змочування, адгезія, адсорбція та інші поверхневі явища мають велике значення для прогресу хімічних і біологічних наук, фармації, медицини, сільського господарства. Їх вивчення необхідно для технології біологічно активних і лікарських речовин, для з'ясування механізмів життєво важливих біохімічних реакцій.

Закономірності перебігу поверхневих явищ, зокрема структуроутворення, складають теоретичну основу одержання матеріалів із заданими властивостями: кераміки, сплавів, сорбентів та каталізаторів, полімерів, м'яких засобів, продуктів харчування, лікарських речовин тощо. Функціональні властивості цих матеріалів залежать від їх дисперсності, природи поверхні та міжфазних взаємодій.

6.1. ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ. ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ. КОГЕЗІЯ. АДГЕЗІЯ. ЗМОЧУВАННЯ

6.1.1. ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ. ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ

Поверхневі явища обумовлені силами міжмолекулярної взаємодії, які особливо яскраво виявляються на міжфазних межах поділу. Міжфазні поверхні існують тільки в гетерогенних системах, де є рідка або тверда фаза. На рис. 6.1 зображена геометрична поверхня поділу рідина–газ, площа якої дорівнює s . Довільно обрана молекула a в об'ємі рідини притягується всіма молекулами, які її оточують та розташовані на відстані порядку радіуса сфери дії міжмолекулярних сил $\delta \sim 10^{-9}$ м (рис. 6.1). Внаслідок симетричного розташування частинок сили притягання між ними взаємно урівноважуються і їх рівнодіюча дорівнює нулю. Для молекули b , що знаходиться поблизу поверхні, частина сфери дії міжмолекулярних сил розташована в іншій фазі (наприклад, у газі) (рис. 6.1). Інтенсивність міжмолекулярної взаємодії в газі менше, ніж у рідині через меншу концентрацію молекул у цій фазі. Рівнодіюча міжмолекулярних сил R у цьому випадку не дорівнює нулю та спрямована перпендикулярно поверхні поділу фаз у бік рідини. Отже, молекули, розташовані поблизу геометричної поверхні поділу фаз на відстані, меншій за δ , завжди перебувають під дією сили, що намагається втягти їх усередину фази. Ця сила, віднесена до одиниці площі поверхні поділу, називається *внутрішнім тиском*.

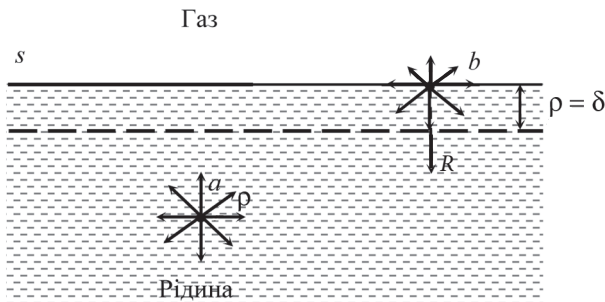


Рис. 6.1. Схематичне зображення геометричної поверхні поділу рідина–газ

Для збільшення площі поверхні поділу фаз необхідно виконати роботу проти сили внутрішнього тиску. Ця робота dW при *оборотних ізотермічних умовах* прямо пропорційна площі поверхні, що утворюється, ds :

$$-dW = \sigma \cdot ds, \quad (6.1)$$

де σ — коефіцієнт пропорційності, який називається *поверхневим (міжфазним) натягом*.

За фізичним смислом σ являє собою роботу оборотного ізотермічного утворення одиниці поверхні. Робота, витрачена на збільшення площі поверхні, перетворюється в потенціальну енергію молекул поверхневого шару. Звідси випливає, що молекули поверхневого шару набувають надлишковий запас енергії порівняно з молекулами усередині фази, який називається *поверхневою енергією*. Залежно від умов ($p = \text{const}$ або $V = \text{const}$) збільшується енергія Гіббса G^s або енергія Гельмгольца F^s . У такому випадку фізичний смисл поверхневого натягу може бути розшифрований як питома *надлишкова поверхнева енергія*

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i} \quad \text{або} \quad \sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p, n_i}. \quad (6.2)$$

Варто звернути увагу й на інший смисл поверхневого натягу. Поверхневий натяг можна трактувати також як силу, яка діє уздовж поверхні поділу (тангенціально до неї) і приходиться на одиницю довжини периметра, що обмежує цю поверхню.

Розмірність поверхневого натягу в СІ $[\sigma] = \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = \text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$. Методи експериментального визначення поверхневого натягу на різних межах поділу наведені у лабораторних практикумах [19, 27, 40].

Міжфазний натяг на межі двох взаємно насичених рідких фаз може бути розрахований за *правилом Антонова*

$$\sigma_{p-p} = \sigma_{p-g}^{(1)} - \sigma_{p-g}^{(2)}, \quad (6.3)$$

де σ_{p-p} — міжфазний натяг на межі поділу між взаємно насиченими рідинами; $\sigma_{p-g}^{(1)}$ — поверхневий натяг на межі з газом (повітрям) насиченого розчину рідини 2 у рідині 1; $\sigma_{p-g}^{(2)}$ — поверхневий натяг на межі з газом (повітрям) насиченого розчину рідини 1 у рідині 2.

Величина σ є важливою молекулярною константою при даній температурі. Разом з такими параметрами, як дипольний момент μ , поляризованість α і діелектрична проникність ϵ поверхневий натяг σ може слугити кількісною характеристикою полярності рідини.

У таблиці 6.1 наведені значення поверхневого натягу для деяких рідин.

Таблиця 6.1

**Поверхневий натяг деяких рідин
на межі з повітрям при 20 °С**

Речовина	$\sigma \cdot 10^3$, Дж · м ⁻²	Речовина	$\sigma \cdot 10^3$, Дж · м ⁻²
Вода	72,8	Фенол	40,9
Гліцерин	63,4	Ацетатна кислота	27,8
Сеча	66	Хлороформ	27,1
Жовч	48	Етанол	22,8
Сироватка крові людини (при 38 °С)	46–47	Діетиловий етер	17,0

Із термодинаміки випливає, що будь-яка гетерогенна система прагне зменшити до мінімуму поверхневу енергію $G_s = \sigma s$ (при r і $T = \text{const}$). Це виражається або в самочинному зменшенні міжфазної поверхні (при перекристалізації з насичених розчинів дрібні кристали самочинно зростають; у дисперсних системах відбуваються процеси коагуляції, тобто змінюються форма і кривина поверхні), або в зменшенні поверхневого натягу (процеси адсорбції і т. д.).

Отже, наявність у міжфазних шарів надлишкової вільної енергії приводить до різноманітних поверхневих явищ. Їх можна умовно розділити на дві групи. До першої групи відносять явища, зв'язані зі зміною форми поверхні поділу (змочування, адгезія та ін.). До другої групи відносять, наприклад, адсорбцію, зв'язану зі зміною складу поверхневого шару.

6.1.2. КОГЕЗІЯ. АДГЕЗІЯ

Взаємодія молекул, атомів, іонів усередині однієї фази (гомогенної частини системи) називається *когезією* (зчепленням).

Для рідин і багатьох твердих тіл когезійні сили є силами міжмолекулярної взаємодії. Вона відрізняється від хімічної взаємодії відсутністю специфічності й насиченості, невеликими енергіями, проявом на значно більших відстанях. Розрив міжмолекулярних зв'язків призводить до формування поверхні, здатної утворювати ван-дер-вальсові та водневі зв'язки з молекулами, що потрапляють на цю поверхню.

Когезія відображає міжмолекулярну взаємодію усередині фази, тому її можна характеризувати такими параметрами, як енергія кристалічної ґратки, внутрішній тиск, температура кипіння та ін. Але найбільш застосовною кількісною характеристикою є запропонована У. Гаркінсом *робота когезії*, що визначається витратою енергії на оборотний ізотермічний розрив тіла по перерізу, що дорівнює одиниці площі (рис. 6.2, а, б). Через те, що при розриві утворюються дві нові поверхні, площа яких складає дві одиниці, робота когезії дорівнює подвоєному значенню поверхневого натягу на межі з газом:

$$W_c = 2\sigma. \quad (6.4)$$

W_c називають ще *когезійною міцністю*, або міцністю на розрив (оборотний).

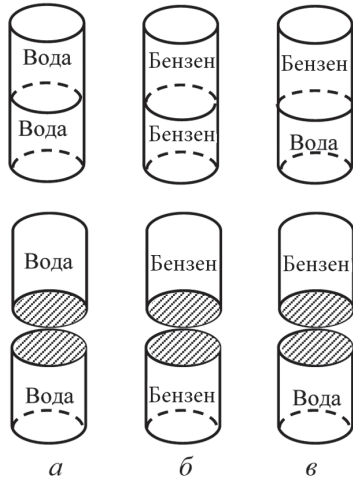


Рис. 6.2. Схеми, які ілюструють когезію (а та б) і адгезію (в)



Для води при 298 К робота когезії дорівнює

$$W_c = 2 \cdot 71,95 \cdot 10^{-3} = 143,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2},$$

а для бензену

$$W_c = 2 \cdot 28,18 \cdot 10^{-3} = 56,36 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Ця робота витрачається на подолання сил зчеплення між однорідними молекулами води (бензену) (рис. 6.2, а, б).

Міжфазну взаємодію, або взаємодію між приведеними в контакт поверхнями конденсованих тіл різної природи, називають *адгезією* (прилипанням). Адгезія — результат прагнення системи до зменшення поверхневої енергії. Тому адгезія є самочинним процесом.

Робота, витрачена на подолання сил зчеплення між молекулами двох фаз (наприклад, двох взаємно нерозчинних рідин) на одиниці площі, називається *роботою адгезії*:

$$W_a = \sigma_{12} + \sigma_{32} - \sigma_{13}, \quad (6.5)$$

де σ_{12} — поверхневий натяг на межі вода–повітря; σ_{32} — поверхневий натяг на межі бензен–повітря; σ_{13} — поверхневий натяг на межі вода–бензен.

Вираз (6.5) називається *рівнянням Дюпре*.

6. Поверхневі явища



На стовп води нашарований стовп бензену (рис. 6.2, в). Якщо розділити його по поверхні поділу вода–бензен, утворяться дві нові поверхні: вода–повітря та бензен–повітря. Витрачається на це енергія дорівнює сумі поверхневих натягів на відповідних межах поділу. Одночасно зникає поверхня поділу вода–бензен, тобто звільниться енергія, що дорівнює поверхневому натягу на межі вода–бензен.

Розрахуємо роботу адгезії при 298 К для наведеного випадку:

$$W_a = (71,95 + 28,18 - 35,0) \cdot 10^{-3} = 65,13 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Адгезія може також спостерігатися між рідиною і твердим тілом або між двома твердими тілами.

Гаркінс запропонував використовувати роботу когезії та роботу адгезії як критерії *явища розтікання*. Припустимо, що на певну поверхню (тверду або рідку), наприклад на воду, нанесли краплю рідини. Якщо сили притягання між молекулами рідини більші, ніж сили притягання між молекулами рідини та молекулами води, то рідина збереже форму краплі і розтікання не відбудеться. Навпаки, якщо когезія рідини буде менша адгезії відносно води, відбудеться її розтікання по поверхні води. Звідси випливає, що критерієм розтікання може служити різниця $f = W_a - W_c$, яку Гаркінс назвав *коефіцієнтом розтікання*. Він являє собою зміну (зі зворотним знаком) вільної поверхневої енергії одиниці поверхні, що відбувається при розтіканні рідини. Якщо $f > 0$, то рідина буде розтікатися по поверхні, тому що цей процес супроводжується зменшенням вільної поверхневої енергії та відбувається самочинно. Тобто рідина розтікається, якщо міжмолекулярні зв'язки руйнуються в результаті адгезії.



Робота когезії W_c для бензену становить $56,36 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, а робота адгезії W_a для системи вода–бензен дорівнює $65,13 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, отже, $f = (65,13 - 56,36) \cdot 10^{-3} = 8,77 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2} > 0$, тобто крапля бензену, нанесена на водну поверхню, буде розтікатися.

Нижче в таблиці 6.2 наведено ще декілька прикладів, які пояснюють сказане.

Таблиця 6.2

Коефіцієнти розтікання для деяких систем

Система	$W_c \cdot 10^3, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	$W_a \cdot 10^3, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	$f = (W_a - W_c) \cdot 10^3, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$
Карбон дисульфід–карбон дисульфід карбон дисульфід–вода	62,8	55,8	–7,00, тобто карбон дисульфід не розтікається по поверхні води
Октанол–октанол Октанол–вода	55,1	91,8	+36,7, тобто октанол розтікається по поверхні води

6.1.3. ЗМОЧУВАННЯ

Змочуванням називається явище, яке відбувається на межі поділу трьох фаз, одна з яких є рідкою. При нанесенні краплі рідини на поверхню твердого тіла можна спостерігати два крайніх випадки: крапля приймає форму, близьку до сферичної (крапля води на поверхні парафіну), або розтікається по поверхні твердого тіла (крапля води на поверхні хімічно чистого скла). Можливі також перехідні випадки залежно від співвідношення інтенсивності міжмолекулярної взаємодії, з одного боку, між молекулами рідини, а з іншого — між молекулами рідини та твердого тіла.

Мірою змочування є рівноважний кут, який нанесена крапля рідини утворює з твердою поверхнею або з поверхнею рідини, що з нею не змішується. Його визначають як *кут між поверхнею твердого тіла (або рідини, що з нею не змішується) і дотичною у точці дотику трьох фаз* (рис. 6.3, а, б) і називають *крайовим кутом* або *кутом змочування* (θ). Крайовий кут завжди вимірюють з боку рідини; він може змінюватися в межах від 0 до 180°. Повному незмочуванню відповідає умова: $\theta = 180^\circ$; повному змочуванню: $\theta = 0^\circ$.



Вода на поверхні різних твердих тіл в атмосфері повітря утворює такі крайові кути: $\theta = 0^\circ$ (кварц), $\theta = 69^\circ$ (тальк), $\theta = 106^\circ$ (парафін), $\theta = 108^\circ$ (фторопласт).

Розглянемо випадок неповного змочування (рис 6.3, а). Змочування рідиною твердого тіла можна представити як результат дії сил поверхневого натягу. Лінія, по якій поверхня поділу рідини (1)–газ (2) стикається з поверхнею твердого тіла (3), називається *периметром змочування*.

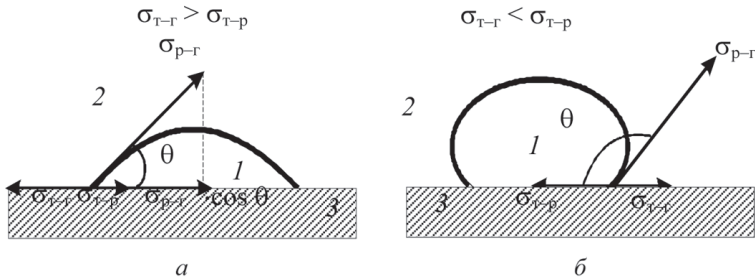


Рис. 6.3. Змочування та крайовий кут: 1 – рідина; 2 – газ; 3 – тверде тіло

Таким чином, на одиниці довжини периметра змочування діють три сили σ_{p-g} , σ_{t-g} , σ_{p-t} позначені відповідними векторами (рис. 6.3). При утворенні рівноважного крайового кута θ всі три

6. Поверхневі явища

сили мають урівноважувати одна одну. Умову рівноваги можна записати

$$\sigma_{p-r} + \sigma_{p-r} \cdot \cos \theta = \sigma_{t-r}$$

або

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{t-r} - \sigma_{p-r}}{\sigma_{p-r}}, \quad (6.6)$$

де σ_{p-r} , σ_{t-r} , σ_{p-t} — поверхневі натяги відповідно на межах рідина–газ, тверде тіло–газ, тверде тіло–рідина.

Рівняння 6.6 називають *рівнянням Юнга*.

Величину $\cos \theta$, яка також характеризує здатність рідини змочувати поверхню, називають *змочуванням* і позначають W .

Дана тверда поверхня тим краще змочується рідиною, чим меншими є сили зчеплення між утворюючими її молекулами (когезія) і чим більшими є сили прилипання між молекулами рідини та твердого тіла (адгезія). Тому критерій змочування можна також виразити через роботу адгезії W_a і роботу когезії W_c . Для системи тверде тіло–рідина можна записати $W_a = \sigma_{p-r} + \sigma_{t-r} - \sigma_{t-p}$. Приймаючи до уваги (6.6), одержуємо:

$$W_a = \sigma_{p-r}(1 + \cos \theta). \quad (6.7)$$

Співвідношення (6.7) називають *рівнянням Дюпре–Юнга*. Воно дозволяє розрахувати роботу адгезії за експериментально виміряними значеннями σ_{p-r} і $\cos \theta$. З рівняння (6.7) випливає, що чим більша адгезія, тим більший $\cos \theta$, тобто змочування. Оскільки $W_c = 2\sigma_{p-r}$, то рівняння (6.7) можна записати у вигляді:

$$\cos \theta = \frac{2W_a - W_c}{W_c}. \quad (6.8)$$

Таким чином, чим більша різниця між роботами адгезії й когезії (тобто коефіцієнт розтікання $f = W_a - W_c$), тим краще рідина змочує поверхню.



Розрахуйте роботу адгезії в системі вода–графіт, знаючи, що крайовий кут дорівнює 90° , а поверхневий натяг води становить $71,95 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ при 298 К . Визначте коефіцієнт розтікання води на графіті.

Відповідно до рівняння Дюпре–Юнга для системи вода–графіт робота адгезії дорівнює

$$W_a = 71,95 (1 + \cos 90^\circ) = 71,95 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2};$$

а коефіцієнт розтікання

$$f = W_a - W_c = \sigma_{p-r} + \sigma_{p-r} \cdot \cos \theta - 2\sigma_{p-r} = -\sigma_{p-r}; \quad f = -71,95 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Тобто вода не розтікається по поверхні графіту.

Великий практичний інтерес має випадок змочування на межі зіткнення твердої фази з двома рідинами, що не змішуються та розрізняються за типом молекулярних зв'язків (полярною, наприклад водою, і неполярною, наприклад вуглеводнем). П.О. Ребіндер для таких випадків запропонував ввести поняття *вибіркового змочування*. Рідина, яка краще змочує тверду поверхню проявляє вибіркове змочування. Якщо вода вибірково змочує тверду поверхню ($\theta < 90^\circ$, $B > 0$), то останню називають *гідрофільною (олеофобною)*. Речовини з гідрофільними поверхнями: кварц, целюлоза, силікат, гіпс та ін. Якщо ж тверде тіло краще змочується неполярним вуглеводнем, а для води $\theta < 90^\circ$ і $B < 0$, то його поверхню називається *гідрофобною (олеофільною)*. Речовини з гідрофобними поверхнями: графіт, вугілля, тальк, сірка, парафін, сульфіді важких металів та ін.

Відповідно до другого закону термодинаміки змочування є самочинним процесом, оскільки воно супроводжується зменшенням поверхневої енергії, отже при змочуванні повинна виділятися теплота, яка називається *теплотою змочування*. Теплота змочування може служити критерієм змочування у тих випадках, коли неможливо експериментально визначити крайовий кут θ , наприклад при змочуванні рідиною порошків. Це має величезне значення для медицини, технології ліків та інших галузей науки й виробництва. Визначаючи теплоти змочування поверхні полярним і неполярним розчинниками, можна оцінити її *гідрофільність*. Для визначення гідрофільності поверхонь порошкоподібних тіл П.О. Ребіндер запропонував використовувати *коефіцієнт гідрофільності* β , що дорівнює відношенню теплоти змочування її водою q_1 до теплоти змочування бенzenом (або гексаном) q_2 : $\beta = q_1/q_2$. Як видно з даних, наведених у таблиці 6.3, для гідрофільної поверхні $\beta > 1$, для гідрофобної — $\beta < 1$.

Таблиця 6.3

Теплоти змочування та коефіцієнти гідрофільності порошкоподібних речовин

Речовина	Теплота змочування, Дж · г ⁻¹			$\beta = \frac{q_1}{q_2}$
	водою	гексаном	бенzenом	
Вугілля активне	31,8	93,2		0,34
Графіт	6,3	6,7		0,94
Силікагель SiO ₂	38,1	18,4		2,1
Крохмаль	96,1		5,4	17,8
Агар-агар	145,9		4,2	34,7



- ✓ Енергетичний стан молекул, розташованих поблизу межі поділу фаз та в об'ємі фази, розрізняється.
- ✓ Поверхневий натяг обумовлений некомпенсованим полем міжмолекулярних сил на міжфазній поверхні.
- ✓ Поверхневий натяг тим більше, чим більша полярність рідини.
- ✓ Речовини, що мають міжмолекулярні водневі зв'язки, наприклад вода, мають більший поверхневий натяг.
- ✓ Термодинамічною стійкою є та форма тіла, при якій система має найменшу поверхневу енергію Гіббса (принцип Гіббса-Кюри).
- ✓ Поверхнева енергія системи може зменшуватися як за рахунок зменшення міжфазної поверхні, так і за рахунок зменшення поверхневого натягу.
- ✓ Когезія — це взаємодія частинок (молекул, атомів, іонів) **всередині фази**.
- ✓ Адгезію, змочування, розтікання відносять до **міжфазних взаємодій**, які відбуваються між конденсованими фазами.
- ✓ Критерієм розтікання є різниця робіт адгезії та когезії. Розтікання відбувається, якщо робота адгезії перевищує роботу когезії рідини, що розтікається.
- ✓ Гідрофільна поверхня вибірково змочується водою, а гідрофобна — неполярною рідиною (бенzenом або гексаном).
- ✓ Коефіцієнт гідрофільності є критерієм гідрофільності пористих тіл і порошків.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Що називається поверхневою енергією? Які дані необхідні для розрахунку поверхневої енергії?
2. Що називають поверхневим натягом? Вкажіть одиниці його вимірювання.
3. Як розрахувати міжфазний натяг на межі двох рідин, що не змішуються?
4. Що таке адгезія? Когезія?
5. Як можна розрахувати роботу когезії? Роботу адгезії?
6. Поясніть смисл коефіцієнта Гаркінса? Вкажіть умови розтікання рідин.

7. Яке явище називають змочуванням? Які параметри використовують для його кількісної оцінки?
8. Дайте характеристику та наведіть приклади гідрофільних і гідрофобних поверхонь.
9. Що називають коефіцієнтом гідрофільності?

6.2. АДСОРБЦІЯ

6.2.1. КОРОТКИЙ ОГЛЯД СОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ТА ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ

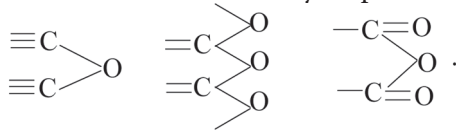
Якщо внести у водний розчин ацетатної або іншої карбонової кислоти тверду речовину, наприклад порошок активного вугілля, то на поверхні поділу фаз відбудеться накопичення молекул розчиненої речовини. Причому далі поверхневого шару це переміщення не відбувається. Аналогічне явище буде спостерігатися при контакті вугілля з повітрям, в якому міститься Cl_2 (або інші гази) у стані, далекому від насичення.

Розглянемо інший приклад. Якщо порошок CaO привести у контакт з CO_2 , диспергованим у повітрі, то збільшення концентрації газу в поверхневому шарі буде супроводжуватися хімічною реакцією з утворенням нової твердої фази — CaCO_3 . Варто також урахувати, що CO_2 буде проникати з поверхневого шару усередину зерен порошку, тобто процес утворення CaCO_3 відбуватиметься не тільки на поверхні, але й в об'ємі системи.

Наведені приклади не вичерпують усіх явищ, які мають місце в гетерогенних системах і пов'язані зі зміною концентрації компонентів. Усі подібні процеси Дж. Мак-Бен назвав *сорбційними*. Отже, *сорбцією* називають зміну концентрації одного або декількох компонентів у гетерогенній системі. *Сорбентами* називаються поглинаючі речовини, незалежно від їх агрегатного стану і ступеня дисперсності (наприклад, тверді сорбенти — активне вугілля, силікагель; рідкий сорбент — краплі емульсії; газоподібний сорбент — бульбашки піни).

Розглянемо в першу чергу тверді сорбенти. Процеси, що завершуються в поверхневому шарі, можна розділити на *адсорбцію* та *поверхневі хімічні реакції*. Приклади адсорбції вугіллям різних речовин з повітря або з розчину були наведені вище. Поверхнева хімічна реакція відбувається, наприклад, між вугіллям і киснем повітря (вперше вивчена М.О. Шиловим та його школою), внаслідок

чого утворюються оксиди різного складу з кислотними або основними властивостями, але в системі не утворюється нова фаза



Процеси, які проходять не тільки на поверхні, але й в об'ємі твердого сорбенту, поділяють на *абсорбцію*, *хемосорбцію* та *капілярну конденсацію*. Прикладом абсорбції може служити поглинання водню платиною або нікелем. Хемосорбція спостерігається при поглинанні карбон (IV) оксиду кальцій оксидом, вона супроводжується збільшенням кількості фаз у системі, на відміну від поверхневих хімічних реакцій. Капілярна конденсація відбувається в тонких порах при контакті пористих сорбентів з паром, яка легко конденсується: води, спирту та інших рідин.

На поверхні рідин або газів різного ступеня дисперсності основним сорбційним процесом буде адсорбція, наприклад, на межі поділу повітря–рідина або рідина–рідина, як це має місце в пінах або емульсіях (див. розд. 7).

Адсорбція спостерігається при поглинанні інертного газу всім об'ємом рідкої фази, а хемосорбція — при хімічній взаємодії, наприклад при поглинанні амоніаку краплями води або розчином хлоридної кислоти. На відміну від хемосорбції на твердих сорбентах, у такому випадку зазвичай відсутні умови для створення нової фази.

З усіх перерахованих явищ *адсорбція* відіграє найбільш важливу роль у процесах життєдіяльності рослинних і тваринних організмів, а також людини. Вона має велике значення для фармації та медицини. Тому зупинимося більш докладно на описі цього явища.

Адсорбцією називається процес самочинної зміни концентрації компонента в поверхневому шарі порівняно з об'ємом фази.

Речовину, на поверхні якої відбувається адсорбція, називають *адсорбентом*. Речовину, концентрація якої змінюється в поверхневому шарі, називають *адсорбтивом* (іноді *адсорбатом*).

Зміні концентрації речовини в поверхневому шарі, що відбувається в результаті дії міжмолекулярних сил, буде перешкоджати тепловий рух молекул, який намагається вирівняти концентрацію компонента в усіх частинах системи. Внаслідок дії цих протилежних факторів у системі через деякий час встановлюється

адсорбційна рівновага, при якій концентрація речовини в поверхневому шарі може бути більшою (додатня адсорбція) або меншою (від'ємна адсорбція) порівняно з її концентрацією в об'ємі фази.

Внаслідок адсорбції відбувається насичення частини незбалансованих сил взаємного притягання молекул, що приводить при $p = \text{const}$ до зменшення енергії Гіббса ($\Delta G < 0$), а при $V = \text{const}$ — енергії Гельмгольца ($\Delta F < 0$). Отже, адсорбція є самочинним процесом: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Якщо взяти до уваги, що до адсорбції молекули адсорбтиву можуть рухатися у трьох напрямках, а, будучи адсорбованими, вони або міцно утримуються поверхнею, або рухаються по ній у двох напрямках, то процес адсорбції має супроводжуватися зниженням ентропії ($\Delta S < 0$). Звідси випливає, що $\Delta H < 0$, тобто адсорбція є екзотермічним процесом. Теплота адсорбції ΔH є важливою термодинамічною характеристикою адсорбційного процесу. Вона може бути мірою інтенсивності сил взаємодії молекул адсорбтиву з поверхнею адсорбенту.

Кількість адсорбованої речовини визначають експериментально, знаходячи тиск або концентрацію адсорбтиву до й після адсорбції. Часто кількість речовини, адсорбовану твердим тілом, визначають ваговим методом за зміною маси адсорбенту.

Адсорбцію прийнято виражати кількома способами:

1. Запропонованою Дж. Гіббсом величиною Γ , яка дорівнює різниці між фактичною кількістю адсорбтиву в об'ємі поверхневого шару площею 1 м^2 і кількістю його в такому ж об'ємі фази, за умови, що біля міжфазної межі концентрація адсорбтиву не змінюється.

2. В величиною A (або a), яка являє собою кількість адсорбтиву, що міститься в об'ємі адсорбційного шару і припадає на одиницю поверхні адсорбенту (*абсолютна адсорбція*). Для пористих твердих адсорбентів точно визначити площу поверхні важко і в таких випадках адсорбцію відносять до одиниці маси адсорбенту (моль/кг).

Значення A не збігається з гіббсівською адсорбцією Γ , тому що воно дорівнює загальній кількості адсорбтиву в поверхневому шарі, а Γ — надлишок адсорбтиву в цьому шарі порівняно з об'ємом фази. Однак якщо взяти до уваги, що при адсорбції газів та пари, а також речовин із розведених розчинів кількість адсорбтиву в об'ємі набагато менша, ніж у поверхневому шарі, то і A мало відрізняється від Γ , тобто можна вважати $A \approx \Gamma$.

Дж. Гіббс застосував закони термодинаміки до поверхневих явищ і не з'ясувавши природи сил, які приводять до адсорбції речовини на межі поділу фаз, та механізму явища, вивів рівняння

зв'язку між адсорбцією Γ та зміною поверхневого натягу σ з активністю розчину. Так, для розрахунку адсорбції в реальному розчині придатне рівняння Гіббса у такій формі:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da}, \quad (6.9)$$

де a — рівноважна активність речовини в об'ємі розчину.

У розведених розчинах можна вважати $a \approx c$, де c — рівноважна концентрація речовини. Тоді рівняння (6.9) використовують у менш строгому записі

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (6.10)$$

Для ідеальних газів

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp}. \quad (6.11)$$

Отримане Гіббсом рівняння ізотерми адсорбції є фундаментальним термодинамічним рівнянням, справедливим для будь-яких складів та різних меж поділу фаз: рідина–газ, газ–тверде тіло, рідина–рідина. Експериментальна перевірка рівняння Гіббса була проведена багатьма дослідниками (Мак-Бен, Фрумкін, Льюїс) за допомогою різних методів і дала задовільний збіг дослідних та обчислених величин Γ .

Для теоретичного розрахунку адсорбції необхідно знати похідну $\frac{d\sigma}{dc}$ (або $\frac{d\sigma}{da}$), яку знаходять із експериментально отриманої залежності $\sigma = f(c)$ (рис. 6.16, крива 1). Але на сьогодні не існує надійних прямих методів вимірювання σ на межі твердих тіл з газом або розчином, тому рівняння Гіббса практично застосовується для розрахунку адсорбції тільки на рідких поверхнях.

З рівняння Гіббса (6.10) випливає, що при $-\frac{d\sigma}{dc} > 0$ $\Gamma > 0$, при $-\frac{d\sigma}{dc} < 0$ $\Gamma < 0$, а при $-\frac{d\sigma}{dc} = 0$ $\Gamma = 0$. П.О. Ребіндер (1924) запропонував величину $-\frac{d\sigma}{dc}$ прийняти за міру здатності речовини знижувати вільну поверхневу енергію на даній межі поділу, позначивши її g та назвавши *поверхневою активністю*: $g = -\frac{d\sigma}{dc}$. Величина похідної залежить від концентрації, тому, щоб виключити

її вплив, беруть граничне значення g при $a \rightarrow 0$ ($c \rightarrow 0$). Враховуючи це, Ю.Г. Фролов (1987) дав визначення поверхневої активності у вигляді:

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{da} \right)_{a \rightarrow 0}.$$

Поверхнева активність є важливою адсорбційною характеристикою речовин, яка визначає її властивість та галузі застосування.

Якщо зі збільшенням концентрації речовини поверхневий натяг на межі поділу фаз знижується, то така речовина називається *поверхнево-активною*. Речовини, які збільшують поверхневий натяг на межі поділу фаз зі збільшенням концентрації, називаються *поверхнево-інактивними*.

Далі основні закономірності адсорбційних явищ викладені окремо для різних меж поділу фаз. Таке розділення певною мірою є умовним і дається для зручності, тому що більшість положень виявляються загальними для будь-якої міжфазної межі.

6.2.2. АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ ТВЕРДЕ ТІЛО–ГАЗ

Загальні положення

Адсорбція на поверхні твердих тіл має велике практичне значення. Майже всі адсорбенти та каталізатори, які застосовують в хімічній та фармацевтичній промисловостях, а також для хімічного захисту, є твердими тілами. Внаслідок цього процеси адсорбції на твердих тілах були предметом численних досліджень.

В 1773 році Шеєле описав досліди з поглинання газу вугіллям. Перші систематичні дослідження поглинання газів проведені Сосюрром у 1814 році. У ХХ сторіччі явище адсорбції одержало теоретичне обґрунтування в роботах Дж. Гіббса, І. Ленгмюра, М. Поляні та інших учених. Фундаментальні роботи М.Д. Зелінського і М.О. Шилова та його школи (М.М. Дубінін, К.Я. Чмутов, Л.К. Лепінь та ін.) з адсорбції газів на активному вугіллі, виконані у зв'язку з розробкою протигазу в часи Першої світової війни, були поштовхом до подальшого вивчення адсорбції на твердих адсорбентах.

У випадку твердих адсорбентів зручніше розглядати не надлишок Γ , а всю кількість адсорбтиву на поверхні A . Але, як зазначалося вище, різницею між A і Γ у більшості випадків можна зневажити та всі рівняння адсорбції, в які входить величина A , будуть справедливими при заміні A на Γ .

Складність структури поверхні твердих тіл, неоднорідність їх геометричної будови, наявність домішок тощо призводить до енергетичної неоднорідності поверхні (рис. 6.4). Поверхневі молекули, атоми чи іони кристалічної ґратки твердого тіла, подібно до поверхневих молекул рідини, мають неврівноважену частину силового поля, причому результуюча сила направлена вглиб твердого тіла. Внаслідок цього тверді тіла, так само як і рідини, мають певний запас вільної поверхневої енергії та намагаються знизити її величину до мінімуму. Вільна енергія поверхні твердого тіла може бути знижена в результаті адсорбції речовин, частинки яких мають силове поле меншої інтенсивності, ніж у частинок твердого тіла. Таким чином, на поверхні твердого тіла можуть адсорбуватись речовини, які знижують його поверхневий натяг.

При адсорбції газу на поверхні процес може проходити дво-яко: або взаємодія між поверхнею твердого тіла і газом виражена слабо і відбувається подібно конденсації газу, або взаємодія виражена сильно і проходить подібно хімічній реакції. У першому випадку процес визначається дією міжмолекулярних сил (орієнтаційний, індукційний та дисперсійний ефекти) і називається *фізичною* (або ван-дер-ваальсовою) *адсорбцією*. У другому випадку має місце *хімічна адсорбція* (*хемосорбція*).

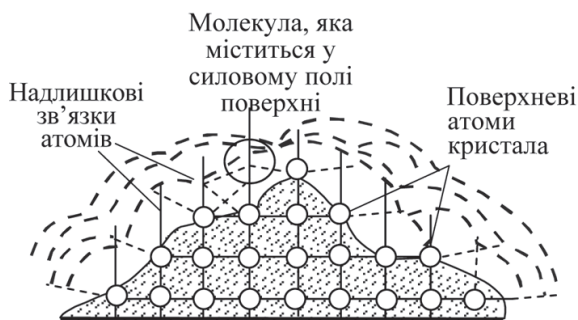


Рис. 6.4. Стан атомів на поверхні речовини

Фізична адсорбція відбувається спонтанно і оборотно. Адсорбтив намагається зайняти всю поверхню адсорбенту, але цьому заважає процес, зворотний адсорбції, — *десорбція*, викликана прагненням молекул речовини до рівномірного розподілу в результаті теплового руху. Для кожної концентрації адсорбтиву встановлюється динамічна адсорбційна рівновага, причому досить швидко. Теплота фізичної адсорбції має порядок величини теплоти

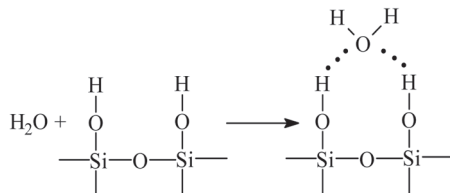
конденсації газів ($\sim 10\text{--}20$ кДж \cdot моль $^{-1}$). Із зростанням температури величина фізичної адсорбції зменшується.

Хімічна адсорбція вибіркова і більш чутлива до хімічної природи адсорбенту й адсорбтиву, ніж фізична адсорбція. Між адсорбентом і адсорбтивом виникає хімічний зв'язок, і вони втрачають індивідуальність. Величини теплоти хемосорбції в більшості випадків високі ($\sim 100\text{--}200$ кДж \cdot моль $^{-1}$). Швидкість хімічної адсорбції невелика, особливо при низьких температурах. З підвищенням температури її швидкість збільшується. Хемосорбція в більшості випадків необоротна.

Слід зауважити, що на практиці існує велика кількість форм адсорбції, перехідних між описаними вище граничними випадками. Зокрема, утворення водневого зв'язку при адсорбції таких речовин, як вода, спирт, аміни, амоніак на адсорбентах, що мають на поверхні гідроксильні групи (силікагель, алюмогель та ін.), було доведено численними дослідями, зокрема за допомогою інфрачервоної спектроскопії (А.М. Теренін та ін.).



При адсорбції води на гідроксильованій поверхні силікагелю утворення водневого зв'язку можна представити схемою:



Величина теплоти адсорбції за рахунок водневого зв'язку становить $\sim 20\text{--}40$ кДж \cdot моль $^{-1}$, тобто вона близька до величини фізичної адсорбції.



✓ Адсорбція — самочинний процес зміни концентрації компонентів у поверхневому шарі порівняно з їх концентрацією в об'ємі фази.

✓ Адсорбція відбувається внаслідок прагнення до зменшення поверхневої енергії всієї системи.

✓ Рівняння Гіббса є універсальним термодинамічним рівнянням, однак воно застосовується на практиці для розрахунку адсорбції на рідких поверхнях.

✓ Поверхнева активність — кількісна міра адсорбційної здатності речовини.

✓ Поверхнево-активні речовини — речовини, які накопичуються в поверхневому шарі і знижують поверхневий натяг розчинника σ_0 .

✓ Поверхнево-інактивні речовини — речовини, які видаляються з поверхневого шару і підвищують поверхневий натяг розчинника σ_0 .

✓ Фізична адсорбція здійснюється за рахунок сил Ван-дер-Ваальса і водневих зв'язки, а хемосорбція — за рахунок сил, які мають хімічну природу.

✓ Фізична адсорбція оборотна, і її величина зменшується з підвищенням температури, а хімічна — необоротна, та її величина збільшується з підвищенням температури.

Рівняння Фрейндліха. Емпіричне рівняння Г. Фрейндліха має вигляд:

$$A \approx \Gamma = \frac{x}{m} = kp^{1/n}, \quad (6.12)$$

де x — кількість адсорбованої речовини; m — маса адсорбенту; p — рівноважний тиск газу в системі; k і $1/n$ — константи.

Для адсорбції з розчину на твердому адсорбенті:

$$A \approx \Gamma = \frac{x}{m} = kc^{1/n}, \quad (6.13)$$

де c — рівноважна концентрація розчину.

За фізичним смислом константа k дорівнює величині адсорбції при рівноважній концентрації (або тиску), що дорівнює 1. Показник $1/n$ є правильним дробом (лежить у межах $0,2 \div 1$ для адсорбції з газового середовища і $0,1 \div 0,5$ для адсорбції з розчину) і характеризує ступінь наближення ізотерми до прямої.

Рівняння (6.12) або (6.13) є рівнянням параболи і не може правильно описати ізотерму адсорбції в широкому інтервалі концентрацій (або тисків). Прямолінійну ділянку ізотерми (область низьких концентрацій або тисків) можна охарактеризувати за допомогою рівняння Фрейндліха, якщо $1/n$ дорівнюватиме 1, а горизонтальна ділянка, яка відповідає більшим концентраціям (тискам), може бути одержана тільки при $1/n = 0$. Таким чином, для повного описання ізотерми адсорбції показник степеня $1/n$ має бути функцією p або c . У зв'язку з тим, що $1/n$ приймається сталим,

рівняння Фрейндліха застосовне для області середніх концентрацій (тисків). Разом із тим це рівняння широко використовують на практиці, зокрема у фармації, для оцінки величини адсорбції на твердих адсорбентах.

Константи k і $1/n$ визначають підстановкою ряду експериментальних значень адсорбції A при різних рівноважних концентраціях c у лінійну форму рівняння Фрейндліха:

$$\lg A = \lg \Gamma = \lg \frac{x}{m} = \lg k + 1/n \lg c. \quad (6.14)$$



Обчислимо константи рівняння Фрейндліха за даними про адсорбцію карбон (IV) оксиду на активному вугіллі при 293 К:

$p \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	1,0	4,48
$x, \text{ моль} \cdot \text{ кг}^{-1}$	40,734	1,52

$$\lg x = \lg k + 1/n \lg p.$$

Складаємо та розв'язуємо систему двох рівнянь із двома невідомими ($1/n$ і $\lg k$):

$$\begin{cases} \lg 0,734 = 1/n \lg 1,0 \cdot 10^3 + \lg k & \begin{cases} -0,1343 = 1/n \cdot 3,0000 + \lg k \\ -0,1807 = 1/n \cdot 3,6513 + \lg k \end{cases} \\ \lg 1,516 = 1/n \lg 4,48 \cdot 10^3 + \lg k \end{cases}$$

$$-0,1343 - 1/n \cdot 3,0000 = -0,1807 - 1/n \cdot 3,6513; 1/n = 0,48.$$

Далі підставляємо значення $1/n = 0,48$ в перше рівняння і розраховуємо $\lg k$ і k :

$$\lg k = -0,1343 - 0,48 \cdot 3,0000; k = 2,67 \cdot 10^{-2}.$$

Теорії адсорбції

Основним завданням теорії адсорбції є моделювання та математичний опис процесу адсорбції, а саме — знаходження функціональної залежності між величиною адсорбції (A або Γ) і двома основними термодинамічними параметрами стану: температурою T і тиском p (або концентрацією c):

$$f(A, p, T) = 0$$

або

$$f(\Gamma, c, T) = 0. \quad (6.15)$$

Рівняння (6.15) називаються рівняннями оборотної сорбції.

Найчастіше вивчають адсорбційну рівновагу за умови сталості одного з параметрів. Наприклад, рівняння типу $A = f(p)$ або $\Gamma = f(c)$, що встановлює зв'язок величини адсорбції з тиском або

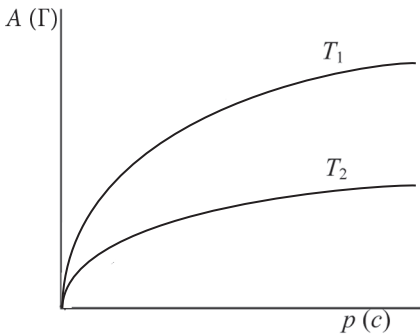


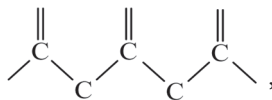
Рис. 6.5. Ізотерми адсорбції при різних температурах ($T_1 < T_2$)

концентрацією при $T = \text{const}$, називають *ізотермою адсорбції*. На рис. 6.5 схематично зображені характерні ізотерми адсорбції при утворенні мономолекулярного шару адсорбтиву.

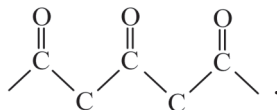
Для аналітичного опису багатьох адсорбційних ізотерм найчастіше використовують рівняння Ленгмюра, яке ми й розглянемо далі.

Теорія Ленгмюра. І. Ленгмюр на початку ХХ сторіччя запропонував теорію адсорбції газів на твердих тілах, використовуючи молекулярно-кінетичні уявлення. При розробці теорії Ленгмюр спирався на експериментальні дані, що свідчили про адсорбційну неоднорідність поверхні твердого тіла. Наприклад, було встановлено, що отруєння каталізатора відбувається при адсорбції такої кількості «отрут», яка може вкрити лише малу частину поверхні твердого тіла. Аналізуючи одержані результати, Тейлор прийшов до висновку, що адсорбція відбувається не на всій поверхні, а лише на особливих *активних* точках (кутах, ребрах кристалів, мікрориступах поверхні, тобто там, де містяться атоми, що мають ненасичені вільні валентності (рис. 6.4).

Так, на поверхні вугілля містяться атоми карбону з вільними валентностями:



які можуть приєднувати до себе, наприклад, атоми кисню:



Ленгмюр узагальнив накопичені експериментальні дані та сформулював основні положення своєї теорії:

1. Адсорбція є *локалізованою* на *адсорбційних центрах*, кожний з яких взаємодіє тільки з однією молекулою адсорбтиву, в результаті чого утворюється мономолекулярний шар.

2. Адсорбційні центри є енергетично еквівалентними.
3. Адсорбовані молекули не взаємодіють одна з одною.
4. Адсорбція є оборотним процесом.

Крім того, Ленгмюр вважав, що адсорбція відбувається за рахунок ван-дер-ваальсових сил.

Виходячи з наведених вище положень, Ленгмюр вивів загальне рівняння ізотерми локалізованої адсорбції, яке можна використувати для опису не тільки адсорбції газів, але й розчинених речовин на різних межах поділу.

Розглянемо виведення рівняння ізотерми адсорбції для газів.

Припустимо, що поверхня твердого адсорбенту, яка має певне число правильно розташованих в ній активних центрів, перебуває в контакт з газом. Відомо, що молекули в газовій фазі знаходяться у тепловому русі. Вони можуть стикатися з твердою поверхнею і затримуватися на активних центрах, тобто адсорбуватися на них. Адсорбовані молекули залишаються деякий час зв'язаними на активних центрах (цей час називають тривалістю життя в адсорбованому стані). Внаслідок флуктуацій енергії деякі адсорбовані молекули відриваються від центрів і повертаються в газову фазу, тобто відбувається десорбція.

Основна ідея адсорбційної теорії Ленгмюра полягає в уявленні про адсорбцію як про квазіхімічну реакцію між адсорбатом і адсорбційними центрами поверхні адсорбенту:



де \overline{A} — адсорбційний центр поверхні; V — молекула речовини; \overline{AV} — адсорбційний комплекс, що утворився на поверхні адсорбенту.

Припустимо, що на поверхні в 1 м^2 частина θ зайнята адсорбованими молекулами, а частина $1 - \theta$ залишається вільною. Величина θ дорівнює відношенню адсорбованої кількості речовини A до максимальної її кількості A_∞ при повному заповненні поверхні: $\theta = A/A_\infty$ і є ступенем заповнення поверхні. Молекули адсорбуються, утворюючи мономолекулярний шар, тому на вже зайнятій частині поверхні вони не можуть адсорбуватись. Швидкість адсорбції $v_{\text{адс}}$ пропорційна тиску газу p (або об'ємній концентрації c газу або розчину) й частині вільної поверхні $1 - \theta$: $v_{\text{адс}} = k_1 c (1 - \theta)$. Швидкість десорбції $v_{\text{дес}}$ пропорційна θ , оскільки цей процес відбувається лише на зайнятій поверхні: $v_{\text{дес}} = k_2 \theta$. Адсорбційна рівновага встановлюється тоді, коли швидкість адсорбції $v_{\text{адс}}$ буде дорівнювати швидкості десорбції $v_{\text{дес}}$. Тоді маємо: $k_1 c (1 - \theta) = k_2 \theta$.

Звідси:

$$\theta = \frac{A}{A_\infty} = \frac{k_1 c}{k_1 c + k_2}$$

або

$$A = A_\infty \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (6.17)$$

де $K = \frac{k_1}{k_2}$ є константою адсорбційної рівноваги.

Вираз (6.17) називають *рівнянням ізотерми мономолекулярної адсорбції Ленгмюра*.

Концентрації газів і пари пропорційні парціальним тискам, тому для них ізотерма адсорбції набуває вигляду:

$$A = A_\infty \frac{Kp}{1 + Kp}. \quad (6.18)$$

Константи рівняння Ленгмюра мають певний фізичний смисл. A_∞ (*граничне значення адсорбції*) — кількість адсорбтиву, адсорбованого одиницею маси (або одиницею площі) адсорбенту, що відповідає повному заповненню всіх активних центрів. Величину A_∞ ще називають *ємністю адсорбційного моношару*, тому що вона дорівнює числу адсорбційних центрів, які припадають на одиницю площі поверхні або на одиницю маси адсорбенту (згідно з моделлю адсорбції за Ленгмюром). Фізичний смисл константи K стає зрозумілим, якщо розв'язати рівняння (6.17) відносно K : $K = \frac{1}{c} \cdot \frac{A}{A_\infty - A}$. Звідки $K = \frac{1}{c}$, якщо $\frac{A}{A_\infty - A} = 1$. Отже, K дорівнює величині, оберненій до концентрації (або тиску), при якій адсорбція дорівнює половині граничного значення: $A = \frac{A_\infty}{2}$.

Рівняння Ленгмюра добре описує ізотерму адсорбції, даючи при малих і великих значеннях p (або c) приблизно лінійні ділянки на графіку (рис. 6.5), чого не дає рівняння Фрейндліха. Дійсно, при дуже малих тисках можна знехтувати членом Kp у знаменнику рівняння (6.18). Якщо $Kp \ll 1$, то $A = A_\infty \cdot Kp = K'p$ (або $A = K'c$), тобто кількість адсорбованої речовини прямо пропорційна рівноважному тиску, що і спостерігається на практиці. При великих значеннях $p(c)$ у знаменнику рівняння Ленгмюра можна знехтувати одиницею порівняно з Kp ($Kp \gg 1$) і тоді маємо: $A = A_\infty$, тобто кількість адсорбованої речовини не залежить від рівноважного тиску. Це відповідає прямолінійній ділянці ізотерми, яка йде

паралельно осі тиску (концентрації) (рис. 6.5), що також узгоджується з експериментом. В області середніх концентрацій (тисків) застосовують рівняння (6.18).

Для знаходження констант A_∞ і K використовують лінійну форму рівняння Ленгмюра:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty \cdot K} \cdot \frac{1}{c}. \quad (6.19)$$

Зображуючи експериментальні дані графічно у вигляді залежності $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{c}\right)$, легко знайти значення K і A_∞ (рис. 6.6). За цими даними вперше були визначені реальні розміри органічної молекули колоїдно-хімічним методом (див. 6.2.4), що стало суттєвим досягненням теорії Ленгмюра.

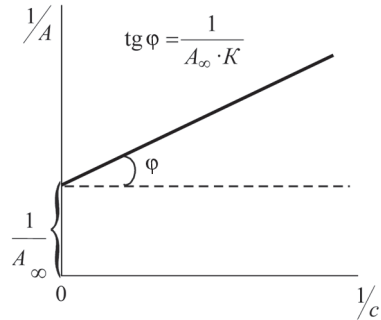


Рис. 6.6. Лінійна форма ізотерми адсорбції Ленгмюра



Користуючись рівнянням Ленгмюра, визначимо граничну ємність A_∞ активного вугілля за експериментальними даними про адсорбцію газоподібного азоту на цьому адсорбенті при 194,4 К:

$p \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	1,86	6,12	17,96	33,65	68,89
$A \cdot 10^3, \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$	5,06	14,27	23,61	32,56	40,83

Розраховуємо значення $1/p$ та $1/A$:

$1/p \cdot 10^5$	53,8	16,3	5,57	2,97	1,43
$1/A \cdot 10^{-1}$	19,8	7,01	4,24	3,07	2,45

Скориставшись методом найменших квадратів, одержуємо:

$$\frac{1}{A_\infty} = 20,57; \quad A_\infty = 4,86 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Розраховані за формулою Ленгмюра величини адсорбції не завжди збігаються зі значеннями, отриманими експериментальним шляхом, що не дозволяє застосовувати рівняння (6.17) до всіх випадків адсорбції. Як було зазначено вище, теорія Ленгмюра справедлива за умови утворення мономолекулярного адсорбційного шару. Ця вимога виконується досить строго для оборотної хемосорбції, фізичної адсорбції газів при невеликих тисках і температурах,

6. Поверхневі явища

вищих за критичну (при відсутності конденсації на поверхні адсорбенту), а також при адсорбції з розчинів.

Однак необхідно підкреслити, що теорія Ленгмюра не втратила свого практичного значення і в наш час. Вона застосовується для інженерних розрахунків у складних технологічних процесах, де адсорбція супроводжується конвекцією, дифузією тощо. Так, визначивши за даними експерименту граничну адсорбцію A_∞ і знаючи площу s_0 поперечного перерізу адсорбованої молекули, можна дати оцінку питомої поверхні адсорбенту, каталізатора тощо:

$$s_{\text{пит}} = A_\infty N_A s_0. \quad (6.20)$$



Визначимо питому поверхню вугілля ($\text{у м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), якщо 1 г його адсорбує при насиченні 0,001 моль CH_3COOH . Густина безводної ацетатної кислоти дорівнює $1,0553 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Припустимо, що молекула ацетатної кислоти має форму куба і при насиченні молекули CH_3COOH утворюють на поверхні адсорбенту мономолекулярний шар. Розрахуємо площу поверхні, яку займає одна молекула, якщо відомі молекулярна маса ацетатної кислоти та її густина:

$$\text{об'єм 1 моля кислоти} \quad V = \frac{60}{1,0553} = 56,87 \text{ см}^3;$$

$$\text{об'єм однієї молекули} \quad V_0 = \frac{56,87}{6,02 \cdot 10^{23}} = 9,448 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Площа поверхні, яку займає одна молекула:

$$s_0 = \left(\sqrt[3]{9,448 \cdot 10^{-23}} \right)^2 = 2,074 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2.$$

Питома поверхня вугілля:

$$s_{\text{пит}} = 0,001 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2,074 \cdot 10^{-15} = 1,248 \cdot 10^6 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1} = 124,8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}.$$

Теорія полімолекулярної адсорбції БЕТ. Багато експериментальних даних свідчать про те, що утворення мономолекулярного шару не компенсує повністю надлишкову поверхневу енергію. Зв'язування адсорбтиву адсорбентом може тривати і далі, що призводить до появи другого, третього й наступних адсорбційних шарів. Зокрема, таке явище спостерігається, коли гази та пара адсорбуються при температурах, нижчих за критичну. Для подібних випадків експериментальна ізотерма адсорбції має вигляд, представлений на рис. 6.7.

На відміну від ізотерми Ленгмюра, ця крива, починаючи від точки *B* (точки перегину *S*-ізотерми), круто піднімається вгору. Такий вигляд ізотерми свідчить про те, що після утворення

мономолекулярного адсорбційного шару адсорбція продовжується. П. Еммет припустив, що другий адсорбційний шар починає заповнюватися саме від точки *B*. С. Брунауер проаналізував реальні ізотерми адсорбції на 30 різних адсорбентах і запропонував їх класифікацію на п'ять основних типів (рис. 6.8). Ізотерма типу I характерна для випадку мономолекулярної адсорбції. Ізотерми типу II–V зазвичай зв'язують з утворенням декількох адсорбційних шарів. Розходження між ізотермами II, III і IV, V полягає у тому, що в перших випадках (II, III) адсорбція збільшується нескінченно при наближенні до тиску насиченої пари p_0 (характерно для непористих адсорбентів), а в інших випадках (IV, V) спостерігається границя адсорбції при досягненні тиску насиченої пари p_0 (для пористих твердих тіл).

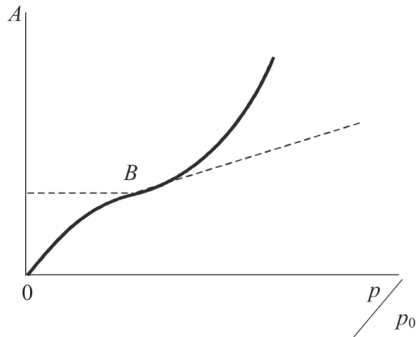


Рис. 6.7. S-подібна ізотерма полімолекулярної адсорбції (при температурі нижче критичної)

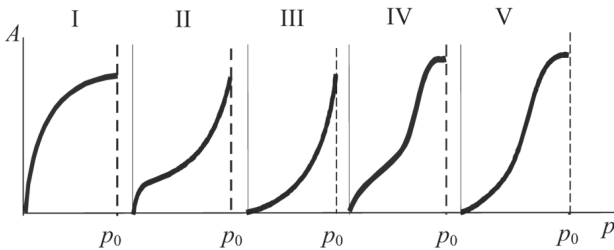
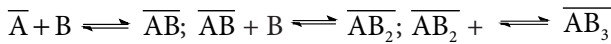


Рис. 6.8. Основні типи ізотерм адсорбції газів та пари

Ці ізотерми описуються теорією полімолекулярної адсорбції БЕТ, названою за початковими літерами прізвищ її авторів (Брунауер, Еммет, Теллер). Вона являє собою спробу дати уніфіковану теорію фізичної адсорбції. Авторами була збережена модель Ленгмюра, відповідно до якої на поверхні адсорбенту рівномірно розподілені активні центри, здатні утримувати молекули адсорбтиву. Поверхню вважали однорідною і припускали, що адсорбовані молекули не взаємодіють в межах одного шару (по горизонталі). Додатковим припущенням було уявлення про утворення полімолекулярних шарів. Кожна молекула першого шару може бути

6. Поверхневі явища

адсорбційним центром для молекул, які утворюють другий шар, і т. д. Тоді процес адсорбції можна зобразити у вигляді послідовних квазіхімічних реакцій:



і т. д. У результаті утворюється адсорбційний шар, схема якого наведена на рис. 6.9.

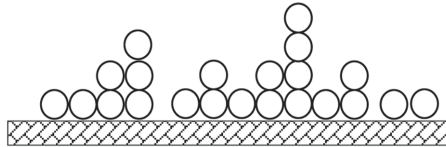


Рис. 6.9. Модель рівноважного адсорбційного шару

Виходячи із цих положень і враховуючи динамічний характер адсорбції (так само, як і Ленгмюр, Брунауер, Еммет і Теллер вивели рівняння ізотерми полімолекулярної адсорбції $A = f(p)$):

$$A = \frac{A_{\infty} C p/p_0}{(1 - p/p_0) [1 + (C - 1) p/p_0]}. \quad (6.21)$$

При обробці експериментальних даних рівняння БЕТ зазвичай застосовують у вигляді:

$$\frac{p/p_0}{A(1 - p/p_0)} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{C - 1}{A_{\infty} C} \cdot \frac{p}{p_0}, \quad (6.22)$$

де A_{∞} — адсорбційна ємність насиченого моношару, що визначається площею молекули газу, яку вона займає в насиченому моношарі; C — константа, яка залежить від енергії взаємодії молекул в адсорбційному шарі; p_0 — тиск насиченої пари.

Рівняння (6.22) є рівнянням прямої лінії, якщо функцію вважати величиною, що міститься у лівій частині, а аргументом — p/p_0 (рис. 6.10). Воно дозволяє графічно визначити обидва параметри A_{∞} і C . Пряма лінія відтинає на осі ординат відрізок, що дорівнює $\frac{1}{A_{\infty} \cdot C}$, а тангенс кута її нахилу до осі абсцис дорівнює $\frac{C - 1}{A_{\infty} C}$.

Складають систему двох рівнянь з двома невідомими, розв'язавши яку, знаходять A_{∞} і C .

Наскільки добре лінійна форма рівняння БЕТ застосовна до експериментальних даних, видно з рис. 6.10, на якому наведено результати вивчення адсорбції азоту на різних адсорбентах при 90,1 К.

За допомогою рівняння (6.22) можна розрахувати питому поверхню $s_{\text{пит}}$ адсорбентів, порошоків і каталізаторів. Для цього вивчають адсорбцію певних інертних газів (N_2 , Ar , Kr) при низьких температурах на досліджуваному адсорбенті та визначають A_{∞} . Знаючи A_{∞} , розраховують питому поверхню $s_{\text{пит}}$ за формулою (6.20). Як стандартну для обчислення $s_{\text{пит}}$ прийнято методіку побудови низькотемпературної (при 77 K) ізотерми адсорбції азоту на досліджуваному адсорбенті. Величину s_0 визначають незалежними методами. Для молекули азоту її приймають як $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Досліди з визначення питомої поверхні силікагелю при низькотемпературній адсорбції різних газів дали близькі результати (табл. 6.4):

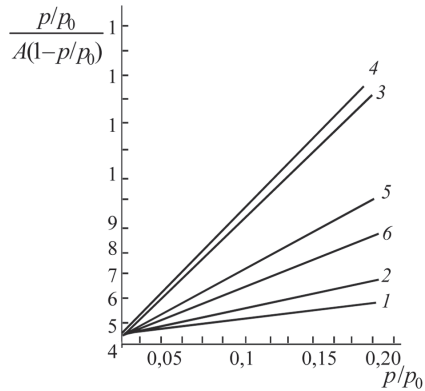


Рис. 6.10. Ізотерми адсорбції азоту на різних адсорбентах:
1 — Fe-каталізатор;
2 — Fe, Al_2O_3 -каталізатор;
3 — Cu-каталізатор;
4 — Cr_2O_3 -гель; 5 — силікагель

Таблиця 6.4

**Питома поверхня силікагелю
при низькотемпературній адсорбції різних газів**

Газ	Температура t °C	$s_{\text{пит}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
H_2	-195,8	560
N_2	-183	534
Ar	-183	464
O_2	-183	477
CO	-183	550
CO_2	-78	455

Наведені дані узгоджуються з результатами визначення $s_{\text{пит}}$ іншими методами, що підтверджує вірність тлумачення форми ізотерми теорією БЕТ. За допомогою рівняння (6.20) можна розрахувати також і s_0 . Тоді $s_{\text{пит}}$ даного адсорбенту визначається за стандартною речовиною. Потім будують експериментальну ізотерму

адсорбції пари досліджуваного адсорбтиву, знаходять значення ємності моношару A_∞ і обчислюють:

$$s_0 = \frac{s_{\text{питт}}}{A_\infty \cdot N_A}$$

Незважаючи на деякі недоліки, теорія БЕТ нині є кращою, найбільш простою і корисною для практичного застосування теорією фізичної адсорбції.

Потенціальні теорії адсорбції. А. Ейкен і М. Поляні в 1914–1916 рр. розробили теорію полімолекулярної адсорбції, в основу якої була покладена оригінальна модель нелокалізованої адсорбції. Вони виходили з того, що на поверхні адсорбенту немає активних центрів, а біля цієї поверхні з боку газової фази утвориться неперервне силове поле. Адсорбційні сили діють на порівняно великих відстанях і біля поверхні виникає *адсорбційний об'єм*, який заповнюється молекулами адсорбтиву (рис. 6.11). Гази на поверхні твер-

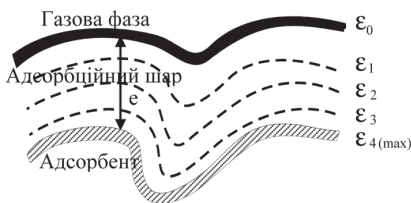


Рис. 6.11. Схема адсорбційного об'єму

дих тіл адсорбуються в результаті дії тільки дисперсійних сил, які адитивні та не залежать від температури. Для характеристики адсорбційних сил М. Поляні увів поняття про адсорбційний потенціал ϵ . Його величина дорівнює роботі, яка виконується проти адсорбційних сил, тоб-

то роботі ізотермічного оборотного переносу 1 моля пари (адсорбтиву) з даної точки адсорбційного поля, де тиск дорівнює p_0 , на нескінченність (простір поза адсорбційним об'ємом — газова фаза, в якій рівноважний тиск пари адсорбтиву дорівнює p):

$$\epsilon = RT \ln \frac{p_0}{p}, \quad (6.23)$$

де p_0 — тиск насиченої пари над рідиною.

Цьому значенню адсорбційного потенціалу відповідає величина адсорбції A , що дорівнює добутку об'єму адсорбційної плівки V на густину адсорбтиву в конденсованому стані ρ :

$$A = V\rho, \quad (6.24)$$

звідки знаходять V .

На основі експериментальних даних будують характеристичну криву $\epsilon = f(V)$ (рис. 6.12) для досліджуваної системи адсорбент–адсорбтив.

М. Полянї не одержав рівняння ізотерми адсорбції, але він вирішив дуже важливу практичну задачу: знаходження ізотерми адсорбції $V = f(p)$ при будь-якій температурі, якщо відомий вид цієї ізотерми при будь-якій одній температурі. Ця теорія і в наш час застосовується на практиці для описання адсорбції на пористих адсорбентах з енергетичною неоднорідністю, зокрема, на активному вугіллі.

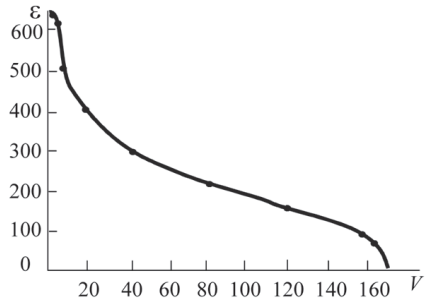


Рис. 6.12. Характеристична крива для карбон (IV) оксиду на вугіллі

У подальших роботах М.М. Дубініна та його учнів була сформульована *теорія об'ємного заповнення мікропор*, в якій одержала розвиток і доповнення модель нелокалізованої адсорбції Полянї. М.М. Дубінін вивів рівняння ізотерми адсорбції, що стало певним досягненням і знайшло застосування в адсорбційній техніці.

Капілярна конденсація

Адсорбція пари пористими твердими тілами може супроводжуватися *капілярною конденсацією* — конденсацією адсорбтиву в тонких порах при тисках, менших ніж тиск насиченої пари. Капілярна конденсація може відбуватися лише за певних умов:

- сорбент має бути пористим;
- температура має бути нижчою за критичну для даної пари (інакше не буде конденсації);
- рідина повинна змочувати стінки капіляра (інакше не буде утворюватися ввігнутий меніск).

Утворення ввігнутих менісків слід уявляти як результат злиття рідких шарів, що утворилися на стінках капілярів внаслідок адсорбції пари.

Конденсація пари відбувається тим легше, чим меншим є тиск насиченої пари. У капілярі зі ввігнутим меніском конденсація пари починається при тисках, менших за тиск насиченої пари ($p < p_0$ або $p/p_0 < 1$). Причому зменшення тиску насиченої пари має практичне значення лише для тонких капілярів ($r < 10^{-7}$ м).

Необхідно підкреслити, що капілярна конденсація не є результатом дії адсорбційних сил, а проходить під дією сил притягання молекул пари до поверхні меніска рідини в дрібних порах. Доказом

відмінності капілярної конденсації від полімолекулярної адсорбції є і той факт, що полімолекулярна адсорбція може відбуватися на плоских поверхнях, тоді як капілярна конденсація за таких умов неможлива.

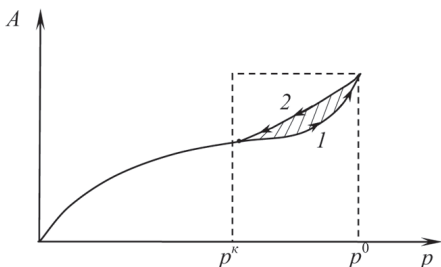


Рис. 6.13. Ізотерма адсорбції, ускладнена капілярною конденсацією (1 і 2 – криві адсорбції (конденсації пари) і десорбції (випарування рідини) відповідно; p^k – тиск, при якому починається капілярна конденсація

Ізотерма адсорбції, ускладнена капілярною конденсацією, належить до одного із типів II–V за класифікацією Брунауера (рис. 6.8). Але при адсорбції, що супроводжується капілярною конденсацією, часто спостерігається явище сорбційного гістерезису (рис. 6.13), при якому ізотерми адсорбції та десорбції не співпадають (десорбція відбувається при менших тисках у порівнянні з адсорбцією).

Однією з причин гістерезису може бути відмінність форми та кривини меніска адсорбату в порах при адсорбції та десорбції.

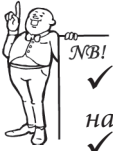
Ізотерми капілярної конденсації $A = f(p/p_0)$ широко використовують для дослідження пористої структури сорбентів і каталізаторів. За ними визначають загальний об'єм рідини, що заповнила капіляри пористого сорбенту:

$$V = \frac{A}{\rho},$$

де ρ — густина рідини.

Потім знаходять радіус капілярів r у сорбенті та будують структурну криву адсорбенту $V = f(r)$, яка є кривою розподілу об'єму пор за радіусами. За допомогою цієї кривої визначають найбільш ймовірний радіус капілярів сорбенту (r).

Явище капілярної конденсації застосовується в хімічній і фармацевтичній технології для *рекуперації* — повернення у виробничий цикл летких розчинників (етанолу, ацетону, бензену, дихлоретану та ін.). Ця операція дуже важлива, як з погляду економії реактивів, так і для охорони навколишнього середовища від викидів отруйних речовин.



- ✓ Рівняння Фрейндліха застосовують для оцінки адсорбції на твердих поверхнях в області середніх концентрацій.
- ✓ Рівняння Ленгмюра описує ізотерму мономолекулярної адсорбції в широкій області концентрацій, даючи лінійні ділянки при малих і великих значеннях концентрацій (тиску).
- ✓ Гранична адсорбція відповідає повному заповненню адсорбтивом усіх активних центрів.
- ✓ Константа K у рівнянні Ленгмюра дорівнює величині, оберненій до концентрації, при якій адсорбція досягає половини граничного значення.
- ✓ За допомогою рівняння ізотерми полімолекулярної адсорбції визначають питому поверхню адсорбентів, порошків і каталізаторів.
- ✓ Капілярна конденсація — це конденсація адсорбтиву в тонких порах при тисках, менших ніж тиск насиченої пари.
- ✓ Ізотерми капілярної конденсації використовують для визначення радіусів сорбентів.

6.2.3. АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ РОЗЧИН–ГАЗ

Як зазначалося вище, причиною адсорбції є здатність розчинених речовин змінювати поверхневий натяг розчинника. Склад поверхневого шару чистої рідини, зокрема розчинника, не відрізняється від складу об'єму рідини. Розчинення речовини, яка має поверхневий натяг σ , відмінний від поверхневого натягу розчинника σ_0 , призводить до зміни складу поверхневого шару. По мірі збільшення концентрації *поверхнево-активної речовини* (ПАР) поверхневий натяг розчинів зменшується (рис. 6.14, а, крива 1), тобто знижується вільна енергія поверхневого шару. Таким чином, молекули ПАР самочинно накопичуються на поверхні поділу фаз у надлишковій порівняно з об'ємом кількості, тобто відбувається додатня адсорбція: $\Gamma > 0$ (рис. 6.14, б).

Щодо межі поділу вода (полярний розчинник) — повітря, *поверхнево-активними речовинами* є органічні речовини, які мають *дифільну будову молекули*, наприклад, жирні кислоти, спирти, кетони, мила та ін. Вони містять у своєму складі неполярну частину — зокрема вуглеводневий радикал і полярну частину, представлену функціональними групами $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{OH}$ і т. д. Вуглеводневі ланцюги гідрофобні, причому чим довший ланцюг, тим сильніше виражені гідрофобні властивості молекули ПАР,

6. Поверхневі явища

тим сильніше виштовхується вона на поверхню і тим більше молекул накопичується в поверхневому шарі. Полярні групи, які мають спорідненість до води (гідрофільні), гідратуються і зумовлюють задовільну розчинність ПАР у воді.

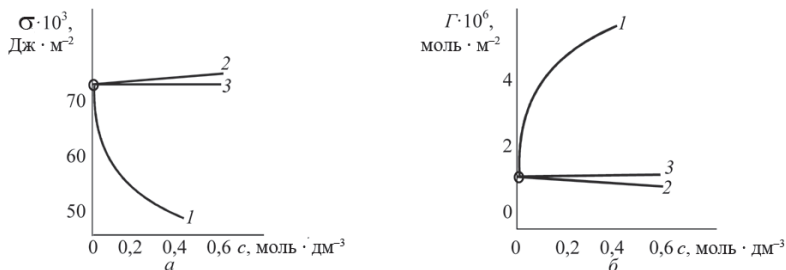


Рис. 6.14. Залежність поверхневого натягу (а) і гіббсівської адсорбції (б) від концентрації розчиненої речовини:

1 — додециламін; 2 — натрій сульфат; 3 — сахароза

Поверхнево-інактивні речовини при розчиненні прагнуть перейти в об'єм розчину, їх концентрація на межі поділу фаз стає меншою, ніж у об'ємі, тому адсорбція буде від'ємною: $\Gamma < 0$ (рис. 6.14, б). Це пояснюється тим, що енергія взаємодії їх молекул з молекулами розчинника вища, ніж енергія взаємодії молекул розчинника між собою. Поверхнево-інактивними речовинами стосовно межі поділу вода–повітря є неорганічні електроліти — кислоти, основи, солі, які добре розчинні у воді та сильно гідратуються. Збільшення поверхневого натягу при цьому невелике (рис. 6.14, а, крива 2) і стає істотним при порівняно високих концентраціях.

Існують також індиферентні речовини (рис. 6.14, а, крива 3),

які не змінюють поверхневого натягу розчинника.

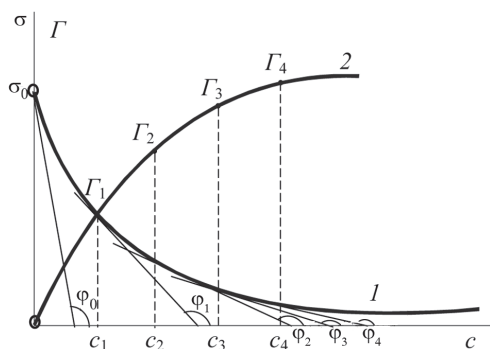


Рис. 6.15. Ізотерми поверхневого натягу (1) і адсорбції (2)

Для розрахунку ізотерми адсорбції $\Gamma = f(c)$ необхідно знати залежність поверхневого натягу від концентрації розчиненої речовини. Схема графічного розрахунку показана на рис. 6.15. У декількох точках кривої $\sigma = f(c)$ (рис. 6.15, крива 1), що відповідають

концентраціям c_1, c_2, c_3, c_4 і т. д., проводять дотичні та визначають тангенси кута нахилу їх до осі абсцис φ , тобто значення похідних $d\sigma/dc$ у даних точках. Підставляючи їх у рівняння Гіббса (6.10), одержують відповідно величини $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ і т. д., за якими будують ізотерму адсорбції $\Gamma = f(c)$ (рис. 6.15, крива 2).

Залежність $\sigma = f(c)$ можна побудувати за експериментальними значеннями поверхневого натягу водних розчинів при різних концентраціях ПАР. Можна також скористатися емпіричним рівнянням Б. Шишковського:

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc) \quad (6.25)$$

або

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bc),$$

де σ_0 і σ — поверхневий натяг розчинника і розчину відповідно; c — концентрація розчину ПАР; a та b — емпіричні сталі. Причому значення a мало залежить від природи ПАР і є єдиним для всього гомологічного ряду, а b називається *питомою капілярною сталою*, вона має певне значення для кожного члена гомологічного ряду.

Рівняння Шишковського використовують для обчислення поверхневого натягу жирних кислот (або інших ПАР) з невеликим числом атомів вуглецю (до C_8).

За допомогою рівняння Шишковського можна перейти від рівняння Гіббса до рівняння Ленгмюра. Якщо продиференціювати рівняння Шишковського за концентрацією:

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{ab}{1+bc}$$

і підставити похідну в рівняння Гіббса (6.10), то одержимо:

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \cdot \frac{bc}{1+bc}. \quad (6.26)$$

Позначивши $\frac{a}{RT}$ через Γ_∞ , а b — через K і враховуючи, що Γ — практично дорівнює A , маємо рівняння Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{Kc}{1+Kc}.$$

Таким чином, був установлений зв'язок між рівнянням Гіббса, виведеним за допомогою законів термодинаміки, і рівнянням Ленгмюра, яке базується на молекулярно-кінетичних положеннях.

6. Поверхневі явища



Залежність поверхневого натягу від концентрації водних розчинів бутанової (масляної) кислоти при 273 К описується рівнянням Шишковського:

$$\sigma = 75,49 \cdot 10^{-3} - 16,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21,5 c).$$

Розрахуємо значення адсорбції бутанової (масляної) кислоти з водного розчину, концентрація якого становить 0,1 моль \cdot л $^{-1}$.

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \cdot \frac{bc}{1+bc}; a = 16,7 \cdot 10^{-3}; b = 21,5;$$

$$\Gamma = \frac{16,7 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 273} \cdot \frac{21,5 \cdot 0,1}{1 + 21,5 \cdot 0,1} = 5,02 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}.$$

У результаті досліджень залежності поверхневого натягу від концентрації водних розчинів органічних речовин Дюкло і Траубе сформулювали *правило*: в будь-якому гомологічному ряду при малих концентраціях подовження вуглеводного ланцюга на групу CH_2 приводить до збільшення поверхневої активності в 3,0 \div 3,5 рази.

Як видно з рис. 6.16, на якому представлені криві $\sigma = f(c)$ для ряду водних розчинів насичених карбонових кислот, їх можна практично повністю сумістити, якщо змінити масштаб осі концентрацій при переході від одного члена гомологічного ряду до другого приблизно в 3,2 разу. Тому для двох гомологів, що відрізняються на групу CH_2 , можна записати:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \left(\frac{\Delta \sigma_{n+1}}{\Delta \sigma_n} \right) = \text{const} \approx 3,0 \div 3,5,$$

враховуючи, що $g = \frac{\sigma_0 - \sigma}{c} = \frac{\Delta \sigma}{c}$ для сильно розведених розчинів.

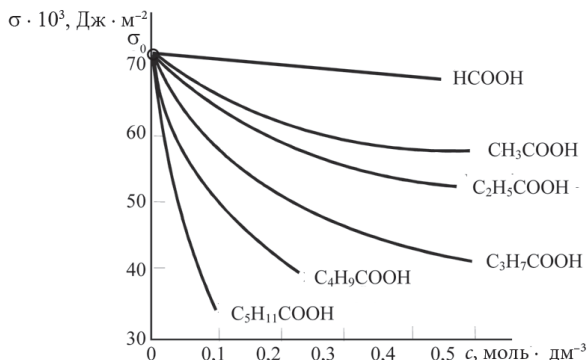


Рис. 6.16. Залежність поверхневого натягу від концентрації водних розчинів насичених карбонових кислот

Поверхневий шар розчину ПАР у воді називають *адсорбційним шаром* або *адсорбційною плівкою*. Вивчення властивостей і будови адсорбційних шарів показало, що вони *мономолекулярні*, тобто складаються з одного ряду молекул, орієнтованих певним чином. Згідно з Ленгмюром та Гаркінсом полярні групи молекул ПАР розташовані на поверхні води, а вуглеводні радикали повернені убік повітря. У ненасиченому шарі, який містить незначну кількість ПАР, вони лежать або нахилені до поверхні рідини (рис. 6.17, а). Вертикальна орієнтація досягається, коли всі місця на поверхні зайняті гідрофільними групами, внаслідок чого утворюється насичений поверхневий мономолекулярний шар (рис. 6.17, б).

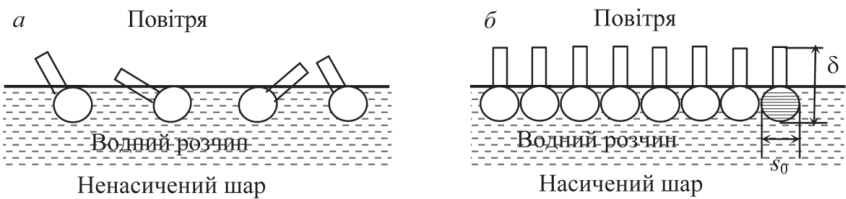


Рис. 6.17. Розташування молекул ПАР в адсорбційному шарі: кружечком позначена полярна група, рисою — неполярна частина молекули ПАР

З ізотерми адсорбції (рис. 6.15, крива 2) видно, що накопичення ПАР на межі розчин–газ прямує до певної границі, тобто величина адсорбції Γ при досить великих концентраціях досягає граничного значення:

$$\lim_{c \rightarrow \infty} \Gamma = \Gamma_{\infty}.$$

Його визначають за експериментальними даними, використовуючи рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра (6.17) (див. 6.2.3).

За значенням Γ_{∞} обчислюють дві важливі молекулярні константи: площу s_0 , яка припадає на окрему молекулу в насиченому поверхневому моношарі, та товщину δ цього шару (рис. 6.17, б).

Оскільки число молекул, які містяться на поверхні моношару

в 1 м^2 , дорівнює $\Gamma_{\infty} \cdot N_A$, де N_A — число Авогадро, то $s_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}$.

В об'ємі поверхневого шару $V = 1 \cdot \delta \text{ м}^3$ маса адсорбованої речовини з молярною масою M становить $\Gamma_{\infty} \cdot M$. З іншого боку, ця маса дорівнює $V\rho = 1\delta\rho$, де ρ — густина адсорбованої речовини. Тоді

$$1\delta\rho = \Gamma_{\infty} M, \text{ звідки } \delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}.$$

Величина s_0 характеризує полярну групу, розташовану на поверхні насиченого шару (рис. 6.17, б). Досліди Ленгмюра з карбоновими кислотами показали, що незалежно від довжини молекули, при наявності в ній від 14 до 34 атомів карбону, площа, яка припадає на одну молекулу в насиченому моношарі (площа поперечного перерізу), дорівнює $20,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$; розрахована за рентгенографічними даними, ця величина становить $19 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Відсутність залежності площі поперечного перерізу від довжини ланцюга молекули карбонової кислоти $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ вказує на те, що молекули дійсно орієнтуються вертикально до поверхні.

Разом із тим встановлено, що молекули, які мають декілька симетрично розташованих полярних груп (наприклад, дикарбонові кислоти та їх естери) в адсорбційних шарах аж до їх насичення орієнтовані горизонтально, а площа, зайнята молекулою, зростає зі збільшенням довжини ланцюга.

Нижче наведені величини s_0 для деяких гомологічних рядів і окремих сполук.

Таблиця 6.5

Площі молекул для деяких гомологічних рядів і окремих сполук

Гомологічний ряд, сполука	Полярна група	$s_0 \cdot 10^{-20}, \text{ м}^2$
Карбонові кислоти	-COOH	20,5
Аміди	-CONH ₂	20,5
Нітрили	-C≡N	27,7
Спирти	-OH	21,6
Холестерол		40,8
Хлорофіл		80–100
Гемін		70,0

Щодо товщини насиченого адсорбційного шару, то вона відповідає довжині вертикально орієнтованих у ньому молекул, які утворюють мономолекулярний шар (рис. 6.17, б). Очевидно, що δ повинна збільшуватися з подовженням ланцюга в гомологічному ряду. Досліди показали, що δ зростає на $(1,3 \div 1,5) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ при подовженні ланцюга на групу CH_2 .



Розрахуємо граничну адсорбцію Γ_∞ , площу s_0 , яку займає молекула насиченої жирної кислоти $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ на поверхні поділу водний розчин–повітря при 353 К, і товщину адсорбційного шару δ , якщо константи рівняння Шишковського дорівнюють: $a = 17,7 \cdot 10^{-3}$ і $b = 19,72$.

$$\Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT}; \quad \Gamma_{\infty} = \frac{17,7 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 353} = 6,03 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}$$

$$\text{Знаючи } \Gamma_{\infty}, \text{ розрахуємо } s_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}$$

$$s_0 = \frac{1}{6,03 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул} \cdot \text{моль}^{-1}} = 27,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$$

$$\text{Товщина адсорбційного моношару дорівнює: } \delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho};$$

$$\delta = \frac{6,03 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot 102,08 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}}{0,932 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}} = 6,60 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Дослідженню властивостей мономолекулярних шарів, які утворюються на поверхні води або водних розчинів важкорозчинними або нерозчинними речовинами, присвячено багато робіт (Ленгмюр, Гаркінс, Адам, Марселен, Ребіндер, Ізмайлова та ін.). Великий інтерес викликають мономолекулярні шари білків і ферментів, одержані на водних розчинах. Білки в моношарах часто зберігають свої ферментативні властивості та здатність до імунних реакцій і зв'язування антитіл, що було встановлено за збільшенням товщини моношарів (Ленгмюр, Гаркінс та ін.). Шляхом моделювання плівок, ідентичних тим, які мають велике значення для життєдіяльності клітин, була вивчена взаємодія поверхнево-активних речовин з білками, аденозинтрифосфорування кислоти з міозином у моношарі та ін.



- ✓ Для межі поділу вода–повітря поверхнево-активними є органічні речовини з дифільною будовою молекул.
- ✓ Значення поверхневої активності можна визначити за ізо-термою поверхневого натягу $\sigma = f(c)$.
- ✓ За допомогою рівняння Шишковського можна перейти від рівняння Гіббса до рівняння Ленгмюра.
- ✓ Подовження вуглеводневого ланцюга на групу CH_2 приводить до збільшення поверхневої активності в $3 \div 3,5$ рази (правило Дюкло–Траубе).
- ✓ Молекулярні константи (площу молекули та товщину адсорбційного шару) обчислюють за значенням граничної адсорбції.

6.2.4. АДСОРБЦІЯ НА МЕЖІ ТВЕРДЕ ТІЛО–РОЗЧИН

При вивченні адсорбції з розчинів на твердих адсорбентах розрізняють *молекулярну адсорбцію* (адсорбцію неелектролітів і слабких електролітів) та *адсорбцію електролітів*.

Молекулярна адсорбція з розчинів

При молекулярній адсорбції система має як мінімум три компоненти: адсорбент і дві речовини, які утворюють розчин. Яка з речовин буде переважно адсорбуватися, залежить від інтенсивності взаємодії адсорбент–кожний з компонентів розчину, а також взаємодії цих компонентів між собою. Можливі три випадки. Якщо розчинена речовина адсорбується сильніше за розчинник, то відбувається *додатня адсорбція*. Якщо навпаки, розчинник адсорбується твердим тілом сильніше за розчинену речовину, говорять про *від'ємну адсорбцію* речовини. Вона відбувається в концентрованих розчинах, де концентрація розчиненої речовини стає сумірною з концентрацією розчинника. Нарешті, адсорбція може бути відсутньою, тобто концентрації розчиненої речовини на межі поділу фаз і в об'ємі розчину будуть однаковими.

Експериментальне вивчення адсорбції здебільшого проводять, поміщуючи у рівні за об'ємом розчини з різною концентрацією речовини певні рівні кількості твердого адсорбенту, і після встановлення адсорбційної рівноваги при даній температурі визначають рівноважну концентрацію c . Знаючи початкову концентрацію розчину c_0 , об'єм розчину V і масу адсорбенту m , розраховують кількість адсорбованої речовини:

$$\frac{x}{m} \approx \Gamma \approx A = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m}. \quad (6.27)$$

Якщо відома питома поверхня адсорбенту, то величину адсорбції відносять до одиниці площі поверхні. За отриманим значенням A і c будують ізотерми адсорбції $A = f(c)$.

Для розведених розчинів недисоційованих та малодисоційованих речовин ізотерма адсорбції має вигляд такий самий, як і для газів й може бути описана рівнянням Фрейндліха (6.13) (рис. 6.18).

У багатьох випадках експериментальні дані краще описуються рівнянням Ленгмюра (6.17).

Адсорбцію можна розрахувати за допомогою термодинамічного рівняння Гіббса $\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$. Але, як уже відзначалося, немає

надійних експериментальних методів вимірювання питомої поверхневої енергії σ на межі тверде тіло–рідина, отже, аналіз має тільки якісний характер. З рівняння Гіббса випливає, що чим більша здатність речовини знижувати σ на досліджуваній межі поділу фаз, тобто, чим більша її поверхнева активність, тим краще вона має адсорбуватися.

Цікаво, що деякі речовини можуть поводитися як поверхнево-активні на одній межі поділу, і як поверхнево-неактивні — на іншій. Так, сахароза адсорбується вугіллям, але є індиферентною речовиною на межі її водного розчину з повітрям (рис. 6.14).

Розглянемо, як впливає на адсорбцію природа адсорбенту, розчиненої речовини та розчинника. Згідно з *правилом урівнювання полярностей*, яке сформулював П.О. Ребіндер:

речовина С буде адсорбуватися на поверхні поділу фаз А і В, якщо орієнтація її молекул буде сприяти зниженню надлишку вільної поверхневої енергії.

Якщо охарактеризувати полярність усіх учасників процесу адсорбції за допомогою діелектричної проникності ϵ , то речовина С буде адсорбуватися на межі поділу фаз за умови

$$\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B \text{ або } \epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B.$$

Із правила П.О. Ребіндера, беручи до уваги орієнтацію дифільних молекул на межі поділу рідина–газ (повітря) і рідина–рідина, можна зробити такий висновок: своєю полярною частиною молекули ПАР мають бути обернені до поверхні твердого адсорбенту, якщо вона гідрофільна, вуглеводною ж частиною — у бік неполярного розчинника. Очевидно, що для адсорбентів з гідрофобною поверхнею орієнтація ПАР має бути зворотною, тобто полярною частиною — у бік розчинника (води), а вуглеводною — у бік адсорбенту (рис. 6.19).

Можна передбачити, що поверхнево-активна речовина повинна адсорбуватися на поверхні поділу тверде тіло–рідина тим краще, чим більше між ними різниця полярностей, або чим більший орієнтуючий вплив на молекули речовини, яка адсорбується.

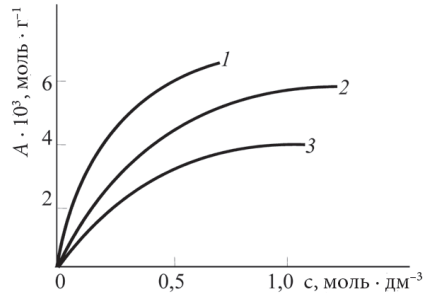


Рис. 6.18. Ізотерми адсорбції на вугіллі з водних розчинів: 1 — фенол; 2 — бурштинова кислота; 3 — бензойна кислота

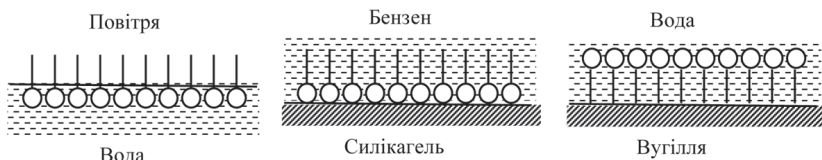


Рис. 6.19. Орієнтація дифільних молекул на межі поділу фаз різної природи

Таким чином, стає зрозумілим, чому для адсорбції ПАР із *неполярних* або *малополярних розчинників* (бензен, толуол, вуглеводні) необхідно застосовувати *гідрофільні* речовини (силікагель, глини). Навпаки, на *гідрофобних поверхнях* (вугілля, графіт, тальк) повинні краще адсорбуватися ПАР із *водних* розчинів. Цим пояснюється широке практичне застосування вугілля як адсорбенту з водних розчинів (очищення антибіотиків, стічних вод та ін.), а для адсорбції з неполярних (неводних) середовищ (очищення масел, фракцій нафти) — силікагелю, глин.

Адсорбція електролітів

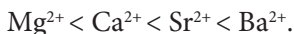
Закономірності адсорбції сильних електролітів мають деякі особливості.

Адсорбція електролітів рідко має молекулярний характер (*еквівалентна адсорбція* катіонів та аніонів), як правило, вона *вибіркова*. Іони (катіони або аніони), вибірково адсорбовані твердою поверхнею, надають їй певного електричного заряду. Внаслідок електростатичного притягання, іони протилежного знаку утворюють другий електричний шар. Будова *подвійного електричного шару (ПЕШ)* більш детально буде розглянута далі (див. розд. 7).

Адсорбція іонів залежить від їх заряду, розмірів і здатності до сольватації (гідратації). Чим вища валентність іона, тим краще він адсорбується. Адсорбція іонів однакової валентності буде тим більшою, чим більше його радіус (звідси більша поляризація та менша гідратація). Адсорбційна здатність зростає в ряду іонів, утворених елементами I групи періодичної системи:



Для двовалентних катіонів:



Адсорбційна здатність одновалентних аніонів збільшується в ряді:



Такі ряди називаються *ліотропними*, або *рядами Гофмейстера*.

Важливу роль для колоїдної хімії, зокрема для встановлення будови міцели гідрофобного золю (див. розд. 7), відіграли дослідження адсорбції іонів на поверхні кристала, до складу якого входять іони тієї ж природи. У цьому випадку адсорбцію розглядають як добудову кристалічної ґратки адсорбованим іоном.

Ф. Панет і К. Фаянс сформулювали *правило*, відповідно до якого кристали добудовуються лише тими іонами або атомами, які входять до їх складу. Наприклад, на поверхні кристалів AgCl , внесених у розчин AgNO_3 , будуть адсорбуватися Ag^+ іони. Добудовувати кристалічну ґратку здатні не тільки ті іони, що входять до складу ґратки, але й ізоморфні з ними, а також атомні групи, близькі до атомних груп, які містяться на поверхні.

Якщо в контакт із адсорбентом, на поверхні якого вже адсорбовані іони електроліту, привести інший електроліт, то, як правило, відбувається обмін іонами між поверхнею адсорбенту та розчином (або *іонообмінна адсорбція*). До обміну здатні також іони, які утворюються з самого адсорбенту в результаті дисоціації його молекул. Такі тверді речовини, здатні до іонного обміну, називають *іонообмінниками* або *іонітами*. Іоніти мають структуру у формі каркасу (матриці), «зшитого» ковалентними зв'язками. Матриця має додатній або від'ємний заряд, що компенсується протилежно зарядженими рухомими іонами — *протиіонами* (рис. 6.20). Вони й можуть замінитися на інші іони з зарядом того ж знаку. Каркас відіграє роль полііона й зумовлює нерозчинність іоніту в розчинниках. Систему «зафіксовані іони-рухомі протиіони» прийнято називати *обмінним комплексом*.

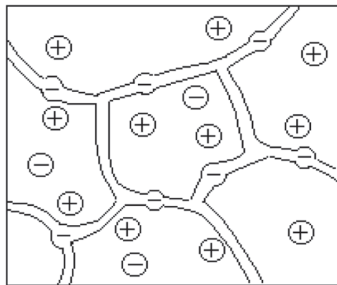


Рис. 6.20. Модель матриці катіоніту

Іоніти класифікують за різними ознаками:

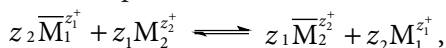
- а) *за походженням* — на природні та синтетичні;
- б) *за складом* — на неорганічні та органічні;
- в) *за знаком заряду іонів, що обмінюються*, — на катіоніти, аніоніти та амфоліти. Останні залежно від умов здатні до обміну як катіонів, так і аніонів.

До основних властивостей іонітів, що визначають їх якість як сорбентів, належать ємність, кислотно-основні властивості,

селективність, набухання (див. розд. 8), хімічна стійкість та механічна міцність.

Розглянемо деякі кількісні закономірності обміну іонів.

Іоніт поглинає певну кількість іонів і в цей же час виділяє в розчин *еквівалентну кількість* інших іонів того ж знаку, витиснутих з поверхні. У системі через деякий час встановлюється рівновага між концентраціями іонів у іоніті і в розчині, яку називають *іонообмінною* рівновагою. Процес іонного обміну можна відобразити схематично таким рівнянням:



де z_1 і z_2 — заряди іонів, що обмінюються.

Константа рівноваги (*константа іонного обміну*) цієї реакції дорівнює:

$$K_a = \frac{\overline{a}_2^{-z_1} \cdot a_1^{z_2}}{a_1^{-z_2} \cdot \overline{a}_2^{z_1}}, \quad (6.28)$$

де \overline{a} і a — активності іонів у іоніті та розчині.

Б.П. Нікольським було виведено термодинамічне рівняння, що описує обмін двох іонів, незалежно від механізму явища (хімічного, адсорбційного або змішаного). Він показав, що кількість кожного з двох іонів у поглиненому стані є функцією відношення активностей обох іонів у рівноважному розчині в степенях, обернених до валентностей, незалежно від механізму процесу обміну:

$$\frac{n_1^{1/z_1}}{n_2^{1/z_2}} = K_a \cdot \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}, \quad (6.29)$$

де n_1 і n_2 — кількості іонів, що поглинені 1 кг іоніту.

Найбільше практичне значення має випадок обміну іонів рівної валентності $z_1 = z_2$, тоді:

$$\frac{n_1}{n_2} = K_a \cdot \frac{a_1}{a_2} = K_a \cdot \frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{c_1}{c_2}. \quad (6.30)$$

Для іонів рівної валентності, особливо для одновалентних іонів, відношення коефіцієнтів активності y_1/y_2 мало змінюються з концентрацією. Звідси у рівнянні:

$$\frac{n_1}{n_2} = K' \cdot \frac{c_1}{c_2}, \quad (6.31)$$

в якому $K' = K_a \cdot \frac{y_1}{y_2}$, величина K' має бути близькою до сталої.

Рівняння Нікольського (6.29) або (6.31), яке називають рівнянням

ізотерми обмінної адсорбції, має експериментальне підтвердження.



- ✓ Іонообмінна адсорбція — процес обміну іонами між поверхнею адсорбенту та розчином.
- ✓ Сорбенти, які здатні до обміну іонів, називають іонітами.
- ✓ Якість іонітів визначається їх ємністю, селективністю, хімічною стійкістю, механічною міцністю, здатністю до набухання.
- ✓ Поверхнево-активні речовини адсорбуються на поверхні поділу тверде тіло–рідина тим краще, чим більша різниця полярностей між ними.
- ✓ Для адсорбції з водних розчинів використовують гідрофобні адсорбенти, а для адсорбції з неполярних розчинників — гідрофільні адсорбенти.
- ✓ Чим вищий заряд іона, тим краще він адсорбується.
- ✓ У випадку однакового заряду краще адсорбується іон з більшим радіусом.
- ✓ На кристалі адсорбуються іони, що входять до його складу, або ізоморфні іони.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Яке поверхнєве явище називається адсорбцією?
2. Наведіть фундаментальне рівняння адсорбції Гіббса.
3. Дайте визначення поверхневої активності.
4. Які речовини називають поверхнево-активними? Наведіть приклади.
5. Яким рівнянням описується залежність поверхневого натягу розчинів ПАР від концентрації?
6. Сформулюйте правило Дюкло–Траубе. Наведіть приклади.
7. Наведіть рівняння адсорбції Фрейндліха. Поясніть, за яких умов воно застосовне. Як визначити константи рівняння Фрейндліха?
8. Поясніть, який зв'язок існує між рівняннями Фрейндліха та Нернста–Шилова–Лепінь. Як перейти від рівняння Фрейндліха до рівняння Нернста–Шилова–Лепінь?
9. У чому полягає сутність теорії мономолекулярної адсорбції Ленгмюра? Наведіть виведення рівняння ізотерми адсорбції.

10. Поясніть фізичний смисл констант рівняння Ленгмюра. Як визначити константи рівняння Ленгмюра?

11. Як розрахувати геометричні характеристики молекули ПАР?

12. Якою буде орієнтація молекул *n*-бутанолу на межі поділу водний розчин–активне вугілля?

13. Теорія полімолекулярної адсорбції BET. Як визначити константи рівняння BET? Поясніть практичне значення цього рівняння.

14. Чим відрізняється теорія BET від теорії Ленгмюра?

15. Сформулюйте основні положення теорії Поляні.

16. Яке явище називається капілярною конденсацією?

6.3. ДЕЯКІ АСПЕКТИ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

Змочування має велике значення для проведення багатьох важливих технологічних процесів у фармації, медицині, друкарській справі, текстильній промисловості, при добуванні нафти та ін. На явищі вибіркового змочування базується збагачення руд — *флотація*. В його основі лежить використання різниці в змочуванні частинок, що розділяються водою.

Практичне застосування мономолекулярних плівок зв'язане з їх специфічними властивостями: механічною міцністю, підвищеною в'язкістю та ін. В останні роки в Марбурзькому університеті (Німеччина) була розроблена техніка оптичних досліджень, побудована на застосуванні моно- та полімолекулярних плівок з жирних кислот і різних барвників.

П.О. Ребіндер показав, що внаслідок нанесення адсорбційних шарів на поверхню твердих тіл знижується їх міцність та полегшується деформація. *Ефект адсорбційного зниження міцності твердих тіл (ефект Ребіндера)* широко використовується в технології виробництва ліків, при обробці металів, бурінні нафтових свердловин та ін. Добавки ПАР з метою утворення адсорбційних шарів також застосовують для модифікації поверхні адсорбентів. Наприклад, нанесення адсорбційних шарів з метою зменшення змочування використовують також для просочення тканин (надання їм гідрофобних властивостей).

Процеси, що базуються на обміні іонів, за останні роки набули великого значення. Відомо, що всі природні води мають більшу або

меншу твердість, у зв'язку з чим їх не можна застосовувати в деяких виробництвах, зокрема у фармацевтичній промисловості. Перші досліді зі зм'якшення води шляхом використання цеолітів як іонообмінників відносять до початку ХХ сторіччя. З того часу робота в даному напрямку не зупинялась і привела до блискучих результатів. При послідовному пропусканні звичайної водопровідної води через катіоніт, а потім через аніоніт можна видалити розчинені солі та одержати очищену воду, що не поступається в якості дистильованій, причому набагато дешевшу.

Іонний обмін має велике значення для розуміння процесів, які проходять у ґрунті (роботи К.К. Гедройца та ін. вчених), рослинних і тваринних організмах, а також для їх регуляції. Його застосовують у техніці при очищенні антибіотиків, для виділення радіоактивних елементів, а також для очищення стічних вод і уловлювання цінних речовин (міді, срібла, ванадію та ін.).

В адсорбційній техніці дуже поширені вуглецеві адсорбенти — активні вугілля. Їх одержують із викопного або деревного вугілля-сирцю при високій температурі. У результаті такої обробки вигоряють смолисті речовини і частина вуглецевого матеріалу, розвивається поруватість, збільшується питома поверхня. Його використовують для рекуперації летких розчинників, освітлення розчинів, очищення повітря від шкідливих газів (H_2S , SO_2 та ін.), очищення стічних вод від фенолів тощо. Уловлювання різних промислових викидів — дуже важливий процес, бо дозволяє створити необхідні санітарні умови для життєдіяльності людини, вирішити екологічні проблеми. В Інституті фізичної хімії та Інституті загальної та неорганічної хімії НАН України (м. Київ) у 70–80-ті роки ХХ століття була розроблена промислова технологія виробництва різних модифікацій окисненого вугілля, яке може бути сорбентом або каталізатором при одержанні особливо чистих речовин, монокристалів, пластмас, матеріалів для електродів, очищення заводських стоків від шкідливих домішок. Активне вугілля є хорошим сорбентом і тому широко застосовується в медицині, зокрема при наданні швидкої допомоги при різних отруєннях (препарати «Карболен» та ін.). Завдяки спільним дослідженням учених — фізикохіміків (В.В. Стрелко та ін.) і медиків був розроблений новий метод лікування людей з тяжкими захворюваннями та отруєннями, що ґрунтується на поглинанні з крові (або плазми, лімфи) токсичних речовин, який отримав назву *гемосорбція* (*плазмосорбція*, *лімфосорбція*). Через тонкий катетер, введений в артерію

хворого, кров надходить до колонки з активним вугіллям, де очищується від шкідливих речовин, а потім повертається в організм людини по трубці, введєній у вену. Цей метод дозволяє ефективно і швидко за допомогою активного вугілля виводити з організму шкідливі речовини, нормалізувати склад його внутрішнього середовища. Серйозною проблемою було створення таких вуглецевих сорбентів, які були б сумісні з кров'ю, не викликали б руйнування її формених елементів і побічних явищ, пов'язаних із цим. Для запобігання такого недоліку гранули активного вугілля стали капсулювати — вкривати тонкими біосумісними пористими полімерними плівками. На сьогодні в Україні налагоджений випуск гемосорбентів, наприклад, гемосорбент СКН-1 (вуглецевий гемосорбент підвищеної міцності, великопористий), гемосорбент вуглецевий, що містить ДНК, та ін., призначені для лікування токсикозів при перитоніті, опіковій хворобі, деяких шкірних хворобах, а також у терапії імунозалежних хвороб.

Хроматографія. Залежність швидкостей адсорбції та десорбції від властивостей речовини, що поглинається, може бути використана для розділення компонентів суміші. Метод був розроблений у 1903 році М.С. Цветом для розділення забарвлених органічних речовин. Через колонку, заповнену твердим сорбентом (Al_2O_3 , $CaCO_3$, MgO і т. д.), фільтрують розчин різних за забарвленням речовин, які розділяються. Найменш адсорбований компонент суміші переміщується по колонці з найбільшою швидкістю, тому в шарі безбарвного сорбенту з'являється декілька забарвлених зон. Перша з них містить найменш адсорбований компонент майже в чистому вигляді, далі йде зона, в якій утримується суміш цього компонента з більш адсорбованою речовиною, потім — зона майже чистої другої речовини і т. д. Цю операцію М.С. Цвет назвав зняттям хроматограми, а сам розподіл компонентів у шарі сорбенту — *хроматограмою*. Для повного розділення забарвлених зон колонку промивають чистим розчинником (проявлення хроматограми). Найменш адсорбований компонент десорбується з максимальною швидкістю, і забарвлена ним зона зміщується по колонці на найбільшу відстань. Такий метод розділення суміші М.С. Цвет назвав *хроматографічним*. Він базується на різниці в швидкостях молекулярної адсорбції й десорбції компонентів суміші.

Для розділення сумішей можна також використовувати відмінність інших властивостей їх складових частин: швидкості іонного обміну, розчинності, температури випаровування та ін. У зв'язку

із цим зараз *хроматографією* називають будь-який фізико-хімічний спосіб розділення суміші при її русі вздовж певної нерухомої фази.

Хроматографічний аналіз зазвичай розділяють на: 1) *адсорбційну хроматографію*, яка використовує різницю швидкостей молекулярної адсорбції та десорбції; 2) *іонообмінну*, в якій використовується різниця в швидкостях іонного обміну; 3) *осадову*, що базується на різниці в розчинності сполук, утворених компонентами суміші з введеним у колонку осаджувачем; 4) *розподільну*, в якій розділення суміші відбувається в результаті різної розчинності компонентів суміші в різних рідинах; 5) *термохроматографію*, що використовує різницю в адсорбційній здатності складових частин суміші при різних температурах.

Метод *тонкошарової хроматографії* був розроблений у 1938 році М.А. Ізмайловим і М.С. Шрайбер у Харківському науково-дослідному хіміко-фармацевтичному інституті (зараз ДНЦЛЗ). Його широко використовують для розділення, аналізу та ідентифікації біологічно активних і лікарських речовин.

Й. Порат і Р. Флодин (1959) виявили, що білки можна розділити за молекулярною масою при фільтруванні через шари набряклих зерен крохмалю і агар-агару. Низькомолекулярні сполуки досить глибоко дифундують в об'єм гелю і з цієї причини складно вимиваються рухомою фазою. Макромолекули білків, які мають великі розміри, проникають тільки в найбільші пори або зовсім не проникають в них. Цей метод, названий *гель-хроматографією*, останнім часом здобув широке застосування в фармації та медицині.

Хроматографічний метод розділення сумішей широко застосовують у якісному та кількісному аналізі, для розділення близьких за властивостями речовин, очищення хімічних реагентів, ідентифікації хімічних препаратів, визначення питомої поверхні пористих тіл і т. д. Хроматографію використовують у промисловості для управління технологічними процесами, а також у дослідницькій роботі для визначення величини та теплоти адсорбції, коефіцієнтів активності тощо.



- ✓ У технології виробництва лікарських препаратів використовують ефект адсорбційного зниження міцності твердих тіл.
- ✓ Поверхнево-активні речовини застосовують для стабілізації пін, емульсій, суспензій та інших дисперсних систем.
- ✓ На явищі адсорбції базується очищення води за допомогою іонообмінних смол.
- ✓ Гемосорбція (плазмосорбція, лімфосорбція) — процес поглинання токсичних речовин активним вугіллям із крові (плазми, лімфи).
- ✓ Хроматографією називають будь-який фізико-хімічний спосіб розділення суміші, яку аналізують, при її русі вздовж певної нерухомої фази.
- ✓ Хроматографію використовують для розділення, аналізу та ідентифікації біологічно активних і лікарських речовин.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. У чому полягає сутність ефекту адсорбційного зниження міцності твердих тіл?
2. Що таке гемосорбція? Плазмосорбція? Лімфосорбція?
3. Що таке хроматографія? Розгляньте фізико-хімічні принципи хромато-графічного розділення.
4. Наведіть класифікацію хроматографічних методів.
5. У чому полягають особливості методу гель-хроматографії?

7. КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Колоїдна хімія вивчає дисперсні системи, методи отримання, очищення, стабілізації і дослідження, тому її ще називають фізико-хімією дисперсних систем.

Колоїдна хімія сформувалася у вигляді самостійної науки у 60-х роках ХІХ століття, коли предметом вивчення її були лише властивості колоїдних розчинів. Сучасна колоїдна хімія істотно розширила свої межі та перетворилася у фундаментальну науку, яка визначає закономірності дисперсних систем, де частинки однієї фази мають бути обов'язково подрібнені, а друга фаза є безперервною і неподрібненою.

Дисперсні системи оточують нас повсюди. Земля, по якій ми ходимо і яка нас годує, складається з окремих частинок. Земна атмосфера і різноманітні водоймища, ґрунт, хмари — це окремі представники численних дисперсних систем. Продукти харчування — хліб, м'ясо, масло, молоко та ін. також є дисперсними системами. Та і сама людина складається з дисперсних систем, які створюють кістки, тканини, рідини, а життєві процеси носять складний колоїдно-хімічний характер. Сьогодні немає жодної сфери діяльності людини, яка в тій чи іншій мірі не була б пов'язана з численними дисперсними системами. У фармації для необхідного впливу біологічно активної речовини на осередок ураження як лікарські форми використовують емульсії, мазі, пасти, порошки та ін. Тому вивчення властивостей цих систем і способів їх одержання дає можливість визначити раціональну технологію їх виготовлення, умови зберігання, а також запропонувати можливий механізм терапевтичної дії.

7.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ, МЕТОДИ ЇХ ОДЕРЖАННЯ ТА ОЧИСТКИ

7.1.1. ОСНОВНІ ВИЗНАЧЕННЯ

Дисперсними називаються гетерогенні системи з високим ступенем дисперсності. Гетерогенна система, в якій одна з фаз роздрібнена до частинок мікроскопічних розмірів, називається *мікрогетерогенною*. Якщо частинки значно менші за мікроскопічні (їх не можна побачити у звичайний мікроскоп), систему називають *ультрамікрогетерогенною*. Роздрібнена фаза називається *дисперсною фазою*, а середовище, в якому вона розподілена, — *дисперсійним середовищем*. Таким чином, для всіх дисперсних систем головними ознаками є висока роздрібненість (дисперсність) і гетерогенність. Завдяки високій дисперсності ці системи мають велику поверхню поділу між фазою і середовищем і, як наслідок, великий запас поверхневої енергії Гіббса. Тому дисперсні системи термодинамічно нестійкі, в них легко відбуваються процеси, які знижують поверхневу енергію: адсорбція, коагуляція (злипання дисперсних частинок), утворення макроструктур та ін.

7.1.2. КЛАСИФІКАЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Дисперсні системи класифікують за різними ознаками: за дисперсністю, агрегатним станом, структурою, міжфазною взаємодією.

Класифікація за дисперсністю

Дисперсність (ступінь дисперсності) визначають як величину, обернену розміру частинки:

$$D = \frac{1}{a}, \quad (7.1)$$

де a — діаметр сферичної частинки або довжина ребра частинки кубічної форми. Розмірність D : $[D] = \text{м}^{-1}$.

Для характеристики ступеня роздрібненості використовують також величину *питомої поверхні* $s_{\text{пит}}$. Її знаходять як відношення поверхні частинки s до її об'єму V , або маси m : $s_{\text{пит}} = s/V$ або $s_{\text{пит}} = s/m$. У першому випадку питому поверхню вимірюють у м^{-1} , в другому — у $\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$. Отже, питома поверхня — це сумарна поверхня всіх частинок, загальний об'єм яких складає 1 м^3 , або загальна маса — 1 кг .



Визначимо дисперсність частинок фенацетину, якщо питома поверхня його порошку $162 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$, густина фенацетину $1,33 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (форма частинок сферична).

$$s_{\text{пит}} = \frac{s}{m} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{r\rho}; \quad r = \frac{3}{s_{\text{пит}} \cdot \rho} = \frac{3}{162 \cdot 1,33 \cdot 10^3} = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$$

$$D = \frac{1}{a} = \frac{1}{2 \cdot r} = \frac{1}{2 \cdot 1,33 \cdot 10^{-5}} = 3,60 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1} = 0,036 \text{ мкм}^{-1}.$$

Дисперсні системи розділяють на колоїдно-дисперсні або ультрамікрогетерогенні ($a = 10^{-9} - 10^{-7} \text{ м}$), мікрогетерогенні ($a = 10^{-7} - 10^{-4} \text{ м}$), грубодисперсні ($a > 10^{-4} \text{ м}$).

Частинки колоїдно-дисперсних систем (золів) проходять через звичайні фільтри, але затримуються ультрафільтрами (колоїдів, целюфан, пергамент); практично не осідають, їх не можна побачити в оптичний мікроскоп, але можна виявити за допомогою ультрамікроскопа.

Частинки мікрогетерогенних та грубодисперсних систем не проходять через тонкі паперові фільтри, відносно швидко осідають (або спливають), їх можна побачити у звичайний мікроскоп.

Класифікація за агрегатним станом

Усі дисперсні системи можна розділити на дев'ять типів залежно від агрегатного стану дисперсної фази і дисперсійного середовища (табл. 7.1).

Таблиця 7.1

Типи дисперсних систем

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення системи	Приклади
Газ	Газ	Г/Г	Атмосфера землі
Рідина	Газ	Р/Г	Аерозолі рідких лікарських речовин, туман, хмари
Тверде тіло	Газ	Т/Г	Аерозолі твердих лікарських речовин, дим, пил, порошки
Газ	Рідина	Г/Р	Піни, газові емульсії
Рідина	Рідина	Р/Р	Емульсії (молоко, лікарські емульсії)
Тверде тіло	Рідина	Т/Р	Суспензії, лікарські системи у формі суспензій, ліозолі
Газ	Тверде тіло	Г/Т	Тверді піни, пемза, силікагель
Рідина	Тверде тіло	Р/Т	Гелі, перли, капілярні системи
Тверде тіло	Тверде тіло	Т/Т	Кольорове скло, мінерали, сплави

Система газ–газ гомогенна, але флуктуації густини, що виникають при тепловому русі молекул, незважаючи на короткий час життя, є гетерогенними утвореннями з властивостями дисперсної фази. Тому газові суміші можуть виявляти окремі властивості дисперсних систем. Золі з газовим дисперсійним середовищем називаються *аерозолями*, з рідким — *ліозолями*. У свою чергу ліозолі розділяють на *гідрозолі* та *органозолі* відповідно з водним і неводним дисперсійним середовищем.

Класифікація за структурою

За цією ознакою дисперсні системи поділяють на два класи: *вільнодисперсні* та *зв'язнодисперсні*. До вільнодисперсних відносять безструктурні системи (суспензії, емульсії, золі), в яких частинки дисперсної фази не пов'язані в одну суцільну сітку і здатні незалежно переміщатися в дисперсійному середовищі під впливом броунівського руху або сили тяжіння. У зв'язнодисперсних системах частинки утворюють просторову структуру, тому вони не можуть вільно переміщатися. До таких систем належать гелі, капілярно-пористі тіла або діафрагми.

Класифікація за міжфазною взаємодією

Взаємодія між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем відбувається завжди, але не в однаковій мірі для різних систем. Існують дисперсні системи, для яких характерна сильна взаємодія фази з середовищем. Такі системи називають *ліофільними* (від грец. *lyo* — розчиняю і *phileo* — люблю). Сухий залишок ліофільної системи здатний спонтанно диспергувати у дисперсійному середовищі, тобто система є оборотною. До таких систем належать, наприклад, дисперсії деяких глин і поверхнево-активних речовин.

Якщо дисперсна фаза слабо взаємодіє з середовищем, то систему називають *ліофобною* (від грец. *phobos* — страх). У таких системах самодовільного диспергування не відбувається, тобто система є необоротною. До них належать золі металів, галогенідів аргентуму, арсен сульфїду, тобто типові колоїдні розчини з яскраво вираженою гетерогенністю і високою дисперсністю.

7.1.3. ОДЕРЖАННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Дисперсні системи можна одержати двома способами: подрібненням (диспергацією) твердих і рідких речовин у відповідному середовищі або утворенням частинок дисперсної фази об'єднанням окремих молекул, атомів або іонів. Відповідно до цього існують *диспергаційні* та *конденсаційні* методи одержання дисперсних систем.

Диспергаційні методи

До диспергаційних належать насамперед методи механічного подрібнення, у яких подолання міжмолекулярних сил і накопичення вільної поверхневої енергії відбувається за рахунок зовнішньої механічної роботи.

Подрібнення проводять у дробарках, жерновах, млинах різної конструкції та інших апаратах, де тверді тіла подрібнюються, розтираються, роздавлюються або розщеплюються, а рідкі струшуються, енергійно перемішуються або видавлюються в дисперсійне середовище під великим тиском. Найбільш поширені кульові млини. У порожнисті циліндри, частково заповнені металевими або фарфоровими кулями, завантажують подрібнюваний матеріал. При обертанні циліндра кулі перекочуються і падають, подрібнюючи завантажений матеріал.

Більш тонкого подрібнення досягають у колоїдних млинах. Суспензію або емульсію пропускають через вузький зазор між ротором і статором. Під дією відцентрової сили виникають значні розриваючі зусилля і частинки дисперсної фази руйнуються.

Високої дисперсності можна досягти ультразвуковим і електричним диспергуванням. Диспергуюча дія ультразвуку пов'язана з кавітацією — утворенням і захопуванням порожнин у рідині. Захопування порожнин супроводжується виникненням кавітаційних ударних хвиль, що руйнують матеріал.

При електричному диспергуванні створюють вольтову дугу між поміщеними в дисперсійне середовище електродами з металів, які диспергують. Розпилювання металу електрода в дузі, а також конденсація пари металу, яка утворюється при високій температурі, приводять до утворення колоїдних розчинів металів. Отже, електричний метод сполучає в собі диспергування і конденсацію.

Для одержання стійких дисперсних систем диспергаційними методами в систему необхідно додавати третій компонент — стабілізатор. Стабілізаторами є іони електролітів або поверхнево-активні речовини, введення яких в систему приводить до утворення

на межі поділу частинка–середовище адсорбційних шарів іонного або молекулярного типу, які перешкоджають злипанню роздрібнених частинок і випадінню їх в осад.

До диспергаційних методів відносять і *пептизацію* — хімічне диспергування. Свіжий осад, утворений при коагуляції колоїдного розчину, можна перевести у золь, обробляючи його пептизатором: розчинником, розчином електроліту або розчином поверхнево-активної речовини. При промиванні осаду розчинником видаляються речовини, які сприяють агрегації частинок, тому останні переходять у розчин. При додаванні електроліту його іони адсорбуються на частинках осаду, надаючи їм однакового заряду, внаслідок чого виникають сили електростатичного відштовхування і відбувається процес дезагрегації. Поверхнево-активна речовина утворює на поверхні частинок адсорбційні шари, які захищають їх від злипання.

Пептизацію тільки умовно можна віднести до диспергаційних методів, бо насправді відбувається процес дезагрегації, а не диспергування.

Конденсаційні методи

Група конденсаційних методів об'єднує процеси, в основі яких лежить виникнення нової фази шляхом з'єднання молекул, атомів або іонів у гомогенному середовищі. Розрізняють *фізичну* і *хімічну* конденсацію. До *фізичної* конденсації належать два методи: *конденсація з пари* і *заміна розчинника*.

При пропусканні пари речовини у рідину в результаті конденсації утворюється стійкий ліозоль. У газовому середовищі конденсацією пари різних речовин одержують аерозолі. Сумісною конденсацією пари речовин, що утворюють дисперсну фазу і дисперсійне середовище, на охолодженій поверхні були одержані гідро- та органозолі багатьох речовин (метод С.З. Рогінського і О.І. Шальнікова).

Метод *заміни розчинника* полягає в тому, що розчин речовини додають маленькими порціями до рідини, яка змішується з розчинником, але в якій речовина так мало розчиняється, що практично виділяється у вигляді високодисперсної фази, тобто утворюється ліозоль.

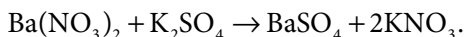
Гідрозолі сірки, холестерину, каніфолі одержують, додаючи спиртові розчини цих речовин до води.

Хімічна конденсація базується на конденсаційному виділенні нової фази, яка утворюється в результаті хімічної реакції,

з пересиченого розчину. Отже, концентрація речовини, яка утворюється в розчині, має перевищувати його розчинність. Однак така умова є загальною як для утворення золю, так і звичайного осаду твердої фази. Відповідно до теорії П.П. Веймарна для одержання високодисперсної системи необхідно, щоб швидкість утворення зародків або центрів кристалізації дисперсної фази набагато перевищувала швидкість їх зростання. Практично це досягається шляхом додавання концентрованого розчину одного компонента до дуже розбавленого розчину другого при інтенсивному перемішуванні. Накопичення вільної поверхневої енергії при утворенні дисперсної системи підвищує ймовірність процесу агрегації частинок. Тому треба не тільки досягти потрібної дисперсності, але й закріпити цей стан за допомогою стабілізатора.

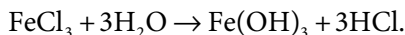
До утворення дисперсної системи приводять різні реакції: подвійного обміну, гідролізу, відновлення, окиснення.

Реакції подвійного обміну. Цей метод найчастіше зустрічається на практиці. Наприклад, золь BaSO_4 утворюється за реакцією:



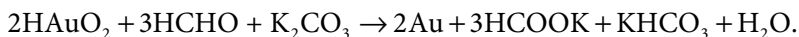
Слід зазначити, що для одержання золів за реакціями подвійного обміну один із реагентів треба брати в надлишку, тому що він буде стабілізатором. Цим методом можна одержати золі галогенідів аргентуму, золь ферум гексаціаноферату (II) (берлінської лазурі), арсен сульфїду та ін. Реакції обміну дають можливість отримувати також і органозолі.

Реакції гідролізу. Широко застосовуються для одержання золів гідроксидів металів:



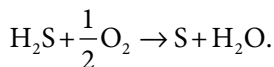
Гідролізом можна одержати також золі силікатної, вольфрамової та інших нерозчинних у воді кислот.

Реакції відновлення. При додаванні до розчину солі відновника іони металу втрачають заряд, а атоми металу агрегуються до колоїдних розмірів:



У деяких випадках процес відновлення ведуть у присутності ліофільних колоїдних ПАР або ВМС, які, адсорбуючись на поверхні частинок дисперсної фази, захищають їх від злипання. Прикладом є одержання лікарського препарату коларголу (містить 70 % Ag).

Реакції окиснення. Прикладом може бути одержання золю сірки при окисненні сульфідної кислоти за реакцією:



7.1.4. ОЧИСТКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Одержані тим чи іншим способом дисперсні системи зазвичай містять надмірний надлишок електролітів, які дуже знижують стійкість системи. Для очистки системи від електролітів та інших низькомолекулярних домішок застосовують діаліз або ультрафільтрацію.

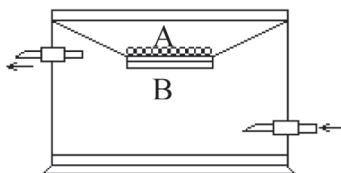


Рис. 7.1. Діалізатор:
А — дисперсна система;
В — дистильована вода

безперервною подачею його до діалізатора (рис. 7.1).

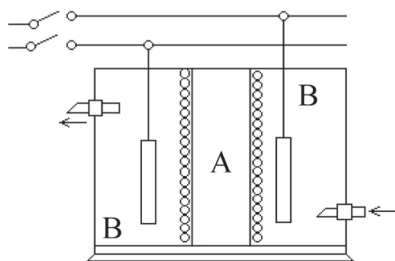


Рис. 7.2. Електродіалізатор:
А — дисперсна система;
В — дистильована вода

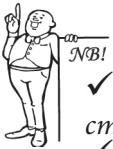
Діаліз полягає у вимиванні з дисперсної системи домішок низькомолекулярних речовин водою або іншим розчинником за допомогою напівпроникної мембрани, яка не пропускає частинки дисперсної фази. Діаліз іде тим швидше, чим більшою є різниця кількості домішок по обидва боки мембрани. Це досягається або частою зміною розчинника, або

Діаліз може бути значно прискорений при накладанні постійного електричного поля. Цей процес називається *електродіалізом*. Електродіалізатор (рис. 7.2) розділяється двома напівпроникними мембранами на три камери. В середню камеру поміщують дисперсну систему, а в бокові — воду з електродами. Під дією електричного поля відбувається перенос катіонів із середньої камери в катодну камеру, а аніонів — в анодну камеру. При цьому розчин у середній камері очищується від домішок електролітів.

Ультрафільтрація — це фільтрування дисперсної системи під надлишковим тиском або під розрідженням (вакуумом) через ультрафільтр, виготовлений із напівпроникної мембрани. Ультрафільтрація

використовується не тільки для видалення низькомолекулярних домішок, але й для концентрування дисперсної фази системи. Застосування мембран з певним розміром пор дозволяє розділити дисперсну фазу на фракції за розмірами частинок і визначити ці розміри. Так були знайдені розміри деяких вірусів і бактеріофагів.

Нерідко застосовують комбіновані методи очистки. Прикладом сполучення діалізу з ультрафільтрацією є апарат «штучна нирка», призначений для тимчасової заміни функції нирок при гострій нирковій недостатності. Апарат підключають до системи кровообігу хворого, кров під тиском протікає між двома мембранами, які омиваються зовні фізіологічним розчином. З крові порівняно швидко видаляються «шлаки» — продукти обміну і розпаду тканин. Комбінацією ультрафільтрації та електродіалізу є електроультрафільтрація, яка застосовується для очистки і розділення білків.



- ✓ Дисперсна система — це гетерогенна система з високим ступенем дисперсності.
- ✓ Питома поверхня — це поверхня всіх частинок, загальний об'єм яких складає 1 м^3 або загальну масу 1 кг .
- ✓ Ультрамикрогетерогенні системи називають також золями або колоїдними розчинами ($a = 10^{-7} - 10^{-9} \text{ м}$).
- ✓ Системи з газоподібним дисперсійним середовищем називаються аерозолями.
- ✓ Системи з рідким дисперсійним середовищем і рідкою дисперсною фазою називають емульсіями (P/P).
- ✓ Суспензії та ліозолі — це системи типу T/P.
- ✓ У зв'язнодисперсних системах частинки утворюють просторову структуру (гелі, капілярно-пористі тіла, мембрани).
- ✓ Дисперсні системи одержують диспергаційними або конденсаційними методами.
- ✓ У хімічних реакціях, що використовуються в методі хімічної конденсації, повинна утворюватися важкорозчинна речовина, для попередження агрегації частинок у системі має бути стабілізатор (надлишок одного із реагентів).
- ✓ Діаліз — це вимивання домішок низькомолекулярних речовин за допомогою напівпроникної мембрани.
- ✓ Апарат «штучна нирка» поєднує в собі діаліз з ультрафільтрацією.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Які гетерогенні системи називають дисперсними? Які їх головні ознаки?
2. У чому полягає фізичний смисл питомої поверхні?
3. Які системи називають мікрогетерогенними? Ультрамикрогетерогенними? Які властивості вони мають?
4. Які системи називають суспензіями, емульсіями, аерозолями? Наведіть конкретні приклади використання цих лікарських форм у фармацевтичній практиці.
5. Як класифікують дисперсні системи за структурою та міжфазною взаємодією? Наведіть приклади лікарських форм, які належать до зв'язнодисперсних систем.
6. Якими методами одержують колоїдні системи? Що називають пептизацією?
7. На чому основана хімічна конденсація? Які її умови?
8. Чим викликана необхідність очистки колоїдних систем?
9. На якому явищі базуються діаліз і ультрафільтрація?
10. У чому полягає принцип дії «штучної нирки»?
11. Чому електродіаліз значно прискорює процес діалізу? Яким методом можна розділити та очистити білки?

7.2. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Молекулярно-кінетична теорія вивчає закони спонтанного руху молекул. Деякі властивості розчинів зумовлені цим рухом, тобто визначаються не хімічним складом, а числом молекул в одиниці об'єму або маси. До таких колігативних властивостей належать осмотичний тиск, дифузія, зміна температури замерзання та кипіння та ін. Чи характерні ці властивості для кінетичних одиниць дисперсних систем, які займають проміжне положення між практично нерухомими крупними тілами і вічно рухомими молекулами?

7.2.1. БРОУНІВСЬКИЙ РУХ

Тепловий рух частинок дисперсної фази в колоїдних і мікрогетерогенних системах називається *броунівським* (на честь англійського ботаніка Р. Броуна). У 1827 році Броун, спостерігаючи під мікроскопом водну суспензію квіткового пилку, помітив, що частинки пилку перебувають у стані безперервного хаотичного руху.

Він не зміг пояснити природу цього явища, але встановив, що рух частинок пилку не послаблюється із часом, не залежить від зовнішніх джерел енергії і є інтенсивнішим з підвищенням температури.

Експериментальні дослідження броунівського руху привели до висновку, що він має молекулярно-кінетичну природу, тобто виникає внаслідок зіткнення молекул середовища з частинками дисперсної фази. Якщо частинка велика, то імпульси, зумовлені ударами молекул об її поверхню, взаємно компенсуються. Але якщо розміри її незначні, то статистично завжди можливо, що за деякий час число ударів молекул або їх інтенсивність з одного боку будуть більшими, ніж з іншого, і частинка почне переміщуватися в напрямку рівнодіючої всіх сил. Внаслідок великого числа ударів частинка змінює напрямок руху дуже часто, до 10^{20} разів за секунду. Тому траєкторія її руху є ламаною лінією невизначеної конфігурації (рис. 7.3).

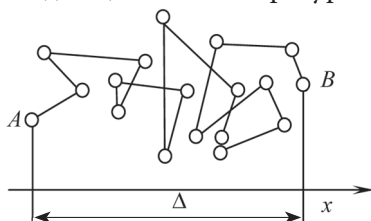


Рис. 7.3. Схема броунівського руху частинки дисперсної фази

На рисунку схематично подана проекція руху частинки на площині. Цю проекцію можна одержати, спостерігаючи броунівський рух однієї частинки в мікроскопі і реєструючи її положення в полі зору через рівні проміжки часу.

Кількісною характеристикою броунівського руху є середній зсув (зрушення) частинки $\bar{\Delta}$ за час t . Зсувом частинки називають відстань між проекціями початкової (А) і кінцевої (В) точок траєкторії на вісь зміщень (x). Зміщення однаково ймовірні як зліва направо, так і в протилежному напрямку, тому обчислюють середню квадратичну величину:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}, \quad (7.2)$$

де $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots$ — окремі проекції зміщення частинки на вісь x ; n — кількість таких проекцій, взятих для розрахунку.

Величина середнього зсуву частинки може бути точно обчислена на основі статистичних законів. Для сферичної частинки з радіусом r вона прямо пропорційна абсолютній температурі T , часу спостереження t і обернено пропорційна коефіцієнту тертя $B = 6\pi\eta r$:

$$\bar{\Delta}^2 = b \frac{Tt}{6\pi\eta r}. \quad (7.3)$$

Для коефіцієнта пропорційності b теорія Ейнштейна дає вираз $b = 2R/N_A = 2k$, отже:

$$\overline{\Delta}^2 = \frac{2RTt}{N_A 6\pi\eta r} \quad (7.4)$$

або

$$\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{kTt}{3\pi\eta r}}, \quad (7.5)$$

де k — константа Больцмана; η — в'язкість середовища.



Досліджуючи гідрозоль золота, Т. Сведберг визначив середній зсув частинок золота $\overline{\Delta} = 8,3$ мкм за 4 с при 293 К. Визначаємо дисперсність частинок золю (в'язкість дисперсійного середовища при 293 К дорівнює $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с).

$$\overline{\Delta}^2 = \frac{kTt}{3\pi\eta r}; \quad r = \frac{kTt}{3\pi\eta \overline{\Delta}^2} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 \cdot 4}{3 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot (8,3 \cdot 10^{-6})^2} = 2,49 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

$$D = \frac{1}{2 \cdot r} = \frac{1}{2 \cdot 2,49 \cdot 10^{-8}} = 20,1 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} = 20,1 \text{ мкм}^{-1}.$$

З рівняння (7.5) видно, що $\overline{\Delta}$ зменшується при зростанні радіуса. Частинки з розміром $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ м здійснюють коливання тільки біля деякого центру, а при більшому розмірі броунівський рух практично припиняється.

Рівняння (7.5) містить величини, доступні для експериментального визначення. Результати, одержані для частинок різної природи і розмірів, показали дуже близьку відповідність вимірних і обчислених значень $\overline{\Delta}$ і стали блискучим підтвердженням молекулярно-кінетичної теорії, доказом реальності існування молекул і статистичного характеру другого закону термодинаміки.

7.2.2. ДИФУЗИЯ

Дифузія — це самодовільний процес вирівнювання концентрації частинок в об'ємі системи під впливом теплового руху.

Відповідно до першого закону Фіка:

$$dm = -D \cdot S \frac{dc}{dx} dt, \quad (7.6)$$

де dm — маса речовини, що продифундувала за час dt ; D — коефіцієнт дифузії; $-\frac{dc}{dx}$ — градієнт концентрації (знак мінус показує, що

дифузія йде в бік зменшення концентрації); S — площа перерізу, через який іде дифузія. Якщо $-\frac{dc}{dx} = 1$, $S = 1 \text{ м}^2$ і $dt = 1 \text{ с}$, то $D = dm$, тобто коефіцієнт дифузії дорівнює масі речовини, що продифундувала в одиницю часу через одиницю площі при градієнті концентрації, що дорівнює одиниці. Розмірність D — $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Ейнштейн вивів рівняння, що зв'язує коефіцієнт дифузії D з температурою T , в'язкістю дисперсійного середовища η і радіусом частинок дисперсної фази r . Ця залежність для сферичних частинок така:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (7.7)$$

Для частинок несферичної форми замість $6\pi\eta r$ беруть більш складні вирази, при цьому для несферичних частинок величина D менша, ніж для сферичних частинок рівної маси.

З рівняння (7.7) випливає, що коефіцієнт дифузії обернено пропорційний радіусу частинок. У зв'язку із цим у колоїдно-дисперсних системах, частинки яких значно більші за молекули, спостерігається дуже повільна дифузія.

Співставляючи рівняння (7.5) і (7.7), одержуємо:

$$\bar{\Delta}^2 = 2Dt \quad (7.8)$$

або

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2Dt}. \quad (7.9)$$

Рівняння (7.7) використовують для визначення розміру частинок дисперсної фази у високодисперсних системах, якщо експериментально можна визначити коефіцієнт дифузії, при ускладненні визначення D використовують рівняння (7.9).



Обчислимо середній зсув (зрушення) частинки дисперсної фази гідрозолу сірки за 5 с при 295 К, якщо радіус частинки 10 нм, в'язкість дисперсійного середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Знаходимо коефіцієнт дифузії:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 295}{6 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-9}} = 2,16 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Розраховуємо середній зсув ($\bar{\Delta}$):

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2 \cdot 2,16 \cdot 10^{-11} \cdot 5} = 1,470 \cdot 10^{-5} \text{ м} = 14,70 \text{ мкм}.$$

7.2.3. ОСМОТИЧНИЙ ТИСК

Осмотичний тиск ультрамікрогетерогенних дисперсних систем можна знайти за таким рівнянням:

$$\pi = \frac{m_{\text{зар}} / m_0}{V \cdot N_A} RT = v \frac{RT}{N_A} = vkT, \quad (7.10)$$

де $m_{\text{зар}}$ — маса дисперсної фази; m_0 — маса частинки; V — об'єм системи; v — частинкова концентрація; k — константа Больцмана.



Розрахуємо осмотичний тиск 30 %-ного (мас.) гідрозолу SiO_2 при 293 К, якщо питома поверхня частинок $s_{\text{пит}} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$. Густина частинок гідрозолу $\rho = 2,2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, густина середовища $\rho_0 = 1,15 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

$$\pi = vkT = \frac{c}{m_0} kT,$$

де c — масова концентрація частинок; m_0 — маса однієї частинки.

Розрахуємо масову концентрацію дисперсної фази:

$$c = \frac{0,3}{0,3/\rho + 0,7/\rho_0} = \frac{0,3}{0,3/2,2 \cdot 10^3 + 0,7/1,15 \cdot 10^3} = 402,7 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}.$$

Для сферичних частинок:

$$m = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho,$$

де d — діаметр частинки.

Оскільки $s_{\text{пит}} = \frac{6}{d\rho}$, то $d = \frac{6}{s_{\text{пит}}\rho}$. Тоді:

$$m = \frac{36\pi}{s_{\text{пит}}^3 \rho^2} = \frac{36 \cdot 3,14}{(2,7 \cdot 10^5)^3 \cdot (2,2 \cdot 10^3)^2} = 1,19 \cdot 10^{-21} \text{ кг}.$$

Обчислюємо осмотичний тиск:

$$\pi = \frac{402,7}{1,19 \cdot 10^{-21}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 = 1,37 \cdot 10^3 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Особливостями осмотичного тиску ліозолів порівняно з істинними розчинами є його мале значення і нестабільність. Мале значення зумовлене низькою частинковою концентрацією розчинів, а нестабільність пов'язана зі спонтанною зміною розмірів частинок внаслідок їх агрегації або дезагрегації. Слід також зазначити, що осмотичний тиск ліозолів маскується або спотворюється присутніми електролітами. Повністю очистити ліозоль від електролітів неможливо без порушення його стійкості.

Для двох ультрамікрогетерогенних дисперсних систем, які мають осмотичний тиск π_1 і π_2 , а також перебувають при однаковій температурі, можна записати:

$$\pi_1 = v_1 kT, \quad (7.11)$$

$$\pi_2 = v_2 kT. \quad (7.12)$$

Розділивши одне рівняння на друге, маємо:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{v_1}{v_2}. \quad (7.13)$$

Отже, осмотичний тиск кожної ультрамікрогетерогенної дисперсної системи визначається величиною частинкової концентрації, а їх відношення — тільки відношенням частинкових концентрацій. Якщо системи однієї природи і мають однакову масову концентрацію $(m_{\text{зар}}/V)_1 = (m_{\text{зар}}/V)_2 = c$, а $m_0 = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$, то відношення π_1/π_2 обернено пропорційне кубу радіусів їх частинок:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{c / \left(\frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho \right)}{c / \left(\frac{4}{3} \pi r_2^3 \rho \right)} = \frac{r_2^3}{r_1^3}. \quad (7.14)$$

Звідси випливає, що навіть невелика зміна дисперсності в системі викликає велику зміну осмотичного тиску.

Перелічені особливості осмотичного тиску розчинів ультрамікрогетерогенних дисперсних систем роблять неможливим застосування осмометрії для визначення розмірів частинок дисперсної фази.

7.2.4. СЕДИМЕНТАЦІЯ

В усіх дисперсних системах, у яких відсутня здатність до хаотичного руху частинок, останні завдяки дії поля тяжіння будуть поступово осідати доти, поки повністю не випадуть в осад.

Процес осідання частинок дисперсної фази в рідкому або газоподібному дисперсійному середовищі під дією сили тяжіння називають *седиментацією*, а системи, де ідуть ці процеси, називають *кінетично нестійкими*.

Седиментаційно-дифузійна рівновага

Дисперсні системи, в яких для частинок дисперсної фази характерний хаотичний (броунівський) рух, є більш чи менш кінетично стійкими. Осіданню частинок завжди протидіє броунівський рух, який прагне рівномірно розподілити частинки по всьому об'єму системи. Чим менші частинки, тим сильніше проявляється броунівський рух і дифузія. Внаслідок броунівського руху, з одного боку, і дії сили тяжіння — з іншого, встановлюється седиментаційно-дифузійна рівновага, яка характеризується

певним рівноважним розподілом частинок за висотою. Цей розподіл описується рівнянням Лапласа–Перрена:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{mg(h_2 - h_1)(\rho - \rho_0)}{kT\rho}, \quad (7.15)$$

де v_1 і v_2 — частинкові концентрації на висоті h_1 і h_2 ; m — маса частинки; T — температура; ρ і ρ_0 — густина частинок і середовища відповідно; k — константа Больцмана; g — прискорення сили тяжіння.

Рівняння (7.15) є окремим випадком універсального закону розподілу Больцмана, за допомогою якого вперше в історії науки вдалося знайти величину найважливішої константи молекулярно-кінетичної теорії — числа Авогадро. На основі добутих даних із розподілу частинок гумігуту за висотою в полі тяжіння Перрен обчислив число Авогадро і знайшов для нього величину $6,82 \cdot 10^{23}$, близьку до тієї, що добута зовсім іншими методами. У наш час метод підрахунку частинок на двох рівнях використовують для визначення маси і радіуса частинок. Наприклад, концентрацію частинок, які містяться на певній висоті в дисперсній системі після встановлення седиментаційно-дифузійної рівноваги, знаходять методом миттєвого фотографування через мікроскоп з сильним збільшенням ($\times 1200$ – 1800), яке дозволяє спостерігати частинки порядку 1 мкм.

Визначивши концентрації частинок на висоті h_1 і h_2 , густину частинок дисперсної фази ρ і дисперсійного середовища ρ_0 , можна розрахувати радіус частинок r .



Визначимо радіус частинок гідрозолу золота, якщо після встановлення седиментаційно-дифузійної рівноваги при 293 К на висоті $h = 8,56$ см концентрація частинок змінюється в e разів. Густина золота $\rho = 19,3$ г·см⁻³, густина води $\rho_0 = 1,0$ г·см⁻³.

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = -\frac{Vg(\rho - \rho_0)h}{kT},$$

де V — об'єм частинки, що дорівнює для сферичних частинок $4/3\pi r^3$.

Згідно з умовами задачі $v_h = v_0/e$ і $\ln \frac{v_h}{v_0} = -1$. Тоді рівняння розрахунку радіуса частинок стане таким:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3kT}{4\pi gh(\rho - \rho_0)}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{4 \cdot 3,14 \cdot 9,81 \cdot 8,56 \cdot 10^{-2} \cdot (19,3 - 1) \cdot 10^3}} = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3,98 \text{ нм}.$$

Седиментаційний аналіз

У мікрогетерогенних системах, позбавлених броунівського руху, частинки дисперсної фази осідають або спливають (якщо $\rho < \rho_0$).

Якщо рух потоку частинок у рідкому або газоподібному середовищі ламінарний і може бути описаний рівнянням Стокса, то вимірювання швидкості осідання (спливання) частинок дає можливість визначити розмір частинок. На сферичну частинку з радіусом r і густиною ρ , що вільно осідає в дисперсійному середовищі, густина якого ρ_0 і в'язкість η , діє сила тяжіння f , яка дорівнює власній вазі частинки:

$$f = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g, \quad (7.16)$$

де g — прискорення сили тяжіння.

Під впливом сили тяжіння частинка у в'язкому середовищі рухається рівномірно. Водночас із силою тяжіння на частинку діє сила опору середовища F , яка за законом Стокса дорівнює:

$$F = 6\pi r\eta v, \quad (7.17)$$

де v — швидкість седиментації; η — в'язкість середовища.

Спочатку частка рухається прискорено, бо при малих швидкостях сила тяжіння перевищує силу тертя. При збільшенні швидкості руху сила тертя зростає і в деякий момент урівноважує силу тяжіння, внаслідок чого частинка починає рухатися зі сталою швидкістю. Тоді:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi r\eta v. \quad (7.18)$$

З рівняння (7.18) знаходимо швидкість седиментації:

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}. \quad (7.19)$$

Отже, швидкість сферичної частинки, яка вільно рухається під впливом сили тяжіння, прямо пропорційна квадрату її радіуса і обернено пропорційна в'язкості дисперсійного середовища. Швидкість руху частинки можна знайти з відношення шляху h до часу t , за який цей шлях був пройдений, і, підставивши h/t в рівняння (7.19), обчислити радіус частинки:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta h/t}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (7.20)$$

7. Колоїдна хімія



Визначимо розмір частинок порошку тетрацикліну (у мкм), якщо вони осідають у водному середовищі на відстань 0,235 м за 1500 с (частинки мають сферичну форму). Густина тетрацикліну $1,57 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; води — $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; в'язкість води $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

$$r = \sqrt{\frac{9\eta h}{2(\rho - \rho_0)gt}} = \sqrt{\frac{9 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,235}{2 \cdot (1,57 - 1) \cdot 10^3 \cdot 9,81 \cdot 1500}} = 1,123 \cdot 10^{-5} \text{ м} = 11,23 \text{ мкм};$$

$$d = 22,46 \text{ мкм}.$$

Якщо в рівнянні (7.20) величина

$$\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g} = k = \text{const}, \quad (7.21)$$

тобто є величиною сталою для даної системи і умов досліду, то

$$r = \sqrt{kh/t}. \quad (7.22)$$

Рівняння (7.22) справедливе для частинок з розміром 10^{-7} – 10^{-4} м.

Для прискорення осідання частинок дисперсних систем А. В. Думанський запропонував використовувати центрифугу, тобто замінити гравітаційне поле відцентровим. Пізніше шведський вчений Т. Сведберг сконструював ультрацентрифугу. В сучасних ультрацентрифугах кількість оборотів досягає декілька тисяч за секунду, а відцентрове прискорення — мільйонів g . У конструкції ультрацентрифуги передбачена можливість спостереження за процесами осідання частинок під час обертання, наприклад, фотографування або вимірювання показника заломлення. Радіус частинок за швидкістю осідання в ультрацентрифузі визначають за рівнянням:

$$r = \sqrt{\frac{9 \ln(x_2/x_1)\eta}{2(\rho - \rho_0)\omega^2\tau}}, \quad (7.23)$$

де ω — частота обертання (кутова швидкість); x_1 і x_2 — відстань частинок від осі обертання на початку досвіду і через проміжок часу τ .

Відношення $\ln(x_2/x_1)/\omega^2\tau$ в наведеному рівнянні для даної системи має сталі значення і його називають константою седиментації:

$$S_{\text{сед}} = \ln(x_2/x_1)/\omega^2\tau. \quad (7.24)$$

Для сферичних частинок, осідаючих у гравітаційному полі,

$$S_{\text{сед}} = 2r^2(\rho - \rho_0)/9\eta = v/g. \quad (7.25)$$

Величина, обернена до константи седиментації, є мірою кінетичної стійкості дисперсної системи:

$$1/S_{\text{сед}} = g/v. \quad (7.26)$$

Оскільки більшість реальних дисперсних систем мають частинки неправильної геометричної форми (анізотричні), то за рівняннями (7.20) і (7.23) можна розрахувати так званий еквівалентний радіус, тобто радіус частинки сферичної форми, яка осідає з тією ж швидкістю.



Частинки бентоніту дисперсністю $D = 0,8 \text{ мкм}^{-1}$ осідають у водному середовищі під дією сили тяжіння. Визначимо час осідання τ_1 на відстань $h = 0,1 \text{ м}$, якщо густина бентоніту $\rho = 2,1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, густина середовища $\rho_0 = 1,1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, в'язкість середовища $\eta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. У скільки разів швидше осядуть частинки на ту ж відстань у відцентровому полі, якщо початкова відстань від осі обертання $x_0 = 0,15 \text{ м}$, а швидкість обертання центрифуги $n = 600 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$?

Швидкість осідання частинок з радіусом r у суцільному середовищі при дотримванні закону Стокса виражається рівнянням:

$$v = \frac{h}{\tau_1} = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta} \quad \text{звідки} \quad \tau_1 = \frac{9\eta h 4D^2}{2(\rho - \rho_0)g}, \quad \text{де} \quad D = \frac{1}{2r}$$

$$\tau_1 = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 4(8 \cdot 10^5)^2}{2(2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 9,81} = 2,35 \cdot 10^5 \text{ с.}$$

Визначимо, у скільки разів швидше осядуть частинки на ту ж відстань у відцентровому полі.

Для частинок, що осідають у відцентровому полі, справедливе співвідношення:

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2\tau_2}{9\eta},$$

де $x = x_0 + h$; $\omega = 2\pi n$ — кутова швидкість обертання центрифуги.

Час осідання у відцентровому полі складе:

$$\tau_2 = \frac{9\eta \ln(x_0 + h)/x_0 \cdot 4D^2}{2(\rho - \rho_0)4\pi^2 n^2};$$

$$\tau_2 = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(0,15 + 0,10)/0,15 \cdot 4 \cdot (8 \cdot 10^5)^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot (3,14)^2 \cdot 600^2} = 0,83 \text{ с.}$$

Шукане співвідношення дорівнює

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{2,35 \cdot 10^5}{0,83} = 2,83 \cdot 10^5.$$

На практиці дисперсну систему характеризують розподілом частинок за розмірами і фракціями (вміст дисперсної фази

у заданих інтервалах радіусів частинок). Такий аналіз полідисперсності одержав назву *седиментаційного аналізу*.

Він складається з одержання кривої седиментації, тобто залежності маси осаду m дисперсної фази, яка осіла до певного часу, від часу осадження t . Для монодисперсної системи (з частинками одного розміру) така залежність є лінійною:

$$m = \frac{Q}{H} \nu t, \quad (7.27)$$

де Q — загальна маса дисперсної фази; H — початкова висота стовпа дисперсної системи.

Усі реальні дисперсні системи полідисперсні (частинки дисперсної фази мають різні розміри), і тому швидкості осідання різні для різних фракцій: крупні частинки осідають швидше, малі — повільніше. Тому крива седиментації вигнута до осі ординат.

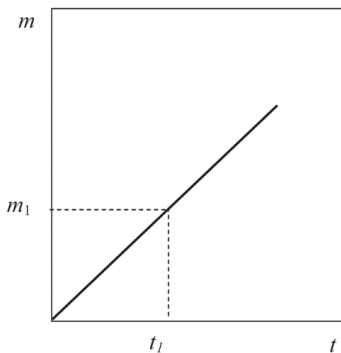


Рис. 7.4. Крива седиментації монодисперсної системи

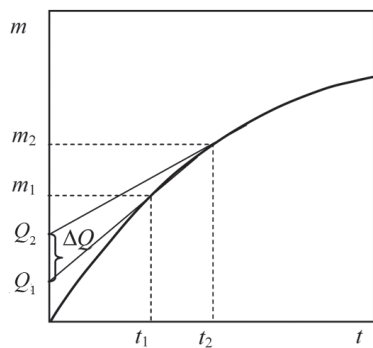


Рис. 7.5. Крива седиментації полідисперсної системи

Тангенси кута нахилу дотичних у даних точках кривої седиментації визначають швидкості седиментації відповідних фракцій частинок. Знаючи швидкість осідання частинок окремих фракцій, за рівнянням (7.20) можна розрахувати їх розміри (радіуси). Загальна кількість дисперсної фази, яка осіла до довільного моменту часу t_1 , виражається рівнянням:

$$m_1 = Q_1 + \left(\frac{dm}{dt} \right)_{t_1} t_1. \quad (7.28)$$

Величина Q_1 визначається відрізком, який відсікається на осі ординат дотичною до кривої седиментації в точці t_1 , і характеризує масу частинок у фракції, які повністю випали в осад до моменту часу t_1 . Оскільки радіус частинок, що пройшли за час t_1 всю висоту

стовпа H дисперсної системи, $r_1 = \sqrt{\frac{9\eta H/t_1}{2(\rho - \rho_0)g}}$, то Q_1 — це маса частинок з $r \geq r_1$. Член $(dm/dt)_{t_1} t_1$ характеризує масу частинок з $r \leq r_1$, які осіли до моменту часу t_1 . Як правило, визначають відносну масу осілих частинок дисперсної фази (в % від загального вмісту дисперсної фази в системі). У цьому випадку $m_{\text{найб}} = 100$ %, а величини Q_1, Q_2 є процентними вмістами фракцій з радіусом відповідно $r \geq r_1, r \geq r_2$ і т. д. Таким чином, можна збудувати інтегральну криву розподілу частинок за їх розмірами — залежність величини Q % від r . Загальний вид такої кривої зображений на рис. 7.6, а.

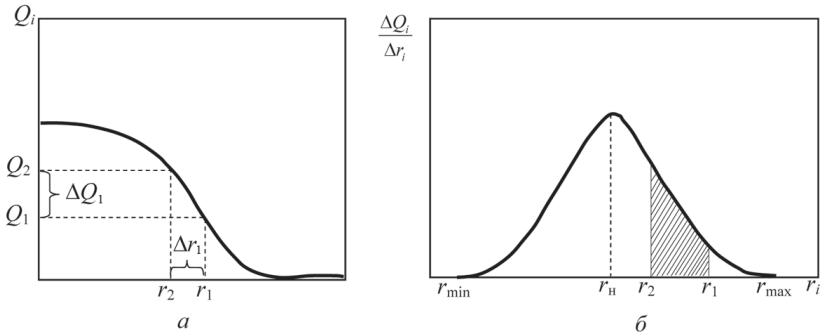


Рис. 7.6. Інтегральна (а) та диференціальна (б) криві розподілу частинок за радіусами

Інтегральна крива дозволяє визначити процентний вміст фракцій. Наприклад, для фракції, яка містить частинки з розміром від r_1 до r_2 , вона дорівнює $\Delta Q_1 = Q_2 - Q_1$.

Більш наочне уявлення про розподіл частинок у дисперсній системі за розмірами дає диференціальна крива розподілу, яка являє собою залежність $\Delta Q_i/\Delta r_i$ (у межі dQ/dr) від радіуса частинок r_i (рис. 7.6, б).

Для її побудови можна використати інтегральну криву, визначаючи збільшення ΔQ_i для серії фракцій Δr_r , або криву седиментації (рис. 7.5), визначаючи ΔQ_i як відрізки, що відсікаються сусідніми дотичними на осі ординат, наприклад, $\Delta Q_1 = Q_2 - Q_1$. Для знаходження $\Delta r_1 = r_2 - r_1$ необхідно визначити радіус частинок, які осіли до моменту часу t_1 і t_2 . Максимум на диференціальній кривій відповідає найбільш характерному для даної системи радіусу частинок. Щоб визначити по кривій розподілу процентний вміст частинок з радіусами від r_1 до r_2 , необхідно взяти відношення площі ділянки під кривою, заштрихованої на рисунку, до площі під всією кривою і помножити на 100.

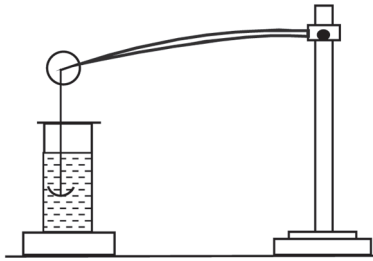


Рис. 7.7. Седиментометр Фігуровського

Для проведення седиментаційного аналізу полідисперсних систем використовують різного типу седиментометри. У седиментометрі Фігуровського (рис. 7.7) до пружного скляного або кварцевого плеча прикріплена на скляній нитці з крючком чашечка, на якій накопичується осад. Прогин плеча вимірюється за шкалою за допомо-

гою мікроскопа. По мірі осідання частинок дисперсної фази прогин плеча збільшується спочатку швидко, внаслідок переважного випадання найбільше важких частинок, а потім все повільніше, включно майже до повного осідання. Визначаючи зміщення кінця нитки вниз по вертикалі і відмічаючи час спостереження, одержують криву седиментації. Такий метод дуже простий, доступний і дає хороші результати.

При дисперсному аналізі високодисперсних систем або систем з малою різницею густини частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища седиментацію проводять у відцентровому полі з використанням ультрацентрифуги.

Таким чином, короткий розгляд молекулярно-кінетичних властивостей дисперсних систем показує, що високодисперсні (ультрамікрогетерогенні) системи принципово не відрізняються від молекулярних розчинів. Їх властивості описуються загальними законами мірностями, але виражені значно слабкіше внаслідок малих величин частинкової концентрації. Властивості ж низькодисперсних (мікрогетерогенних) систем значно відрізняються від властивостей молекулярних розчинів: частинки цих систем не здатні до хаотичного теплового руху, в них не відбуваються дифузія і осмос.



- ✓ Тепловий рух частинок у колоїдних і мікрогетерогенних системах називається броунівським.
- ✓ Кількісною характеристикою броунівського руху є середнє зрушення (зсув) частинки.
- ✓ При $a > 5 \cdot 10^{-6}$ м броунівський рух припиняється.
- ✓ У колоїдних системах, частинки яких значно більше молекул, спостерігається дуже повільна дифузія.

✓ Особливостями осмотичного тиску ліозолів є його мале значення і нестабільність.

✓ Метод підрахунку частинок на двох рівнях за висотою використовують для визначення маси і радіуса частинок дисперсної фази.

✓ На підставі даних розподілу частинок суспензії гумігуту за висотою в полі тяжіння Перрен вперше експериментально визначив число Авогадро.

✓ Седиментаційний аналіз суспензій, емульсій, порошків базується на визначенні швидкості седиментації частинок.

✓ Частинки мікрогетерогенних систем не здатні до хаотичного теплового руху, в цих системах відсутні дифузія і осмос.

✓ У зв'язку з більшим розміром частинок молекулярно-кінетичні властивості золів виражені значно слабкіше, ніж ті самі властивості молекулярних розчинів.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Яка природа броунівського руху і якою величиною він кількісно характеризується?
2. Чому броунівський рух не відбувається у мікрогетерогенних системах?
3. Як теорія броунівського руху підтвердила реальність існування молекул?
4. У чому полягає фізичний зміст коефіцієнта дифузії?
5. Які особливості осмотичного тиску ліозолів? Як він залежить від дисперсності?
6. Чому осмометрію не використовують для визначення розмірів частинок дисперсної фази в колоїдних розчинах?
7. Що таке седиментаційно-дифузійна рівновага? Як можна в умовах рівноваги визначити розміри частинок?
8. У чому полягає сутність седиментаційного аналізу монодисперсної системи? Полідисперсної системи?
9. Як за допомогою диференціальної кривої розподілу частинок за радіусами визначити вміст окремої фракції?
10. Яким чином завдяки ультрацентрифузі можна проаналізувати високодисперсні системи?

7.3. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Дослідження оптичних властивостей дисперсних систем дає цінні відомості про їх структуру, розміри і форму частинок, а також дозволяє визначити концентрацію дисперсної фази.

7.3.1. РОЗСІЯННЯ СВІТЛА

Характерні оптичні властивості дисперсних систем зумовлені їх гетерогенністю і високою дисперсністю, яка лежить в основі їх відміни від гомогенних істинних розчинів. Розглянемо загальні закономірності проходження світла через дисперсні системи.

Якщо пучок світла падає на поверхню будь-якої частинки, лінійні розміри якої більші ніж довжина хвилі падаючого на неї світла, то відбувається відбивання світла за законами геометричної оптики. При цьому частина світла може проникати всередину частинки, зазнавати заломлення, внутрішнє відбивання і поглинатися. У випадку частинок, які мають розміри, менші за половину довжини хвилі падаючого на них світла, відбивання світла від площини частинки в певних напрямках не відбувається, світло розсіюється за всіма напрямками, огинаючи частинки, які зустрічаються

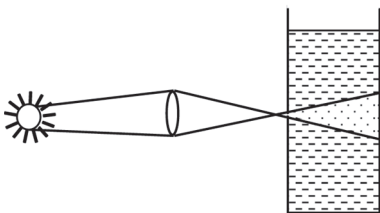


Рис. 7.8. Конус Тіндаля

на його шляху (явище дифракції). Явище розсіяння світла при проходженні світлового пучка через газоподібне або рідке середовище, в якому зависли найдрібніші частинки, вперше спостерігав Дж. Тіндаль у вигляді конуса, що світиться (рис. 7.8). Це явище одержало назву *ефекту Тіндаля*. Він також спостерігав характерне матове світіння голубуватих відтінків колоїдних розчинів на темному фоні при боковому освітленні.

Це світіння отримало назву *опалесценція*.

При пропусканні світла через чисту воду та істинні розчини низькомолекулярних речовин ефект Тіндаля не спостерігається. Такі середовища називаються оптично порожніми. Таким чином, ефект Тіндаля є важливим засобом для виявлення колоїдного стану речовини, тобто ультрамікрогетерогенності системи.

Теорія розсіяння світла була розроблена англійським фізиком Дж. Релеєм (1871 р.). Для систем з непровідними частинками

сферичної форми, радіус яких менший за довжину хвилі падаючого світла, вивів таке рівняння:

$$I_p = I_0 24\pi^3 \frac{vV^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (7.29)$$

де I_p — інтенсивність розсіяного світла; I_0 — інтенсивність падаючого світла; n_1 і n_0 — показники заломлення відповідно дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно; V — об'єм частинки; v — частинкова концентрація; λ — довжина світлової хвилі.



Використовуючи рівняння Релея, порівняємо інтенсивності світла, розсіяного двома емульсіями з однаковим радіусом частинок і концентраціями: бензену у воді (показник заломлення дорівнює 1,500) і *n*-пентану у воді (показник заломлення 1,350). Показник заломлення води дорівнює 1,333.

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2}{\left(\frac{n_2^2 - n_0^2}{n_2^2 + 2n_0^2} \right)^2} = \frac{\left(\frac{1,500^2 - 1,333^2}{1,500^2 + 2 \cdot 1,333^2} \right)^2}{\left(\frac{1,350^2 - 1,333^2}{1,350^2 + 2 \cdot 1,333^2} \right)^2} = 11,34.$$

Отже, емульсія бензену розсіює світло у 11,34 разу інтенсивніше, ніж емульсія *n*-пентану.

Із рівняння Релея можна зробити такі висновки:

1. Інтенсивність розсіяння світла прямо пропорційна частинковій концентрації. Отже, вимірявши інтенсивність розсіяння, можна визначити концентрацію дисперсної фази, що використовується в оптичному методі нефелометрія.

2. Інтенсивність розсіяння світла прямо пропорційна квадрату об'єму частинки (для сферичних частинок — шостого ступеня їх радіуса), що використовується в оптичному методі турбідиметрія, для визначення розмірів частинок дисперсної фази. Однак треба пам'ятати, що теорія застосовна до частинок, розміром не більше 1/20 довжини світлової хвилі. Таким чином, залежність між I_p і V належить тільки до релеївської області. За межами цієї області розсіяння або зникає (у молекулярних розчинах), або переходить у відбивання (у мікрогетерогенних системах).

3. Розсіяння світла перебуває в прямій залежності від різниці квадратів показників заломлення речовини дисперсної фази і дисперсійного середовища, тому світлорозсіяння буде тим більше, чим більшою є ця різниця. При рівності показників заломлення речовин система не розсіює світло.

4. Величина I_p обернено пропорційна λ^4 . Отже, розсіяння коротких хвиль (УФ, синіх) відбувається відносно більш інтенсивно і це дозволяє пояснити забарвлення дисперсних систем. Наприклад, якщо розглядати при боковому освітленні безбарвний золь (мастики, сірки та ін.), то він буде забарвлений у синій колір, бо найбільше розсіяння мають короткі хвилі — синьої та фіолетової частини спектра. Ці ж золі у прямому світлі мають жовто-червоний або червоний колір, що пов'язано з частковою втратою внаслідок розсіяння фіолетової частини спектра. Блакитний колір неба та червоний колір сходу і заходу сонця обумовлені тими самими явищами.

Рівняння Релея є правильним тільки для золів з непровідними частинками (діелектриків). У золів же з провідними частинками, особливо металів, має враховуватися не тільки розсіяння, але і поглинання (абсорбція) світла.

На опалесценцію зовні схожа *флуоресценція*, характерна для істинних розчинів деяких барвників. Вона полягає в тому, що розчин має різне забарвлення у прямому та відбитому світлі, і в ньому можна спостерігати конус Тіндала. Але сутність цих явищ різна. Опалесценція зумовлена розсіянням світла, довжина хвилі при цьому не змінюється. Флуоресценція — це явище селективного поглинання світлового променя й трансформування його в промінь з більшою довжиною хвилі.

7.3.2. ОПТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Рівняння Релея лежить в основі оптичних методів дослідження дисперсних систем, які дозволяють визначити радіус і об'єм частинок, а також їх концентрацію: ультрамікроскопії, нефелометрії, турбідиметрії, світлової та електронної мікроскопії.

Ультрамікроскопія

Ультрамікроскопія від звичайної мікроскопії відрізняється тим, що досліджувана дисперсна система освітлюється збоку, а спостерігають розсіяне світло. Внаслідок цього частинки здаються точками, які світяться на темному фоні, що дозволяє спостерігати частинки з діаметром до 2–3 нм.

Схема ультрамікроскопа показана на рис. 7.9.

Кювету (1) з колоїдним розчином, закріплену на предметному столику мікроскопа, освітлюють збоку інтенсивним пучком світла

від електричної дуги (2), який проходить крізь лінзи (3). Між лінзами поміщена діафрагма (4) (щілина), яка дозволяє освітлювати в кюветі чітко визначений певний об'єм золю. Спостереження ведуть крізь окуляр мікроскопа (5). При цьому на темному фоні бачать точки, які світяться і безперервно рухаються.

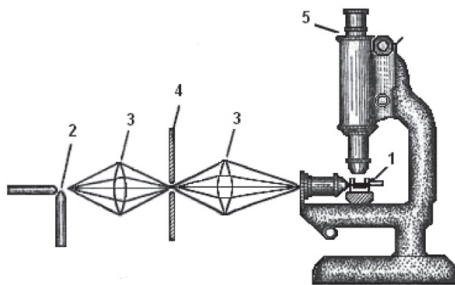


Рис. 7.9. Схема ультрамікроскопа:
1 — кювета; 2 — електрична дуга;
3 — лінзи; 4 — щілина; 5 — мікроскоп

За допомогою ультрамікроскопа не можна безпосередньо визначити розміри і форму частинок, бо спостерігають не частинки, а розсіяне ними світло. Але середній розмір частинок можна знайти таким чином.

За допомогою мікрометричної окулярної шкали ультрамікроскопа виділяють певний об'єм колоїдного розчину і підраховують число колоїдних частинок, які містяться в ньому. Приймаємо, що ρ — густина частинок дисперсної фази; c — масова концентрація золю; V — виділений оптичний об'єм; v — число частинок в об'ємі V ; n — число частинок в одиниці об'єму, $n = v/V$; m — маса окремої частинки, $m = c/n = cV/v$; V_0 — об'єм окремої частинки, $V_0 = m/\rho = cV/\rho v$. Якщо частка має сферичну форму, то її об'єм $V_0 = 4/3\pi r^3$. Прирівнюючи об'єми, маємо $4/3\pi r^3 = cV/\rho v$, звідки:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3cV}{4\pi\rho v}} \quad (7.30)$$

або

$$l = \sqrt[3]{\frac{cV}{\rho v}} \quad (7.31)$$

для частинок, які мають форму куба, де l — довжина ребра куба.



В об'ємі $5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ колоїдного розчину сірки методом поточної ультрамікроскопії підраховано 120 частинок. Масова концентрація колоїдного розчину $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, густина частинок дисперсної фази $1 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Обчислимо радіус частинок дисперсної фази, якщо вони мають сферичну форму.

$$r = \sqrt[3]{\frac{3cV}{4\pi\rho v}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 8,5 \cdot 5 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 3,14 \cdot 120 \cdot 1 \cdot 10^3}} = 9,20 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 0,92 \text{ мкм}.$$

Нефелометрія

Нефелометрія оснований на вимірюванні інтенсивності світла, розсіяного дисперсною системою. Рівнянню Релея (7.29) можна надати форму:

$$I_p = K \cdot \nu V^2 I_0 = K \cdot c \nu I_0, \quad (7.32)$$

де K — константа, яка включає всі параметри, що є сталими при вимірюваннях, а $c = \nu \cdot V$ — об'ємна концентрація дисперсної фази.

Для двох золів з однаковими частинками відношення інтенсивностей розсіяного світла дорівнює відношенню їх концентрацій:

$$\frac{I_{p,1}}{I_{p,2}} = \frac{c_1}{c_2}. \quad (7.33)$$

При однакових концентраціях відношення інтенсивностей дорівнює відношенню об'ємів частинок:

$$\frac{I_{p,1}}{I_{p,2}} = \frac{V_1}{V_2}. \quad (7.34)$$

Приймаючи один із золів за стандартний, можна визначити концентрацію досліджуваного золю або розмір його частинок. Вимірювання проводять за допомогою нефелометрів. Інтенсивності світла, розсіяного стандартним і досліджуваним розчинами, зрівнюють, піднімаючи або опускаючи кювети із золями. Відношення висот двох кювет обернено пропорційне відношенню концентрацій золів, або об'ємів їх частинок.

Турбідиметрія

Турбідиметрія базується на вимірюванні інтенсивності світла, яке пройшло через дисперсну систему.

Розсіяне світло можна вважати фіктивно поглиненим, тоді розсіяння світла відбудеться за законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$\ln \frac{I_0}{I_n} = 2,3A = \tau l, \quad (7.35)$$

де I_0 — інтенсивність падаючого світла; I_n — інтенсивність світла, яке пройшло через шар системи товщиною l ; A — оптична густина; τ — мутність системи.

Мутність $\tau = I_p/I_0$, а звідси і оптична густина згідно з рівнянням (7.29) пропорційні концентрації і квадрату об'єму частинок. Це дозволяє визначити розміри частинок та їх концентрацію за оптичною густиною методом порівняння зі стандартними системами, використовуючи фотоелектроколориметри.

Світлова та електронна мікроскопія

Найбільш інформативним методом визначення дисперсності і форми частинок є світлова та електронна мікроскопія. За допомогою цих методів можна безпосередньо спостерігати частинки і вимірювати їх розміри. Нижня межа світлової мікроскопії складає ~100 нм, електронної мікроскопії до 2–5 нм.

При дисперсійному аналізі, який проводиться за допомогою світлового мікроскопа, найчастіше визначають статистичний діаметр (або радіус), який характеризує один лінійний розмір частинки. Причому при аналізі дисперсних частинок у системах його усереднюють і визначають середньочисельний або середньомасовий (об'ємний) радіус, умовно замінюючи реальну полідисперсну суміш системою частинок правильної форми та однакового розміру.

Для аналізу використовують лабораторний оптичний мікроскоп будь-якого типу, в окуляр якого вставляється мікрометрична сітка. Вона розбиває поле зору мікроскопа на квадрати, в яких ведеться підрахунок частинок за фракціями.

Для зручності обробки результатів частинки системи згруповують за фракціями, які відповідають певним інтервалам розмірів. Результати дисперсного аналізу оформляють графічно у вигляді гістограм, інтегральних і диференціальних кривих розподілу (див. 7.2.4).

При дисперсному аналізі, який виконується за допомогою електронного мікроскопа, одержують електронні мікрофотографії частинок дисперсних систем і по них визначають розміри й гранулометричний склад. Електронний мікроскоп є приладом, в якому освітлювачем служить пучок електронів. Це дозволяє збільшити роздільну здатність мікроскопа й безпосередньо бачити або фотографувати колоїдні частинки.

Електронні мікроскопи за електронно-оптичними системами поділяються на електростатичні і електромагнітні. Принципова оптична схема електронних мікроскопів аналогічна схемам світлових мікроскопів з тією лише різницею, що оптичні елементи

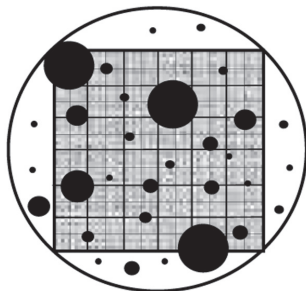


Рис. 7.10. Порошок у полі зору окуляра мікроскопа з мікрометричною сіткою

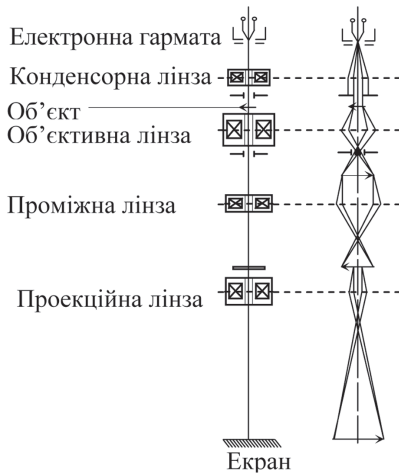


Рис. 7.11. Схема будови електронного мікроскопа

останніх замінені електричними елементами. Джерелом електронів є електронна гармата, яка складається із катода, управляючого електрода та анода. Електронна гармата створює пучок швидких електронів, який за допомогою конденсорної лінзи формується і спрямовується через конденсорну діафрагму на об'єкт дослідження. Проходячи крізь об'єкт, пучок потрапляє в об'єктивну лінзу, яка створює перше збільшення, потім через апертурну діафрагму та проекційну лінзу на флуоресцентний екран (за необхідності

фіксується на фотоплівці), який під дією електронів починає світитися і утворює зображення. Одержання контрастного зображення в електронному мікроскопі зумовлене тим, що різні ділянки зразка по-різному розсіюють електрони, що проходять крізь них. Для безперешкодного проходження електронів у мікроскопі створюється вакуум порядку 10^{-2} – 10^{-3} Па.

Електронна мікроскопія, незважаючи на деякі недоліки (дослідження сухих зразків і трудомісткість обслуговування), з успіхом застосовується для вивчення високодисперсних систем у біології, медицині та фармації.



- ✓ Розсіяння світла — основна оптична властивість золю.
- ✓ Колоїдний розчин завжди можна відрізнити від істинного за допомогою ефекту Тіндаля.
- ✓ Відповідно до теорії Релея під дією електричного поля світлової хвилі в частинках золів діелектриків виникають індуковані диполі, які стають новими джерелами випромінювання.
- ✓ Інтенсивність розсіяного світла прямо пропорційна частинковій концентрації та квадрату об'єму частинки (у релеєвській області).

✓ Інтенсивність розсіяного світла обернено пропорційна довжині хвилі в четвертому ступені, тому безбарвні золі в прохідно-му світлі мають жовто-червоне забарвлення, а у відбитому — синє.

✓ В ультрамікроскопі спостерігають світло, розсіяне частинками, за допомогою звичайного мікроскопа.

✓ Мінімальний розмір частинок, визначених за допомогою ультрамікроскопа, складає близько 3 нм.

✓ Нефелометрія базується на вимірюванні інтенсивності розсіяного світла, яка пропорційна концентрації золю і об'єму його частинок.

✓ У турбідиметричному методі визначають розміри частинок та їх концентрацію за оптичною густиною.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Чим відрізняються оптичні властивості мікрогетерогенних і колоїдних систем?

2. Що таке опалесценція?

3. Як найпростіше відрізнити колоїдний розчин від істинного?

4. Які висновки можна зробити з рівняння Релея?

5. У чому полягають особливості методу ультрамікроскопії? Для яких дисперсних систем застосовують цей метод? Які характеристики дисперсних систем можуть бути визначені цим методом?

6. Які оптичні методи використовують для визначення розмірів частинок дисперсних систем? Які межі застосування (за дисперсністю) цих методів?

7. Які переваги і недоліки електронної мікроскопії при застосуванні її в аналізі колоїдних систем?

8. У чому полягає сутність методу нефелометрії? Турбідиметрії?

7.4. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

7.4.1. ПОДВІЙНИЙ ЕЛЕКТРИЧНИЙ ШАР

Утворення подвійного електричного шару

Електричні властивості високодисперсних систем зумовлені наявністю на поверхні частинок дисперсної фази *подвійного електричного шару* (ПЕШ) іонів. Подвійний електричний шар іонів може утворюватися внаслідок вибіркової адсорбції одного із іонів електроліту, який міститься в розчині, за рахунок поверхневої дисоціації функціональних груп речовини дисперсної фази або орієнтації полярних молекул на міжфазній межі.

Наприклад, при утворенні гідрозолу AgI за реакцією подвійного обміну між AgNO_3 і KI на мікрочастиках AgI , які утворюються, адсорбуються іони, які входять до його складу (Ag^+ , I^-) або ізоморфні іони Cl^- , Br^- , CNS^- , здатні добудовувати його кристалічну ґратку (правило Панета–Фаянса). Якщо в розчині надлишок AgNO_3 , то будуть адсорбуватися Ag^+ -іони. Вони досить міцно пов'язані з ґраткою кристала хімічними силами залишкових валентностей. При цьому тверда фаза заряджається позитивно. Надлишкові аніони NO_3^- притягуються до адсорбованих іонів Ag^+ внаслідок кулонівської взаємодії. Таким чином, на межі поділу фаз утворюється подвійний електричний шар, подібний конденсатору. Іони внутрішньої обкладки (Ag^+) називаються *потенціалвизначальними*, іони зовнішньої обкладки (NO_3^-) — *протиіонами*. Якщо гідрозоль одержали в надлишку KI , то адсорбуються іони I^- (потенціалвизначальні), а іони K^+ — протиіони.

Виникнення подвійного шару внаслідок поверхневої дисоціації функціональних груп речовини дисперсної фази можна розглянути на прикладі утворення золю силіцій (IV) оксиду. Поверхневі молекули SiO_2 взаємодіють із дисперсійним середовищем, утворюючи гідрогенсилікатну кислоту. Остання дисоціює, причому іони H^+ переходять у рідку фазу, а іони SiO_3^{2-} , як більш міцно зв'язані з поверхнею частинок, залишаються у твердій фазі. Внаслідок електростатичного притягання іони H^+ утворюють з поверхневими SiO_3^{2-} іонами подвійний електричний шар. Отже, в цьому випадку потенціалвизначальними є силікат-іони SiO_3^{2-} , а протиіонами — іони H^+ .

І, нарешті, ще одним способом утворення подвійного шару є орієнтація полярних молекул на міжфазній межі. Наприклад, при

одержанні водних емульсій вуглеводнів із використанням як стабілізатора звичайного мила, молекули стабілізатора (емульгатора) орієнтовані на міжфазній межі таким чином, що вуглеводневі ділянки направлені до дисперсної фази, а полярні групи — до води.

Будова подвійного електричного шару

Першу модель подвійного електричного шару запропонував Г. Гельмгольц (1879). Відповідно до цієї моделі подвійний шар є плоским конденсатором, одна обкладка якого міститься в твердій фазі, а друга — у розчині. Потенціал у такому подвійному шарі падає лінійно, як і потенціал у плоскому конденсаторі (рис. 7.12).

Подальшим розвитком теорії будови подвійного електричного шару були роботи Л. Гуї (1910) і Д. Чепмена (1913). За їх моделлю протиіони утворюють не плоский, а розмитий шар, причому концентрація зарядів у ньому плавно падає зі збільшенням відстані від поверхні. Шар протиіонів у теорії Гуї–Чепмена називається *дифузним шаром*. Його формування визначається, з одного боку, електростатичним притяганням до зарядженої поверхні, а з іншого — тепловим рухом, який розсіює іони по всьому об'єму рідкої фази.

Основи сучасної теорії будови подвійного електричного шару були розроблені О. Штерном (1924). Відповідно до цієї теорії формування шару протиіонів визначається не тільки електростатичною взаємодією із зарядженою поверхнею, але й адсорбцією. Адсорбційні сили діють на дуже коротких відстанях. Теорія також враховує, що протиіони мають цілком певні кінцеві розміри. Тому частина протиіонів міститься на молекулярній відстані (δ) від поверхні (рис. 7.13), вони міцно зв'язані з поверхнею електростатичними і адсорбційними силами. Цей шар, подібний до шару Гельмгольца, називається адсорбційним шаром, його товщина приймається рівною діаметру протиіонів. Друга частина протиіонів, необхідна для компенсації потенціалвизначальних іонів, утворює дифузний шар, який має ті самі властивості,

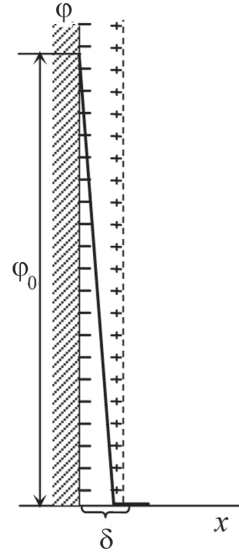


Рис. 7.12. Подвійний електричний шар Гельмгольца і відповідний стрибок потенціалу

що й дифузний шар Гуї-Чепмена, його товщину визначають рівнянням:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0RT}{2F^2I}}, \quad (7.36)$$

де ε — діелектрична проникність середовища; ε_0 — електрична стала; F — число Фарадея; I — іонна сила розчину.



Обчислимо товщину дифузного іонного шару λ на поверхні частинок барій сульфату, що знаходяться у водному розчині NaCl концентрацією $25 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Діелектрична проникність розчину ε при 288 К дорівнює 82,2, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$.

Для електроліту NaCl іонна сила дорівнює:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c \cdot 1^2 + c \cdot 1^2) = c.$$

Визначимо концентрацію розчину NaCl у моль $\cdot \text{м}^{-3}$:

$$c = \frac{25}{M} = \frac{25}{58,44} = 0,428.$$

Отже, $I = 0,428$. Знаходимо товщину дифузного шару λ :

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0RT}{2F^2I}} = \sqrt{\frac{82,2 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,31 \cdot 288}{2 \cdot 96500^2 \cdot 0,428}} = 1,477 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 14,77 \text{ нм}.$$

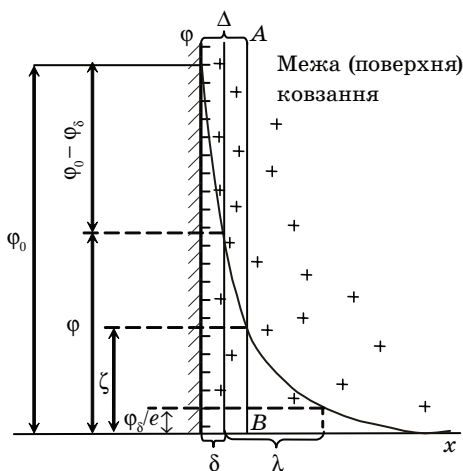


Рис. 7.13. Подвійний електричний шар і зміни в ньому потенціалу

Як видно з рис. 7.13, заряд твердої поверхні характеризує величину поверхневого потенціалу ϕ_0 , який експериментально визначають як електродний потенціал. Падіння потенціалу в ПЕШ

складається з падіння потенціалу φ_δ у дифузній частині ПЕШ і різниці потенціалів $\varphi_0 - \varphi_\delta$ між потенціалвизначальним і адсорбційним шарами. Причому, частина φ_δ -потенціалу дає значення електрокінетичного, або ζ (дзета)-потенціалу, який відповідає різниці потенціалів між межею ковзання рідини і глибиною розчину. Межа ковзання — це межа між нерухомою, зв'язаною з поверхнею, і рухомою частинами подвійного шару, тобто межа між частинкою, здатною до руху в електричному полі, і оточуючою рідиною. Електрокінетичний потенціал обчислюється за експериментальними даними за рівнянням Гельмгольца–Смолуховського:

$$\zeta = \eta u_0 / \epsilon \epsilon_0 E \quad (7.37)$$

або

$$\zeta = \eta \kappa v / \epsilon \epsilon_0 I, \quad (7.38)$$

де η — в'язкість середовища; u_0 — лінійна швидкість руху фаз; E — напруженість електричного поля; κ — питома електрична провідність середовища; v — об'ємна швидкість руху середовища; I — сила струму.

Вплив різних факторів на електрокінетичний потенціал

Відзначимо деякі найбільш характерні властивості електрокінетичного потенціалу. Передусім, його величина залежить від концентрації електролітів, присутніх у розчині. Збільшення концентрації іонів у розчині призводить до зменшення товщини дифузного шару і супроводжується зменшенням величини електрокінетичного потенціалу, в той час як величина поверхневого потенціалу φ_0 залишається незмінною. Із цього факту стає зрозумілою суть ізоелектричного стану системи, коли дифузний шар під впливом збільшення концентрації електролітів стискається до товщини δ , а ζ -потенціал дорівнює нулю.

Величина електрокінетичного потенціалу залежить не тільки від концентрації іонів електроліту, але і від їх валентності, причому виняткову роль у цьому випадку відіграють протиіони, тобто іони, заряд яких протилежний заряду твердої поверхні або самої частинки. Здатність протиіонів знижувати величину ζ -потенціалу швидко зростає із збільшенням заряду протиіона. Розряджаюча здатність іонів однакової валентності також різна. Так, катіон впливає тим більше, чим більшим є його об'єм. Для іонів лужних металів отримуємо такий

ряд: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Це пояснюється тим, що із збільшенням об'єму іона збільшується його поляризованість, що дозволяє йому ближче підійти до поверхні. Збільшення радіуса іона також призводить до зменшення його ступеня гідратації, що сприяє входженню іона в гелмгольцівський адсорбційний шар. Особливо великий вплив на ζ -потенціал виявляють одновалентні органічні катіони (основних фарбників та алкалоїдів). Вони легко поляризуються, що зумовлює можливість їх переважного входу в гелмгольцівський шар та зниження ζ -потенціалу.

Дослідження впливу різних іонів на величину ζ -потенціалу привело до відкриття явища перезарядки і різного знака поверхневого і електрокінетичного потенціалу для однієї й тієї ж межі поділу. Дослід показав, що іони водню, іони вищої валентності, а також ряд аніонів не тільки здатні дуже знизити величину ζ -потенціалу, але й викликати зміну його знака. Така дія окремих іонів пояснюється тим, що вони по відношенню до поверхні мають не тільки електростатичний, але й значний адсорбційний потенціал (рис. 7.14).

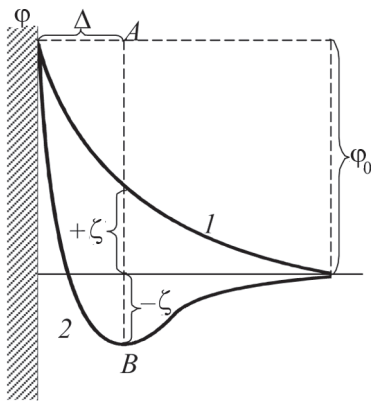


Рис. 7.14. Схема, яка пояснює зміну знака ζ -потенціалу

Така специфічна адсорбція пов'язана з поляризованістю цього іона, або з поляризацією іонів та молекул, які містяться на поверхні. На рис. 7.14 зображена схема, що пояснює зміну знака електрокінетичного потенціалу.

Межа ковзання між зв'язаними та вільними протиіонами відповідає АВ. Крива падіння ϕ -потенціалу (2) відсікає на лінії АВ деякий відрізок, розташований під віссю абсцис. Це відповідає негативно-му значенню ζ -потенціалу. Останнє вказує на те, що в адсорбційній частині ПЕШ міститься надлишок аніонів, що і дає $\zeta < 0$. Крива (1) характеризує зміну ϕ -потенціалу до перезарядження. Тут ζ -потенціал має позитивне значення.

При розведенні колоїдного розчину ζ -потенціал збільшується, але разом з тим при розведенні можуть десорбуватися потенціалвизначальні іони, що призводить до зменшення ϕ_0 - і відповідно ζ -потенціалу. Такий самий вплив чинить і підвищення температури: внаслідок зростання інтенсивності теплового руху товщина

дифузного шару збільшується, але одночасно зростає десорбція потенціалвизначальних іонів.



✓ *Подвійний електричний шар утворюється за рахунок вибіркової адсорбції іонів або поверхневої дисоціації функціональних груп.*

✓ *Частина протиіонів зв'язана із зарядженою поверхнею електростатичними і адсорбційними силами (адсорбційний шар протиіонів), друга частина протиіонів під дією теплового руху розповсюджується в глиб фази, утворюючи дифузний (розмитий) шар.*

✓ *Дзета-потенціал — це потенціал між межею ковзання та глибиною розчину.*

✓ *Дзета-потенціал визначає стійкість системи.*

7.4.2. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА

Класифікація електрокінетичних явищ

Електрокінетичні явища ґрунтуються на взаємозв'язку між електричними та кінетичними властивостями дисперсних систем.

Електрокінетичними називають явища, які спостерігаються в дисперсних системах і полягають у тому, що частинки або рідина переміщуються під дією різниці потенціалів, або різниця потенціалів виникає внаслідок переміщення частинок або рідини.

Електрокінетичні явища класифікуються таким чином:

1) електрокінетичні явища першого роду — відносно переміщення фаз під дією різниці потенціалів, до них належать: а) *електрофорез* — переміщення частинок дисперсної фази відносно нерухомого дисперсійного середовища; б) *електроосмос* — переміщення рідини відносно твердої поверхні капілярно-пористих мембран;

2) електрокінетичні явища другого роду — виникнення різниці потенціалів внаслідок вимушеного відносного переміщення фаз, до них належать: а) *потенціал седиментації* — виникнення різниці потенціалів при пересуванні частинок у нерухомій рідині; б) *потенціал протікання* — виникнення різниці потенціалів при пересуванні рідини відносно нерухомої твердої поверхні.

Електрофорез

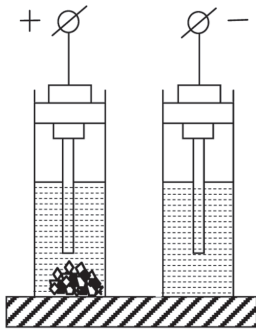


Рис. 7.15. Схема експерименту Рейсса з електрофорезу

У 1808 році професор Московського університету Ф.Ф. Рейсс провів два цікавих експерименти, які лягли в основу дослідження електричних властивостей дисперсних систем. У першому досліді (рис. 7.15) він у шматок мокрої глини занурив дві скляні трубки, заповнив їх водою і помістив у них електроди. При пропусканні сталого електричного струму частинки глини відривалися від поверхні і рухалися до позитивного електроду. Це явище пересування частинок дисперсної фази в постійному електричному полі було названо електрофорезом (катафорезом).

Механізм електрофорезу полягає в тому, що під дією електричного поля подвійний шар іонів розривається на межі ковзання, частинка набуває заряду і переміщується до протилежно зарядженого електроду (рис. 7.16), протиіони дифузного шару переміщуються в протилежний бік.

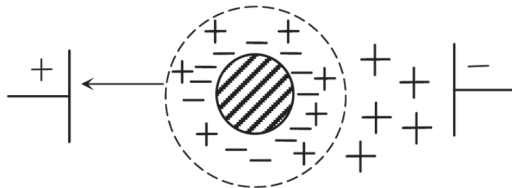


Рис. 7.16. Схема руху колоїдної частинки при електрофорезі

Однак при спостереженні явища електрофорезу здається, що вся рідина рухається до одного електроду. Це тому, що для утворення подвійного електричного шару потрібна дуже мала кількість електроліту. Так, наприклад, було встановлено, що при електрофорезі золю арсен сульфідну, стабілізованого сульфідною кислотою, на 0,67 г частинок, які виділилися на аноді, виявилось тільки 10^{-5} г водню, що виділився на катоді. Звідси свого часу був зроблений неправильний висновок про односторонність електрофорезу.

Швидкість електрофорезу залежить від величини електрокінетичного потенціалу й визначається рівнянням Гельмгольца–Смолуховського:

$$u_0 = \varepsilon_0 \varepsilon E \zeta / \eta, \quad (7.39)$$

де u_0 — лінійна швидкість переміщення дисперсної фази (частинки); ε — діелектрична проникність середовища; ε_0 — електрична стала, що дорівнює $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$; E — напруженість електричного поля; ζ — електрокінетичний потенціал; η — в'язкість середовища.

Швидкість переміщення дисперсної фази, віднесена до одиниці напруженості електричного поля, називається *електрофоретичною рухомістю* і визначається рівнянням:

$$u_{\text{ефр}} = \frac{u_0}{E} = \frac{h}{tE} = \frac{hl}{tU} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\eta}, \quad (7.40)$$

де h — шлях, пройдений дисперсною фазою (частинкою) за час t ; l — відстань між електродами; U — прикладена різниця потенціалів.

Частіше рівняння Гельмгольца–Смолуховського записують відносно ζ -потенціалу (7.37).

Експериментально електрофорез досліджують шляхом спостереження за переміщенням окремих частинок в електричному полі за допомогою мікроскопа (мікроелектрофорез), або за переміщенням межі поділу колоїдна система–дисперсійне середовище до одного із електродів (макроелектрофорез). Останній метод називається *методом рухомої межі*.

За цим методом електрофорез проводять в U-подібній градуйованій скляній трубці (1), що має внизу кран (2), з'єднаний гумовим шлангом (3) зі скляною лійкою (4), в яку наливають досліджуваний золь (рис. 7.17). В U-подібну трубку наливають необхідну кількість (~1/3 трубки) бокової рідини (ультрафільтрат золю або розчин електроліту з електричною провідністю, що дорівнює провідності золю), вставляють електроди і, обережно відкриваючи кран, досягають чіткої межі золь–бокова рідина. Після занурення електродів у рідину кран закривають і вимірюють час t , за який межа під дією електричного поля підійметься на певну відстань h .

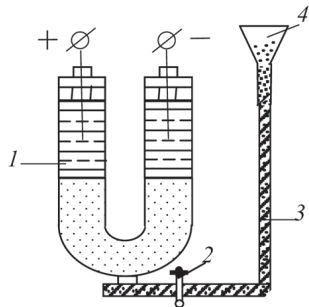


Рис. 7.17. Схема приладу для проведення електрофорезу:
1 — U-подібна трубка;
2 — кран;
3 — гумовий шланг;
4 — скляна воронка



Визначимо величину електрокінетичного потенціалу частинок золю ферум (III) гідроксид за такими даними електрофорезу: за 6 хв частинки гідрозолу під дією електричного поля постійного струму зміщуються до анода на 7 мм, відстань між електродами — 20 см, прикладена різниця потенціалів — 100 В, діелектрична проникність середовища — 78,2, в'язкість середовища — $8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

Електрокінетичний потенціал знаходимо за рівнянням:

$$\zeta = \frac{\eta hl}{\epsilon_0 \epsilon t U} = \frac{8,94 \cdot 10^{-4} \cdot 7 \cdot 10^{-3} \cdot 20 \cdot 10^{-2}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 78,2 \cdot 6 \cdot 60 \cdot 100} = 50,26 \cdot 10^{-3} \text{ В} = 50,3 \text{ мВ.}$$

Електроосмос

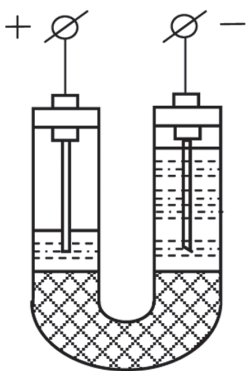


Рис. 7.18. Схема експеримента Рейсса з електроосмосу

У другому досліді (рис. 7.18) Ф.Ф. Рейсс заповнив середню частину U-подібної скляної трубки товченим кварцем, налив води, занурив електроди і пропустив сталий електричний струм. Через деякий час рівень води в коліні трубки з негативним електродом підвищився, а в другому — знизився. Це явище переміщення дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази в постійному електричному полі одержало назву електроосмосу.

Механізм електроосмосу можна пояснити таким чином. На внутрішній поверхні капілярів мембрани внаслідок поверхневої дисоціації функціональних груп утворюється подвійний електричний шар. При накладенні електричного поля дифузний шар протиіонів по межі ковзання рухається паралельно нерухомому адсорбційному шару (рис. 7.19) до електрода відповідного знака, при цьому з ним рухається і певна частина дисперсійного середовища, бо між гідратною оболонкою іона і оточуючою рідиною діють сили молекулярного тертя.

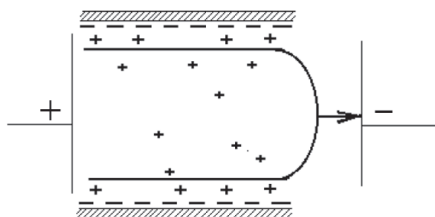


Рис. 7.19. Схема руху рідини при електроосмосі

До протилежного електрода рухаються ті іони з об'єму рідини, які мають знак протилежний знаку протиіонів.

Швидкість переміщення дисперсійного середовища, віднесена до одиниці

напруженості електричного поля, називається *електроосмотичною рухомістю* і визначається:

$$u_{\text{еор}} = \frac{u_0}{E} = \frac{v}{SE} = \frac{vI}{SV} = \frac{vI}{SIR} = \frac{v\kappa S}{SI} = \frac{v\kappa}{I} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta}{\eta}, \quad (7.41)$$

де v — об'ємна швидкість переміщення середовища ($v = u_0 S$); S — площа поперечного перерізу капілярів; I — сила струму; R — електричний опір; κ — питома електрична провідність.

У цьому випадку ζ -потенціал обчислюють за рівнянням:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\varepsilon_0 \varepsilon E} = \frac{\eta u_{\text{еор}}}{\varepsilon_0 \varepsilon} = \frac{\eta \kappa v}{\varepsilon \varepsilon_0 I}. \quad (7.42)$$



Розрахуємо об'єм розчину калій хлориду, перенесений через мембрану із кварцу за 30 хв у результаті електроосмосу, якщо електрокінетичний потенціал поверхні кварцу — 63,5 мВ, сила струму — $4 \cdot 10^{-4}$ А, питома електрична провідність розчину — $1,8 \cdot 10^{-2}$ См \cdot м $^{-1}$, в'язкість середовища — $1 \cdot 10^{-3}$ Па \cdot с, діелектрична проникність — 80,1.

Обчислимо об'ємну швидкість переміщення фази:

$$v = \frac{\zeta \varepsilon \varepsilon_0 I}{\eta \kappa} = \frac{63,5 \cdot 10^{-3} \cdot 80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 4 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,8 \cdot 10^{-2}} = 1,00 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 0,001 \text{ мл} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Визначимо об'єм розчину KCl, перенесений за 30 хвилин:

$$V = 0,001 \cdot 60 \cdot 30 = 1,8 \text{ мл}.$$

Експериментально електроосмос досліджують за перенесенням рідини через мембрану (капілярно-пористі матеріали, діафрагма) до одного з електродів.

Для проведення вимірювань використовують різного типу установки. Одна із них наведена на рис. 7.20. Пориста діафрагма (1), яку зажимають між фланцями (2, 3), розділяє дві симетричні посудини (4) з відліковими капілярними трубками (5) і неполяризованими електродами (6) (Cu/CuSO₄-агар). Комірку заповнюють розчином електроліту так,

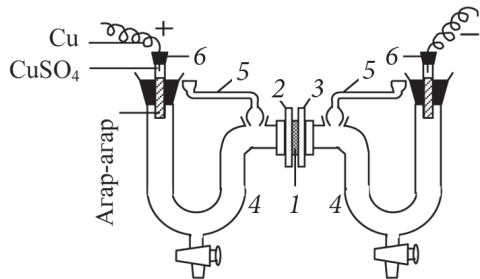


Рис. 7.20. Схема приладу для проведення електроосмосу:

- 1 — пориста діафрагма; 2, 3 — фланці;
- 4 — посудини; 5 — відлікові трубки;
- 6 — електроди

щоб меніск рідини містився посередині градуїюваних трубок. З'єднавши електроди із зовнішнім джерелом струму, вимірюють об'єм переміщеної рідини (V) за якийсь час (t) у капілярних трубках внаслідок електроосмосу в діафрагмі (I). Об'ємну швидкість електроосмотичного переносу рідини розраховують із відношення: $v = V/t$.

Потенціал протікання і седиментації

У 1859 році Г. Квінке відкрив явище, протилежне електроосмосу — при протіканні під тиском рідини через пористу діафрагму виникає різниця потенціалів (рис. 7.21, *a*), яку називають потенціалом протікання.

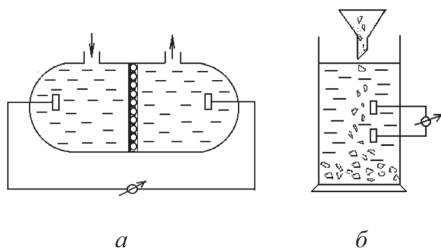


Рис. 7.21. Схема експериментів Квінке з потенціалу протікання (*a*) і Дорна з потенціалу седиментації (*б*)

Це явище зумовлене наявністю ПЕШ на межі поділу фаз. При протіканні під тиском рідини через пористу діафрагму відбувається деформація ПЕШ та іони дифузного шару зміщуються в напрямку потоку рідини. Внаслідок цього руху зарядів вздовж межі виникає поверхневий струм і різниця потенціалів на кінцях капілярів діафрагми; ця різниця потенціалів, у свою чергу, приводить до появи струму провідності у зворотному напрямку. Різниця потенціалів збільшується, доки ці струми не зрівняються, і в стаціонарних умовах є постійною. Потенціал протікання визначається таким рівнянням:

$$U_{\text{п}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta p}{\eta \kappa}, \quad (7.43)$$

де p — тиск, що викликає течію рідини.



Водний розчин калій хлориду під тиском $2,7 \cdot 10^4$ Па проходить крізь колодієву мембрану. Обчисліть потенціал протікання, якщо ζ -потенціал дорівнює 68 мВ, питома електрична провідність середовища — $0,141 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, діелектрична проникність середовища — 80,1, в'язкість середовища — $8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

$$U_{\text{п}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta p}{\eta \kappa} = \frac{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 80,1 \cdot 68 \cdot 10^{-3} \cdot 2,7 \cdot 10^4}{8,94 \cdot 10^{-4} \cdot 0,141} = 1,033 \cdot 10^{-2} \text{ В} = 10,33 \text{ мВ}.$$



Обчисліть електрокінетичний потенціал на межі керамічний фільтр-водний розчин КСІ, якщо при протіканні розчину під тиском $p = 3,1 \cdot 10^4$ Па потенціал протікання дорівнює $U_{\text{п}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ В. Властивості дисперсійного середовища при 298 К: питома електрична провідність $\kappa = 0,141$ См \cdot м $^{-1}$, в'язкість $\eta = 8,94$ 1,2 $\cdot 10^{-4}$ Па \cdot с, діелектрична проникність $\varepsilon = 78,5$.

$$\zeta = \frac{U_{\text{п}} \eta \kappa}{\varepsilon_0 \varepsilon p} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 8,94 \cdot 10^{-4} \cdot 0,141}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 78,5 \cdot 3,1 \cdot 10^4} = 0,07 \text{ В} = 70 \text{ мВ}.$$

Ф.Е. Дорн у 1878 році виявив, що при осіданні суспензії кварцу під дією сили тяжіння виникає різниця потенціалів між рівнями різної висоти (рис. 7.21, б) — потенціал седиментації.

При осіданні дисперсних частинок під дією сили тяжіння подвійні електричні шари, які оточують частинку, деформуються за рахунок тертя об шар рідини. Внаслідок цього дифузні іони відстають від частинок, які рухаються, і по висоті осідання виникає різниця потенціалів.

Потенціал седиментації визначають за рівнянням:

$$U_c = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta \varphi (\rho - \rho_0) g}{\eta \kappa}, \quad (7.44)$$

де ρ і ρ_0 — густина дисперсної фази і дисперсійного середовища відповідно; g — прискорення сили тяжіння; φ — об'ємна частка дисперсної фази, що для сферичних частинок радіусом r і кількістю n в одиниці об'єму дорівнює $4/3 \pi r^3 \cdot n$.

Значення електрокінетичних явищ

Насамперед відзначимо, що після відкриття електрокінетичних явищ вдалося показати, що ζ -потенціал є найважливішим фактором стійкості колоїдних розчинів і більш грубих дисперсних систем. Зміна стійкості таких систем відбувається симбатно зі зміною ζ -потенціалу.

Дослідження електрофорезу відкрили можливості для характеристики складних природних білків (їх фракційного складу), характеристики ензимів, вірусів, бактерій, формених елементів крові, латексів та ін. Сьогодні електрофорез є фармакопейним методом визначення ступеня чистоти антибіотиків, вітамінів та інших лікарських речовин, за його допомогою лікувальні препарати

вводять в організм людини. Широке застосування знайшов електрофорез на папері, в агаровому або крохмальному гелі для розділення та виділення різних лікарських і біологічно активних речовин. Електрофорез (фронтальний) — це єдиний спосіб прямого визначення абсолютної електрофоретичної рухомості іонів. Компоненти розчину, наприклад, плазми крові мають різні рухомості і тому при тривалому електрофорезі просторово розділяються. Отримані таким чином електрофореграми можуть успішно використовуватися як для діагностики захворювань, так і для контролю за їх перебігом.

Дослідження ζ -потенціалу на межі тверда фаза–рідина за допомогою електроосмосу або потенціалу протікання дозволили зробити важливі висновки про стан поверхні різних твердих тіл. Зокрема, для різних бентонітів було показано, що характер обміну іонів на поверхні, а також багато інших важливих властивостей пов'язані з наявністю певного заряду на поверхні частинок.

Електрофорез та електроосмос знайшли різноманітні технічні застосування. Розглянемо деякі з них.

Електрофорез застосовують у низці виробництв:

а) при покриванні різних металевих поверхонь тонким шаром каучуку із латексу (водної дисперсії каучуку). Негативно заряджені частинки латексу рухаються до анода, яким є металева поверхня, і осаджуються на ньому, утворюючи більш-менш товсту плівку;

б) у виробництвах, де є шкідливі дими та пил, а також при уловлюванні цінних відходів виробництва застосовують електрофільтри. Для цього в димові труби вставляють металеві стрижні, заряджають їх негативно до потенціалу в десятки тисяч вольт, внаслідок чого негативно заряджені тверді частинки диму та пилу осідають на внутрішню поверхню труб.

Електроосмос використовують для вирішення деяких технічних завдань:

а) для електроосмотичного видалення води із насичених нею пористих матеріалів, особливо в тих випадках, коли для зневоднювання одного тиску недостатньо;

б) для електроосмотичного просочення пористих матеріалів речовинами, що підвищують їх якість.

7.4.3. БУДОВА КОЛОЇДНОЇ МІЦЕЛИ

Теорія будови подвійного електричного шару Штерна дозволила пояснити будову частинок дисперсної фази колоїдних систем. Люфобний золь складається з міцел та інтерміцелярної рідини. *Міцела* — це структурна колоїдна одиниця, *інтерміцелярна рідина* — дисперсійне середовище, що розділяє міцели й містить електроліти, неелектроліти і поверхнево-активні речовини.

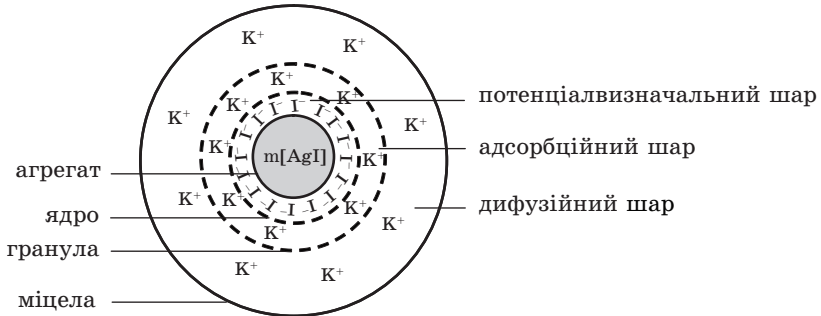
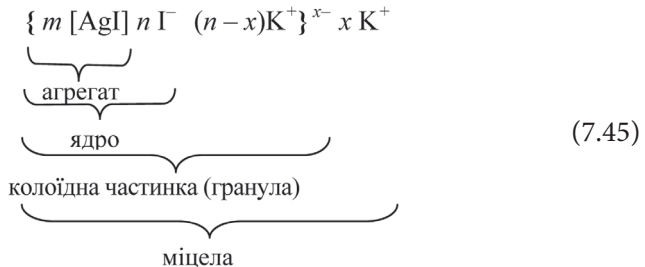


Рис. 7.22. Схема будови міцели золю AgI

Міцела — це кристалик дисперсної фази з оточуючим його подвійним електричним шаром. Тверда фаза, яка міститься всередині міцели, називається *агрегатом* (рис. 7.22), агрегат з потенціалвизначальними іонами — *ядром міцели*. Ядро разом з адсорбційним шаром утворює колоїдну *частинку*, або *гранулу*, яка оточена дифузійним шаром.

Наприклад, склад міцели золю аргентум йодиду, утвореного при надлишку калій йодиду, можна також виразити формулою:



де m — число молекул аргентум йодиду; n — число потенціалвизначальних іонів йоду; $(n-x)$ — число іонів калію в адсорбційному шарі; x — число іонів калію в дифузійному шарі.

Потенціалвизначальними іонами, за правилом Панета–Фанса, є іони йоду, бо вони добудовують кристалічну ґратку AgI,

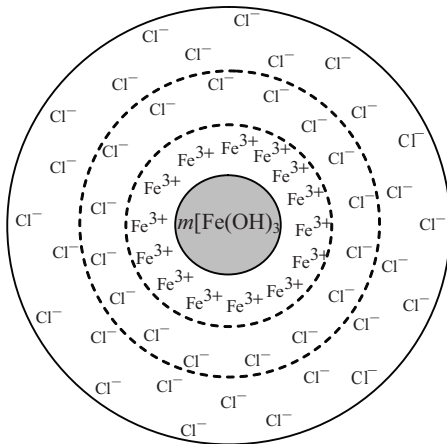


Рис. 7.23. Схема будови міцели золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$

повідним знаком. Наприклад, формула міцели золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$, якщо електролітом-стабілізатором є FeCl_3 , записується таким чином:

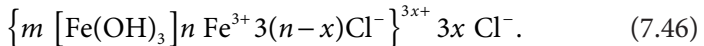


Схема будови міцели золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ зображена на рис. 7.23.



- ✓ Електрофорез — це явище переміщення частинок дисперсної фази в нерухомому дисперсійному середовищі під дією різниці потенціалів.
- ✓ Електроосмос — явище переміщення рідини щодо пористої мембрани під дією різниці потенціалів.
- ✓ Потенціал седиментації (ефект Дорна) — виникнення різниці потенціалів при русі частинок у нерухомій рідині.
- ✓ Потенціал протікання (ефект Квінке) — виникнення різниці потенціалів при русі рідини щодо пористої мембрани.
- ✓ Швидкість електрофорезу пропорційна величині дзета-потенціалу.
- ✓ Електрофорез — це фармакопейний метод визначення чистоти ряду лікарських речовин.
- ✓ Електрофорез на папері, в агаровому або крохмальному гелі використовують для розділення та виділення лікарських і біологічно активних речовин.

- ✓ Електрофореграми біологічних рідин застосовуються для діагностики захворювань і контролю їх течії.
- ✓ Міцела — це структурна одиниця колоїдного розчину.
- ✓ Тверда фаза, яка міститься всередині міцели, називається агрегатом, агрегат з потенціалвизначальними іонами — ядром, ядро з адсорбційним шаром протиіонів — гранулою, гранула з дифузним шаром протиіонів — міцелою.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Як утворюється подвійний електричний шар внаслідок вибіркової адсорбції іонів? Поверхневої дисоціації?
2. Яка будова подвійного електричного шару по теорії Гельмгольца? Теорії Гуї-Чепмена?
3. Які сили визначають формування шару протиіонів за теорією Штерна? З яких частин він складається?
4. Що таке ζ -потенціал? Як він залежить від різних факторів? Чому він є важливою характеристикою колоїдної системи?
5. Які явища називають електрокінетичними? Як їх класифікують?
6. У чому полягає механізм електрофорезу?
7. Як визначити ζ -потенціал електрофоретичним методом? Що таке електрофоретична рухомість?
8. Як застосовують електрофорез у біохімії, фармації, медицині?
9. Як пояснити механізм електроосмосу? Як визначити ζ -потенціал електроосмотичним методом? Де застосовують явище електроосмосу?
10. Що називають колоїдною міцелою? Яка вона за будовою? Що таке агрегат, ядро, гранула? Чому гранула має заряд? Наведіть схему будови та формулу міцели золю арсен сульфїду, якщо електролітом-стабілізатором є сульфїдна кислота.

7.5. СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ЛІОФОБНИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

Ліофобні колоїдні системи, для яких характерні високорозвинена поверхня і слабка взаємодія дисперсної фази та дисперсійного середовища, відрізняються нестійкістю, схильністю до зменшення дисперсності. Питання стійкості колоїдної системи мають велике теоретичне і практичне значення, зокрема для біології, фармації, медицини.

7.5.1. СТІЙКІСТЬ ЛІОФОБНИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ, ВИДИ І ФАКТОРИ СТІЙКОСТІ

Стойкість колоїдної системи — це здатність її зберігати незмінну в часі структуру, тобто дисперсність і рівномірний розподіл дисперсної фази.

За М.П. Песковим розрізняють два види стійкості — кінетичну та агрегативну. *Кінетична*, або *седиментаційна*, стійкість — це здатність протистояти силі тяжіння та процесам осідання (спливання) частинок, тобто зберегти рівномірний розподіл частинок в об'ємі системи. Основними умовами цієї стійкості є висока дисперсність та інтенсивний броунівський рух. *Агрегативна* стійкість — це здатність протистояти агрегації частинок. До факторів, які зумовлюють агрегативну стійкість ліофобних колоїдних систем, належать *електростатичний* — електростатичне відштовхування частинок, пов'язане з наявністю на їх поверхні подвійного електричного шару іонів; *адсорбційно-сольватний* — утворення на поверхні частинок сольватних шарів із молекул дисперсійного середовища або молекул стабілізатора, які перешкоджають їх злипанню; *структурно-механічний* — утворення на поверхні частинок захисних шарів (плівок) з колоїдних поверхнево-активних або високомолекулярних сполук, що володіють пружністю і механічною міцністю.

7.5.2. КОАГУЛЯЦІЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ. КОАГУЛЯЦІЯ ПІД ДІЄЮ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Коагуляцією називають зменшення дисперсності системи в результаті злипання (злиття) частинок дисперсної фази. Коагуляція може відбуватися внаслідок старіння системи, зміни температури, механічної дії, дії електромагнітного поля та ін. Однак найбільш

важливе теоретичне та практичне значення має коагуляція під дією електролітів.

Про коагуляції колоїдних розчинів електролітами було відомо ще першим дослідникам колоїдних систем (Ф. Сельмі, Т. Грем, М. Фарадей, Г. Борщов). Надалі завдяки роботам Г. Шульце, У. Гарді, Г. Фрейндліха, М. Пескова, А. Думанського, Б. Дерягіна та ін. були встановлені закономірності коагуляції ліофобних колоїдних систем електролітами, відомі під назвою *правил коагуляції*:

1. Коагуляцію спричиняють будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається при досягненні певної концентрації. Мінімальна концентрація доданого електроліту, при перевищенні якої спостерігається явна коагуляція, називається *порогом коагуляції*. Поріг коагуляції γ виражають у моль \cdot л⁻¹:

$$\gamma = \frac{c_{\text{ел}} \cdot V_{\text{ел}}}{V_3}, \quad (7.47)$$

де $c_{\text{ел}}$ — концентрація розчину введеного електроліту; $V_{\text{ел}}$ — об'єм його розчину, що спричинив коагуляцію; V_3 — об'єм золю, взятого для дослідження.

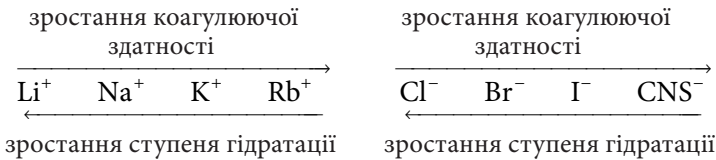
Величину, обернену порогу коагуляції, називають коагулюючою здатністю. *Коагулююча здатність*, V_k — це об'єм золю, скоагульованого одним моль електроліту-коагулятора.

Початок коагуляції можна визначити за різними ознаками: за зміною забарвлення золю, його помутнінням, випаданням осаду і т. д. Проте завжди необхідно вказувати умови, за яких визначений поріг коагуляції.

2. Коагулюючу дію має лише той іон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки. Коагулююча здатність іона тим більша, чим більший його заряд. Ця залежність називається *правилом Шульце-Гарді*, тому що вона вперше була встановлена Г. Шульце у 1882 році та підтверджена У. Гарді в 1900 році, при вивченні коагуляції гідрозолей арсен сульфіді. Для цього золю Шульц знайшов таке співвідношення коагулюючої здатності одно-, дво- і тризарядних катіонів: 1:20:350. Отже, прямо пропорційної залежності між зарядом іона і його коагулюючою здатністю немає. Коагулююча здатність зростає набагато швидше, ніж заряд.

3. У неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча здатність зростає зі зменшенням ступеня гідратації. Наприклад, у ряді одновалентних катіонів і аніонів коагулююча здатність і ступінь гідратації змінюються таким чином:

7. Колоїдна хімія



Таким чином, катіони і аніони однакового заряду по своїй коагулюючій здатності розташовуються у звичайний ліотропний ряд.

4. У органічних іонів коагулююча здатність зростає з підвищенням їх адсорбційної здатності.

5. Початку коагуляції відповідає зниження ζ -потенціалу до критичної величини (25–30 мВ).

6. В осаді, утвореному при коагуляції, завжди присутні іони, які її викликали.

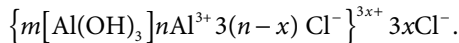


Гідрозоль $\text{Al}(\text{OH})_3$ стабілізований надлишком AlCl_3 . Який об'єм (л) розчину K_2CrO_4 з концентрацією $0,005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ потрібно додати до 0,05 л золю, щоб викликати його явну коагуляцію? Який з іонів доданого електроліту чинить коагулюючу дію? Поріг коагуляції гідрозолу $\text{Al}(\text{OH})_3$ дорівнює $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Знаходимо об'єм електроліту-коагулятора K_2CrO_4 :

$$V_{\text{ел}} = \frac{V_3 \cdot \gamma}{c_{\text{ел}}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,05}{0,005} = 0,0015 \text{ л} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ л}.$$

Запишемо формулу міцели гідрозолу $\text{Al}(\text{OH})_3$, щоб визначити знак заряду колоїдної частинки (гранули):



Заряд колоїдної частинки — позитивний.

Заряд, протилежний заряду колоїдної частинки, має CrO_4^{2-} -іон, він чинить коагулюючу дію.



✓ *Стійкість колоїдної системи називають її здатність зберігати незмінними в часі дисперсність і рівномірний розподіл частинок дисперсної фази.*

✓ *Кінетична стійкість — це здатність протистояти силі тяжіння. Основні чинники: висока дисперсність, інтенсивний броунівський рух.*

✓ *Агрегативна стійкість — це здатність протистояти агрегації частинок. Чинники: електростатичний, адсорбційно-сольватний, структурно-механічний.*

✓ Коагуляцією називають зменшення дисперсності системи в результаті злипання (злиття) частинок.

✓ Поріг коагуляції — це мінімальна концентрація електроліту, перевищення якої викликає коагуляцію. Поріг коагуляції зменшується зі збільшенням заряду коагулюючого іона.

✓ Коагулююча здатність — це об'єм золю, скоагульованого одним моном електроліту.

✓ Критична величина дзета-потенціалу становить $25 \div 30$ мВ.

7.5.3. КІНЕТИКА КОАГУЛЯЦІЇ

Швидкість коагуляції визначається зміною частинкової концентрації золю за одиницю часу $-\frac{dv}{d\tau} = kv^2$. На рис. 7.24 показана залежність швидкості коагуляції від концентрації коагулюючого електроліту. На кривій характерна наявність трьох ділянок. На ділянці *oa* швидкість коагуляції дуже мала (прихована коагуляція), золь можна вважати практично стійким. На ділянці *ab* швидкість коагуляції зростає з підвищенням концентрації електроліту (повільна коагуляція). На ділянці *бв* швидкість коагуляції не залежить від концентрації електроліту (швидка коагуляція). Припускають, що в області швидкої коагуляції будь-яке зіткнення частинок призводить до їх злипання. Число зіткнень за одиницю часу визначається інтенсивністю броунівського руху.

Теорію швидкої коагуляції розробив польський учений М. Смолуховський. Відповідно до цієї теорії процес швидкої коагуляції іде таким чином, що одинарні частинки при зіткненні утворюють подвійну, потім подвійна частинка, зіштовхнувшись з одинарною, утворює потрійну частинку і т.д. Можливі й інші зіткнення, але одночасне зіткнення трьох і більше частинок до розрахунку не бралось у зв'язку з малою ймовірністю такої події. Процес

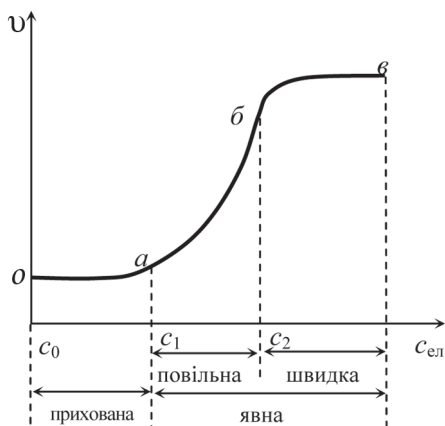


Рис. 7.24. Схема швидкості коагуляції ліофобного золю

коагуляції М. Смолуховський розглядав як реакцію другого порядку, в елементарному акті якої беруть участь дві частинки:

$$-\frac{dv}{d\tau} = kv^2. \quad (7.48)$$

Розділивши змінні, одержуємо:

$$-\frac{dv}{v^2} = kd\tau. \quad (7.49)$$

Інтегруючи (7.49) у межах від v_0 до v і від 0 до τ , маємо:

$$\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} = k\tau. \quad (7.50)$$

Звідки частинкова концентрація золю в момент часу τ дорівнює:

$$v = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau}. \quad (7.51)$$

Введемо час половинної коагуляції θ , замінивши в рівнянні (7.50), v на $\frac{v_0}{2}$ і τ на θ :

$$kv_0 = \frac{1}{\theta}. \quad (7.52)$$

Тоді, об'єднавши (7.51) і (7.52), отримаємо вираз для частинкової концентрації золю в даний момент часу τ :

$$v = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta}. \quad (7.53)$$

За рівнянням (7.53), знаючи v_0 і v для різних значень τ , можна розрахувати θ , а потім за (7.52) — k .



При коагуляції гідрозолю лікарської речовини розчином натрій хлориду за 15 хв число частинок зменшилося вдвічі. Обчислимо число частинок в 1 м^3 золю через 5 хв, якщо початкова кількість частинок становила $2,69 \cdot 10^{14}$.

$$v = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta} = \frac{2,69 \cdot 10^{14}}{1 + \frac{5}{15}} = 2,02 \cdot 10^{14}.$$

М. Смолуховський також вивів рівняння, яке зв'язує константу швидкості коагуляції з коефіцієнтом дифузії D і радіусом сфери притягання r (критична відстань, на яке повинні наблизитися частинки, щоб відбулося їх злипання):

$$k = 4\pi D r. \quad (7.54)$$

Теорія Смолуховського була експериментально підтверджена у багаторазових дослідженнях процесів коагуляції ліофобних колоїдних систем.

7.5.4. ФІЗИЧНА ТЕОРІЯ СТІЙКОСТІ Й КОАГУЛЯЦІЇ

Сучасна фізична теорія стійкості колоїдних систем була розроблена Б. Дерягіним, Л. Ландау (1937) і Е. Фервеем, Я. Овербеком (1941). Відповідно до перших букв прізвищ авторів цю теорію називають *теорією ДЛФО*. Згідно з теорією ДЛФО при наближенні частинок дисперсної фази виникає *розклинюючий тиск* рідини, яка міститься між ними. Цей розклинюючий тиск визначається молекулярними силами притягання і електростатичними силами відштовхування. Сили притягання — це сили Ван-дер-Ваальса, що складаються із сил орієнтаційної, індукційної та дисперсійної взаємодії. Сили відштовхування виникають при перекирванні дифузійних шарів частинок. Стан системи визначається балансом енергії притягання і енергії відштовхування частинок, який визначається рівнянням:

$$U = U_{\text{в}} + U_{\text{п}} = B \cdot e^{-\kappa h} - \frac{A}{h^2}, \quad (7.55)$$

де U — сумарна енергія взаємодії частинок; $U_{\text{в}}$ — енергія відштовхування; $U_{\text{п}}$ — енергія притягання; B — множник, який залежить від значення електричних потенціалів ПЕШ, властивостей середовища, температури; e — основа натурального логарифма; κ — величина, обернена товщині дифузного шару; h — відстань між частинками; A — стала молекулярних сил притягання (стала Гамакера).

На рис. 7.25 ці енергії показані як функції відстані між частинками (енергія відштовхування відкладена вгору, а енергія притягання — вниз від нуля). Результуюча потенціальна крива (3) одержана з перших двох геометричних складанням ординат. На великих відстанях між частинками результуюча крива лежить під віссю абсцис (далекий потенціальний мінімум). На середніх відстанях (~100 нм) крива лежить над віссю абсцис, утворюючи енергетичний бар'єр. Тобто, на цій відстані переважають сили електростатичного відштовхування. На близьких відстанях превалюють сили притягання, ця ділянка кривої знову лежить під віссю абсцис (близький потенціальний мінімум). Якщо енергія, яка відповідає потенціальному бар'єру, менше за середню кінетичну енергію частинок, то вони можуть подолати електростатичні сили відштовхування, наблизитися на дуже малу відстань, де переважають

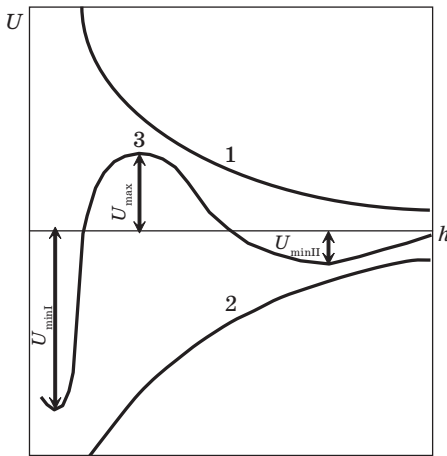


Рис. 7.25. Потенціальні криві взаємодії колоїдних частинок:

- 1 — енергія відштовхування;
- 2 — енергія притягання;
- 3 — результуюча крива.

додаючи електроліт, можна зменшити товщину дифузного шару і тим самим зменшити сили відштовхування настільки, що енергетичний бар'єр зникає, і частинки при наближенні злипаються.

Далекий потенціальний мінімум відповідає далекій взаємодії частинок, коли вони не можуть розійтися (їх держать сили притягання) і не можуть підійти дуже близько, бо цьому заважають сили відштовхування. За таких умов утворюються структуровані системи — гелі.



Обрахуємо і побудуємо потенціальну криву взаємодії сферичних частинок діаметром 200 нм у водному розчині NaCl, якщо потенціал $\varphi_\delta = 20$ мВ, константа Гамакера $A = 0,5 \cdot 10^{-19}$ Дж, параметр $\kappa = 1 \cdot 10^8$ м⁻¹ і температура 293 К. Значення сумарної енергії взаємодії частинок визначити при відстані між їх поверхнями $h = 2, 5, 10, 20$ і 40 нм.

Згідно з теорією стійкості ДЛФО для слабозаряджених поверхонь і невеликих відстаней між ними ($h \leq 50$ нм) сумарна енергія взаємодії між двома частинками радіусом r розраховується за рівнянням:

$$U = U_{\text{в}} + U_{\text{п}} = 2\pi\epsilon_0\epsilon r\varphi_\delta^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}) - \frac{Ar}{12h},$$

де $U_{\text{в}}$ — енергія електростатичного відштовхування частинок; $U_{\text{п}}$ — енергія їх молекулярного притягання; ϵ_0 — електрична стала; ϵ — діелектрична проникність середовища.

молекулярні сили притягання, і злипнутися (тобто провалитися в близьку потенціальну яму). Ця глибока потенціальна яма пояснює механічну міцність коагуляту. Частинки на близьких відстанях міцно зв'язуються за рахунок ван-дер-ваальсових сил, і агрегати, що утворилися, набувають деяких властивостей твердого тіла.

Якщо енергетичний бар'єр високий, частинки не зможуть його подолати і утворити агрегати. Зниження енергетичного бар'єра знижує і агрегативну стійкість системи. Наприклад,

7.5. Стійкість і коагуляція ліофобних колоїдних систем

Знаходимо значення U при $h = 2$ нм:

$$U_b = 2 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 81 \cdot 1 \cdot 10^{-7} \cdot (2 \cdot 10^{-2})^2 \cdot \ln(1 + e^{-0,2}) = 10,77 \cdot 10^{-20} \text{ Дж,}$$

$$U_n = -\frac{0,5 \cdot 10^{-19} \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{12 \cdot 2 \cdot 10^{-9}} = -20,83 \cdot 10^{-20} \text{ Дж,}$$

$$U = 10,77 \cdot 10^{-20} - 20,83 \cdot 10^{-20} = -20,83 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

Аналогічно розраховуємо енергію взаємодії частинок при інших відстанях h :

h , нм	kh	e^{-kh}	$\ln(1 + e^{-kh})$	$U_b \cdot 10^{20}$, Дж	$U_n \cdot 10^{20}$, Дж	$U \cdot 10^{20}$, Дж
5	0,5	0,606	0,474	8,54	-8,33	0,21
10	1,0	0,368	0,313	5,64	-4,16	1,48
20	2,0	0,135	0,126	2,28	-2,08	0,20
40	4,0	0,018	0,018	0,32	-1,04	-0,72

За даними наведених розрахунків будемо графік залежностей U_b, U_n і U від h (рис. 7.26)

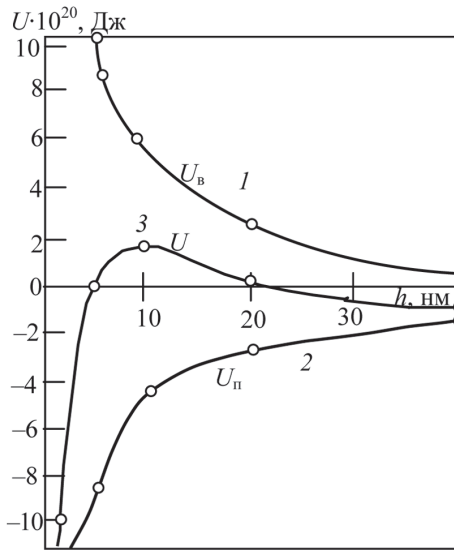


Рис. 7.26. Залежність енергії електростатичного відштовхування U_b , енергії молекулярного притягання U_n та сумарної енергії U взаємодії частинок від відстані між ними

За теорією ДЛФО розрізняють *концентраційну* коагуляцію, яка відбувається в результаті стиснення дифузного шару,

і нейтралізаційну коагуляцію, коли стійкість втрачається внаслідок зменшення поверхневого потенціалу φ_0 .

Концентраційна коагуляція спостерігається у золів із сильно зарядженими частинками при збільшенні концентрації індиферентного електроліту в системі. Єдиною причиною коагуляції в цьому випадку є стискання дифузного шару. При цьому величина поверхневого потенціалу φ_0 не змінюється, а величина ζ -потенціалу значно зменшується. Б. Дерягін і Л. Ландау вивели формулу для розрахунку порога концентраційної коагуляції:

$$\gamma = C \frac{\varepsilon (k T)^5}{A^2 e^6 z^6} = \frac{\text{const}}{z^6}, \quad (7.56)$$

де C — константа, яка залежить від відношення числа зарядів катіона та аніона; ε — діелектрична проникність середовища; A — константа сил притягання; e — заряд електрона; z — заряд іона-коагулятора.

Нейтралізаційна коагуляція спостерігається у золів із слабо зарядженими частинками, які мають низьке значення φ_0 -потенціалу. Таку коагуляцію викликають іони, здатні до специфічної адсорбції на поверхні частинок і заряджені протилежно їм. Адсорбуючись, ці іони знижують поверхневий потенціал, разом із ним знижується і ζ -потенціал. Сили відштовхування зменшуються, і частинки при наближенні злипаються. Поріг нейтралізаційної коагуляції обернено пропорційний квадрату величини заряду іона-коагулятора (правило Ейлерса–Корфа):

$$\gamma = \frac{\text{const}}{z^2}. \quad (7.57)$$

Розраховані за (7.56) і (7.57) відношення значень порогів коагуляції для одно-, дво-, три- і чотиризарядних іонів добре узгоджуються з експериментальними даними. Таким чином, були теоретично обґрунтовані емпіричні правила Шульце–Гарді й Елейрса–Корфа.

7.5.5. ОСОБЛИВІ ВИПАДКИ КОАГУЛЯЦІЇ

Чергування зон стійкості

Це явище спостерігається при додаванні до золю електролітів-коагуляторів із багатозарядними іонами із знаком заряду, протилежним знаку заряду частинки. Для нього характерне існування двох зон стійкості, одна відповідає низьким концентраціям доданого електроліту, друга — більш високим. Пояснити це можна таким чином. При низьких концентраціях кількості доданого електроліту недостатньо для коагуляції і золь стійкий. При подальшому додаванні електроліту відбувається коагуляція золю, а потім, по досягненні деякої певної концентрації багатозарядний іон перезаряджає поверхню частинки і золь знову стає стійким. Нарешті, при великій концентрації доданого електроліту золь остаточно коагулює за механізмом концентраційної коагуляції.

Це явище ще називають «*неправильними рядами*», може спостерігатися і при додаванні до золю потенціалвизначальних іонів протилежного знака, наприклад, при додаванні AgNO_3 до золю галогеніду срібла з негативно зарядженими частинками.

Коагуляція сумішами електролітів

При коагуляції золів сумішами електролітів спостерігаються три ефекти: *адитивність дії*, *антагонізм* і *синергізм* електролітів.

Адитивність полягає в тому, що кожний електроліт діє незалежно, тобто відповідно до своєї коагулюючої здатності і концентрації в суміші (рис. 7.27, крива 1). Якщо поріг коагуляції для одного електроліту дорівнює γ_1 , а для іншого — γ_2 , то для коагуляції необхідно взяти γ_1 молів першого електроліту або γ_2 — другого, або їх суміш з половинних кількостей:

$$\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}.$$

Адитивність характеризується рівнянням:

$$\frac{c_1}{\gamma_1} + \frac{c_2}{\gamma_2} = 1. \quad (7.58)$$

де c_1 і c_2 — концентрації електролітів.

При *антагонізмі* електролітів вони ніби протидіють один одному, і для коагуляції золю їх необхідно більше, ніж за правилом адитивності (рис. 7.27, крива 2).

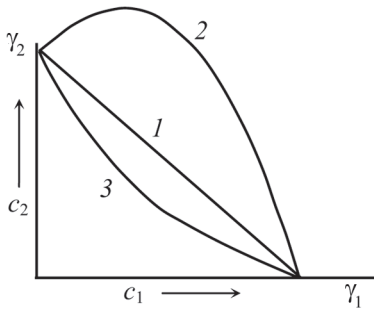


Рис. 7.27. Схема коагуляції ліофобного золю сумішами електролітів:
1 — адитивність; 2 — антагонізм;
3 — синергізм

виявляється, наприклад, при дії суміші LiCl і CaCl_2 на золь HgS .

Взаємна коагуляція колоїдних розчинів

Взаємна коагуляція відбувається при змішуванні золів з протилежно зарядженими частинками. Встановлено, що золі виявляють максимальний вплив один на одного, якщо сумарний заряд їх частинок дорівнює нулю. Електростатичне притягання — не єдина причина взаємної коагуляції. Спостерігається взаємна коагуляція і одноіменно заряджених золів, яку пояснюють хімічною і адсорбційною взаємодією.

Звище звикання золів.

Колоїдний захист і сенсibiliзація

Якщо до золю додавати електроліт невеликими порціями, то коагуляція настає при більш високій концентрації електроліту, ніж при одноразовому його додаванні. Це явище називається *звиканням золю*. Причиною звикання золю може бути повільна адсорбція іонів, заряджених одноіменно з частинкою, яка призводить до збільшення заряду останньої.

При додаванні до ліофобних золів високомолекулярних речовин стійкість їх значно підвищується. Це явище називається *колоїдним захистом*.

Механізм захисної дії полягає в утворенні захисного адсорбційного шару з високомолекулярної речовини. Захисний шар забезпечує сольватацію частинки, сольватні шари створюють великий розклинюючий тиск і перешкоджають злипанню частинок.

Захисна дія підсилюється при утворенні в дисперсійному середовищі достатньо міцної об'ємної структури.

Захисна дія кількісно характеризується *захисним числом*, яке дорівнює числу міліграмів високомолекулярної речовини, яке захищає 10 мл золю від коагуляції при додаванні до нього 1 мл 10 %-ного розчину NaCl.

Захисне число називають «золотим», «срібним», «рубіновим», «залізним» і т.д. залежно від того, який золь приймають за стандарт. Але ні «золоте», ні «рубінове», ні будь-яке інше число не може бути однозначною характеристикою доданого стабілізатора, тому що його захисна дія на той або інший золь дуже специфічна і залежить від багатьох факторів: дисперсності золю, рН системи та ін.

Найбільшу захисну дію чинять білки (желатин, казеїнат натрію, альбумін), менше воно виражене у крохмалю, декстрину, сапонінів.

Велике значення має колоїдний захист для біології та фармації. Білки крові захищають гідрофобні речовини, які містяться в ній, від коагуляції. При послабленні захисної дії білків холестерин відкладається на стінках судин, утворюються камені в нирках, печінці і т.д. Колоїдний захист використовують при виготовленні лікарських препаратів. Прикладом можуть бути протаргол і коларгол — колоїдні препарати срібла, захищені білками.

Якщо кількість високомолекулярної речовини, доданої до золю, дуже мала, то можливе не підвищення, а зниження стійкості. Це явище одержало назву *сенсibilізації*. Сенсibilізацію можна пояснити нейтралізацією поверхневого заряду частинки протилежно зарядженим макроіоном або одночасною адсорбцією макроіона на кількох частинках, при цьому молекула білка як місток зв'язує їх. Містковим механізмом пояснюють агрегацію еритроцитів крові.



- ✓ Концентраційна коагуляція відбувається в результаті стискування дифузного шару. Поверхневий потенціал не змінюється, а дзета-потенціал зменшується.
- ✓ Нейтралізаційну коагуляцію спричиняють іони з високим адсорбційним потенціалом. Вони знижують поверхневий потенціал, разом із ним знижується і дзета-потенціал.
- ✓ При коагуляції сумішшю електролітів спостерігається три ефекти: адитивність, антагонізм і синергізм.

- ✓ Механізм колоїдного захисту полягає в утворенні адсорбційного шару з високомолекулярної речовини.
- ✓ Найбільшу захисну дію чинять білки.
- ✓ Білки крові захищають гідрофобні речовини, що у ній знаходяться, від коагуляції.
- ✓ Колоїдний захист використовують при виготовленні лікарських препаратів.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Що таке стійкість колоїдної системи? Кінетична стійкість? Агрегативна стійкість?
2. Які фактори зумовлюють агрегативну стійкість?
3. Яке явище називають коагуляцією? Які причини коагуляції?
4. Що називають порогом коагуляції? Коагуляційною здатністю?
5. Як залежить коагулююча здатність від заряду іона? Від радіуса іона?
6. Чим відрізняються повільна і швидка коагуляції?
7. Як розрахувати частинкову концентрацію золю в певний момент часу при швидкій коагуляції?
8. Що таке розклинюючий тиск та які сили його визначають?
9. Як за допомогою потенціальної кривої взаємодії колоїдних частинок пояснити причини стійкості та коагуляції колоїдної системи?
10. Який механізм нейтралізаційної коагуляції? Концентраційної коагуляції?
11. Чим пояснити чергування зон стійкості при додаванні електроліту до золю?
12. Які ефекти спостерігаються при коагуляції золю сумішшю електролітів?
13. Чим пояснити взаємну коагуляцію колоїдних розчинів?
14. У чому полягає явище звикання золів?
15. Як пояснити механізм колоїдного захисту? Як він застосовується у фармації?
16. Які причини сенсibiliзації при додаванні до золю високомолекулярної речовини?

7.6. СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Дисперсні системи з рідким і твердим дисперсійним середовищем, як всі конденсовані системи, мають певні механічні властивості — в'язкість, пластичність, пружність, міцність. Ці властивості пов'язані зі структурою системи, і тому їх називають *структурно-механічними*. Ще їх називають *реологічними*, бо *реологія* — наука про деформацію і текучість матеріалів. Реологічні властивості вільнодисперсних і зв'язнодисперсних систем значно відрізняються. Течія вільнодисперсних систем підпорядковується тим самим закономірностям, що і течія чистого дисперсійного середовища, тільки в'язкість їх значно вища, ніж в'язкість середовища.

Зв'язнодисперсні системи мають деякі властивості твердих тіл — здатність зберігати форму, міцність, пружність, еластичність. Однак структура зв'язнодисперсних систем порівняно легко руйнується, і вони набувають здатність до течії.

Проміжні реологічні властивості мають структуровані рідини: вони спроможні текти, але не підпорядковуються законам течії звичайних рідин. Структурована рідина — це система з невеликою концентрацією дисперсної фази, але з яскраво вираженою тенденцією частинок до злипання.

Вивчення реологічних властивостей дисперсної системи дозволяє визначити характер її структури. Особливе значення це має у фармації при виготовленні різних лікарських форм: кремів, паст, мазей, супозиторіїв та ін.

7.6.1. В'ЯЗКІСТЬ ІСТИННИХ РОЗЧИНІВ

Найголовнішою реологічною властивістю є в'язкість. *В'язкість* — це внутрішнє тертя між шарами рідини, які рухаються по відношенню один до одного.

Припустимо, що за допомогою зовнішньої сили тонкий шар рідини приведений до руху із швидкістю v_1 (рис. 7.28). Нижні шари завдяки внутрішньому тертю теж почнуть рухатись, причому швидкість їх руху буде постійно зменшуватися від верхнього до нижнього.

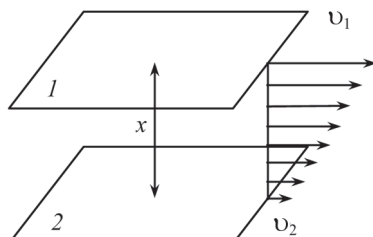


Рис. 7.28. Розподіл швидкості руху рідини між паралельними шарами

За Ньютоном, сила внутрішнього тертя F , рівна за значенням, але зворотна за напрямком прикладеній зовні силі, пропорційна площі шару S , до якої прикладена ця сила, і градієнту швидкості руху dv/dx між шарами:

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}, \quad (7.59)$$

де η — коефіцієнт в'язкості (або *в'язкість*). Якщо $S = 1$ і $\frac{dv}{dx} = 1$, то $\eta = F$, тобто в'язкість дорівнює силі тертя між шарами рідини при площі шару, рівній одиниці, і при градієнті швидкості, теж рівному одиниці. В'язкість вимірюють у Па · с або Н · с · м⁻².

Поділивши обидві частини рівняння (7.59) на S , одержимо:

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dx} = p, \quad (7.60)$$

де $\frac{F}{S}$ — це сила, прикладена до одиниці площі, яку називають *напругою зсуву* p .

Величина $1/\eta$, зворотна в'язкості, називається *текучістю*.

Ф. Пуазейль встановив, що об'єм рідини V , яка витікає з капіляра за час t , дорівнює:

$$V = \frac{\pi r^4 p t}{8 l \eta}, \quad (7.61)$$

де r і l — радіус і довжина капіляра; p — тиск, під яким рідина протікає через капіляр; η — в'язкість рідини.

Рівняння Ньютона і Пуазейля виконуються, якщо рідина тече *ламінарно*, тобто у вигляді паралельних шарів, які мають різну швидкість і не змішуються один із одним. При великих швидкостях ламинарний рух переходить у *турбулентний*, що характеризується виникненням у рідині завихрень.

Рідина, яка підпорядковується законам Ньютона і Пуазейля, називається *ньютонівською*. В'язкість ньютонівської рідини не залежить ні від напруги зсуву, ні від градієнта швидкості:

$$\eta = p/(dv/dx) = \text{const.} \quad (7.62)$$

Істинні розчини низькомолекулярних речовин належать до ньютонівських рідин. В'язкість визначають експериментально за допомогою віскозиметрів різних конструкцій. Найчастіше використовують капілярні віскозиметри (Оствальда, Убелоде) і ротаційні віскозиметри (Шведова, Воларовича).

7.6.2. В'ЯЗКІСТЬ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

В'язкість більшості гідрофобних золів і суспензій при малих концентраціях майже не відрізняється від в'язкості дисперсійного середовища. Із збільшенням концентрації дисперсної фази в'язкість золю або суспензії стає більшою за в'язкість середовища. Частинки дисперсної фази системи змінюють траєкторію течії дисперсійного середовища, бо їй доводиться обтікати частинки, при цьому траєкторія подовжується, і в одиницю часу витікає менший об'єм рідини (рис. 7.29, б).

У 1906 році А. Ейнштейн вивів рівняння залежності в'язкості дисперсної системи від концентрації дисперсної фази:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi). \quad (7.63)$$

де η_0 — в'язкість дисперсійного середовища; φ — об'ємна концентрація дисперсної фази в системі; α — коефіцієнт, величина якого визначається формою частинок.

Графічно рівняння Ейнштейна виражається прямою (рис. 7.30, 1).

Рівняння Ейнштейна виконується тільки за таких умов: частинки дисперсної фази мають однаковий розмір і форму, між ними відсутня взаємодія, концентрація дисперсної фази порівняно невелика, частинки фази значно більші за частинки середовища, фаза і середовище не взаємодіють. Для сферичних частинок $\alpha = 2,5$, і тоді:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi). \quad (7.64)$$

Законам Ньютона, Пуазейля і Ейнштейна не підпорядковуються дисперсні системи з подовженими частинками та частинками, здатними деформуватися.

Подовжені частинки з підвищенням напруги зсуву орієнтуються своєю довгою віссю у напрямку потоку, гідродинамічний опір знижується і рух рідини прискорюється.

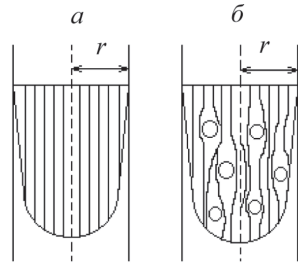


Рис. 7.29. Профіль швидкостей при течії в циліндричному капілярі дисперсійного середовища (а) і дисперсної системи (б)

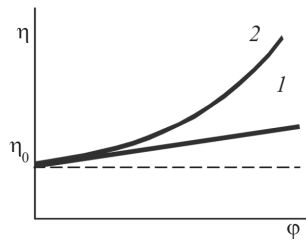


Рис. 7.30. Залежність в'язкості від об'ємної частки дисперсної фази для безструктурної (1) та структурованої (2) дисперсних систем

У системах із частинками, здатними до деформації, наприклад, у емульсій, відбувається аналогічне явище. Крапельки емульсії при зростанні напруги зсуву подовжуються, перетворюючись із кульок в еліпсоїди, що полегшує течію і знижує в'язкість.

Особливо великий вплив на в'язкість чинить структурування дисперсної системи (рис. 7.30, 2).

7.6.3. УТВОРЕННЯ СТРУКТУР У ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ

За П.О. Ребіндером розрізняють два типи структур у колоїдних і мікрогетерогенних системах: *коагуляційно-тиксотропні та конденсаційно-кристалізаційні*.

Коагуляційно-тиксотропні структури

Коагуляційно-тиксотропні структури виникають за рахунок сил Ван-дер-Ваальса і утворюються на відстанях, які відповідають другому далекому мінімуму на результуючій потенціальній кривій взаємодії колоїдних частинок (див. 7.5.4), коли між частинками є прошарки середовища. Ці прошарки (плівки) зумовлюють відносно невелику міцність і яскраво виражені пластичні властивості утворюючих структур.

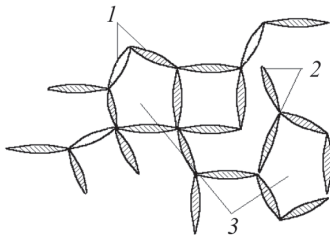


Рис. 7.31. Будова коагуляційної структури: 1 — частинки дисперсної фази; 2 — астабілізовані ділянки поверхні; 3 — петлі структури, заповнені дисперсійним середовищем

Утворенню коагуляційно-тиксотропних структур сприяє анізотрія частинок. На кінцях, ребрах, кутах таких частинок подвійні електричні шари і сольватні оболонки менш розвинуті, тому злипання частинок відбувається саме на цих астабілізованих ділянках. Злипаючись, частинки утворюють просторову сітку, в петлях якої міститься дисперсійне середовище (рис. 7.31). Отже, відбувається гелеутворення, тобто перехід системи із вільнодисперсного стану (золю) у зв'язнодисперсний (гель): золь \rightleftharpoons гель.

Механічна дія, наприклад перемішування, зазвичай перешкоджає утворенню гелю. Однак у деяких випадках швидкість гелеутворення зростає, якщо посудину із золю (агрегативно нестійким, з сильно анізотричними частинками) повільно

обертати. Це явище, відкрите Фрейдліхом, одержало назву *реопексії*.

Специфічною властивістю коагуляційно-тиксотропних структур є *тиксотропія* — здатність самодовільно відновлюватися в часі після руйнування внаслідок механічної дії. Зв'язки, зруйновані при механічній дії, відновлюються в результаті випадкових успішних зіткнень частинок, що перебувають у броунівському русі. Тиксотропія характерна, наприклад, для протоплазми у клітинах живих організмів.

До коагуляційних структур належать *тактоїди* і *шари Шіллера*. *Тактоїди* — це структури, які мають ділянки з добре вираженою періодичністю у розташуванні анізотричних частинок. *Шари Шіллера* складаються з пластинчастих частинок, розташованих у вигляді горизонтальних шарів. Такі «квазікристалічні» утворення називають *періодичними колоїдними структурами* (ПКС). ПКС утворюють золі ванадій (V) оксиду, латекси, золі металів, віруси, бактерії (рис. 7.32).

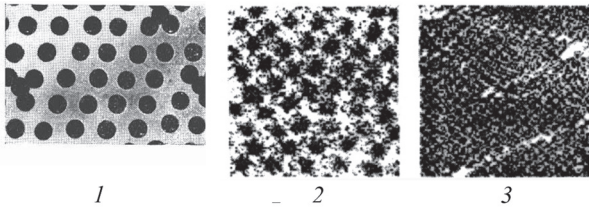


Рис. 7.32. Електронні мікрофотографії ПКС:

- 1 — суспензія полістиролу; 2 — пакет статевих клітинок;
3 — мікрофібрила

Системи з коагуляційними структурами здатні до *синерезису*, тобто до самодовільного зменшення розмірів гелю з одночасним виділенням з нього дисперсійного середовища (рис. 7.33).

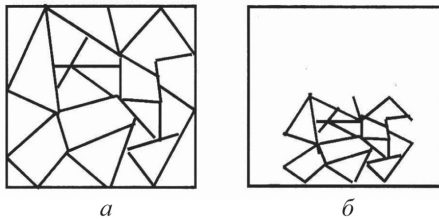


Рис. 7.33. Схематичне зображення синерезису:

- а — система до синерезису; б — система після синерезису

Конденсаційно-кристалізаційні структури

До цього типу належать структури, що утворюються внаслідок коагуляції у першому (близькому) мінімумі потенціальної кривої взаємодії колоїдних частинок. Між частинками таких структур існує хімічний зв'язок, вони не можуть рухатися відносно одна одної, тому для цих систем характерне руйнування без оборотного відновлення. Конденсаційно-кристалізаційні структури мають високу міцність і виявляють пружні властивості. Такою типовою структурою є гель силікатної кислоти.

7.6.4. СТРУКТУРНА В'ЯЗКІСТЬ

Структуровані системи не підпорядковуються законам Ньютона і Пуазейля, в'язкість їх нестала і є функцією напруги зсуву. Для характеристики структурованих систем будують реологічні криві у координатах градієнт швидкості $\frac{dv}{dx}$ — напруга зсуву (навантаження) p . На рис. 7.34 наведені реологічні криві для ньютонівської

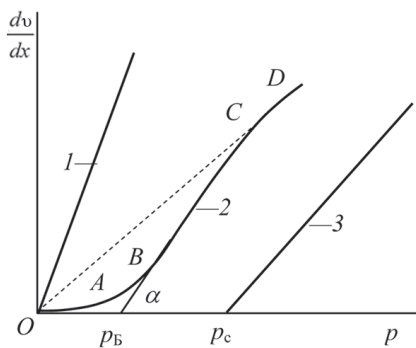


Рис. 7.34. Реологічні криві для систем різних типів:

- 1 — ньютонівської рідини;
- 2 — структурованої рідкоподібної системи;
- 3 — структурованої твердоподібної системи

рідини (1), структурованої рідкоподібної системи (2) і структурованої твердоподібної системи (3). На кривій 2 є три ділянки. При малих напругах зсуву p (ділянка OA) система поводить себе подібно ньютонівській рідині з великою в'язкістю. Така поведінка системи пояснюється тим, що при невеликих швидкостях течії структура, що руйнується під прикладеним навантаженням, встигає відновитися. Повільна течія зі сталою в'язкістю практично без руйнування структури називається *повзучістю*. Точка A кривої течії відповідає початку руйнування структури, при цьому в'язкість зменшується, величина $\frac{dv}{dx}$ різко збільшується і починається лінійна ділянка BC , яка відповідає зростаючому руйнуванню структури. Система, що характеризується описаною реологічною кривою,

називається *псевдопластичною*. Для систем з пластичною течією Бінгам запропонував рівняння:

$$p = p_b + \eta' \frac{dv}{dx}, \quad (7.65)$$

де p_b — *гранична напруга зсуву*, яку знаходять екстраполяцією прямої BC на вісь абсцис, η' — *пластична в'язкість*.

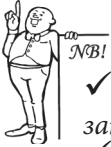
Величина p_b характеризує міцність структури, вона є однієї з реологічних характеристик пластичних та псевдопластичних систем, до яких належать різні пасти, мазі, креми. Іншою реологічною характеристикою цих систем є пластична в'язкість, яку визначають як $\eta' = \text{ctg}\alpha$, де α — кут нахилу прямої BC :

$$\text{ctg}\alpha = \frac{p - p_b}{dv/dx} = \eta'. \quad (7.66)$$

При напругах зсуву $p \gg p_b$ крива течії повинна виходити на пряму, характерну для ньютонівської рідини з повністю зруйнованою структурою, але практично ще до повного руйнування течія стає турбулентною.

Для концентрованих систем, які містять $> 30\%$ дисперсної фази у вигляді дрібних частинок, спостерігається іноді не зменшення, а зростання в'язкості із підвищенням p . Такі системи називаються *дилатантними*. Припускають, що в цих відносно стійких системах існують невеликі агрегати, розділені прошарками рідини, в якій вони порівняно вільно переміщуються. Із зростанням p агрегати руйнуються, взаємодія між частинками приводить до утворення міцної просторової структури, яка обмежує їх рух.

Реологічна крива для твердоподібної псевдопластичної системи (рис. 7.34, 3) зсунута від початку координат на величину зсувової міцності p_c , при $p < p_c$ ця система не тече. Таким властивостям відповідають достатньо концентровані твердоподібні гелі, а також системи з конденсаційно-кристалізаційною структурою. Твердоподібні системи характеризуються високою міцністю та проявляють пружні властивості.



- ✓ Ньютонівською називається рідина, яка підпорядковується законам Ньютона і Пуазейля.
- ✓ В'язкість ньютонівської рідини не залежить від напруги зсуву та градієнта швидкості.
- ✓ Течія вільнодисперсних систем підкоряється рівнянню Ейнштейна, за винятком систем з подовженими частинками та частинками, здатними деформуватися.
- ✓ Коагуляційно-тиксотропні структури виникають внаслідок злипання частинок на астабілізованих ділянках.
- ✓ Тиксотропія — здатність коагуляційних структур самовільно відновлюватися після руйнування внаслідок механічної дії.
- ✓ Синерезис — явище самодовільного зменшення розмірів гелю з виділенням дисперсійного середовища.
- ✓ Конденсаційно-кристалізаційні структури виникають внаслідок хімічної взаємодії між частинками.
- ✓ Конденсаційно-кристалізаційні структури характеризуються високою міцністю, пружністю та нездатністю до тиксотропії.
- ✓ В'язкість структурованих систем є функцією напруги зсуву.
- ✓ Реологічною характеристикою псевдопластичних систем (паст, мазей, кремів) є гранична напруга зсуву, яка визначає міцність структури.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Які властивості дисперсної системи називають реологічними?
2. Чим відрізняються реологічні властивості вільно- і зв'язнодисперсних систем?
3. Який фізичний смисл в'язкості?
 4. Яку течію називають ламінарною, а яку — турбулентною?
 5. Що таке напруга зсуву?
 6. Яку рідину називають ньютонівською?
 7. Чому в'язкість дисперсної системи більша за в'язкість дисперсійного середовища?
 8. Як залежить в'язкість дисперсної системи від концентрації дисперсної фази? Чим викликані аномалії в'язкості в дисперсних системах?
 9. Які структури утворюються у дисперсних системах?

10. За рахунок яких сил утворюються коагуляційно-тиксотропні структури? Конденсаційно-кристалізаційні?
11. Який механізм утворення гелю?
12. Які властивості мають коагуляційно-тиксотропні структури? Конденсаційно-кристалізаційні?
13. Що являють собою явища тиксотропії, синерезису та реопексії?
14. Що таке періодичні колоїдні структури?
15. Для чого застосовують реологічні криві?
16. Чому в'язкість псевдопластичної системи зменшується із підвищенням напруги зсуву?
17. Яку течію називають повзучістю?
18. Що називають граничною напругою зсуву? Що вона характеризує? Як її визначити?
19. Як визначити пластичну в'язкість?
20. Які системи називаються дилатантними?
21. У чому особливість реологічної кривої твердоподібної псевдопластичної системи?

7.7. ОКРЕМІ КЛАСИ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

7.7.1. СИСТЕМИ З ГАЗОВИМ ДИСПЕРСІЙНИМ СЕРЕДОВИЩЕМ

Аерозолі

Аерозолями називають дисперсні системи з газовим дисперсійним середовищем. Однак дисперсність їх у більшості випадків нижча за колоїдну, тому їх треба було б називати аеродисперсними системами, а не аерозолями.

Класифікація аерозолів. Аерозолі класифікують за агрегатним станом дисперсної фази, за дисперсністю та за методами одержання.

За агрегатним станом розрізняють *тумани* — системи з рідкою дисперсною фазою; *дими* і *пил* — із твердою фазою. Дими, які утворилися при згорянні палива і адсорбують вологу з атмосфери, є одночасно димами і туманами. Такі системи існують над великими промисловими містами і називаються *смогом* [smog = smoke (дим) + fog (туман) — англ.].

За дисперсністю аерозолі з твердою дисперсною фазою розділяють на дими з частинками від 10^{-9} до 10^{-6} м і пил, розмір частинок

якого 10^{-6} – 10^{-5} м. Тумани містять краплини сферичної форми розміром 10^{-7} – 10^{-5} м, частинки димів можуть бути голчастими, пластинчастими, зіркоподібними.

За методами одержання аерозолі розділяють на *диспергаційні* і *конденсаційні*. Диспергаційні аерозолі одержують при подрібненні твердих тіл або розпилюванні рідин, вони мають великі частинки дисперсної фази та полідисперсні. Більш однорідні за розміром частинок і високодисперсні аерозолі одержують конденсаційними методами з перенасичених парів або в результаті хімічних реакцій.

Молекулярно-кінетичні властивості. Особливості молекулярно-кінетичних властивостей аерозолів пов'язані з низькою в'язкістю газового дисперсійного середовища.

Рух частинок у в'язкому рідкому середовищі описується відомим рівнянням Стокса: $f = 6\pi\eta rv$. Для газового середовища це рівняння застосовне тоді, коли радіус частинок r набагато більший за довжину вільного пробігу молекул газу λ . Таким чином, рівняння Стокса можна застосовувати для грубодисперсних аерозолів ($r > 10^{-6}$ м). Для високодисперсних аерозолів ($r < 10^{-8}$ м) молекулярно-кінетичні розрахунки показують, що сила f пропорційна r^2 . У цьому випадку частинки розглядають як великі молекули, що рухаються серед малих. Але для практики найбільш важливі аерозолі з середньою дисперсністю (10^{-6} м $< r < 10^{-8}$ м), тому що грубодисперсні і високодисперсні дуже нестійкі. Перші — внаслідок великої швидкості седиментації, а другі — в зв'язку із частими зіткненнями частинок між собою та стінками посудини. Для аерозолів середньої дисперсності рух частинок описується лише емпіричними формулами, наприклад, формулою Кеннінгама:

$$f = 6\pi\eta rv \frac{1}{1 + A\lambda/r}, \quad (7.67)$$

яка при $r \gg \lambda$ переходить у формулу Стокса, а при $r \ll \lambda$ дає квадратичну залежність ($A = 0,864$).

Броунівський рух аерозольних частинок набагато інтенсивніший, ніж частинок ліозолів. Експериментальні дослідження підтверджують застосовність теорії броунівського руху Ейнштейна і Смолюховського до аерозолів. Однак треба враховувати, що на броунівський рух в аерозолях впливає седиментація внаслідок малої в'язкості і малої густини газового дисперсійного середовища. Коефіцієнт дифузії, знайдений за даними броунівського руху з поправкою на седиментацію для крапель масляного туману, збігається з коефіцієнтом дифузії, визначеним іншими способами.

З кінетичними властивостями пов'язані характерні для аерозолів явища *термофорезу*, *фотофорезу* та *термопреципітації*.

Явище *термофорезу* полягає в русі частинок аерозолу в напрямку зниження температури. Термофорез виникає внаслідок того, що на більш нагрітій бік частинки молекули газу налітають з більшою швидкістю, ніж на менш нагрітій, і тому надають частці імпульс в напрямку зниження температури.

Фотофорез — це рух аерозольних частинок у напрямку світлового променя (або від нього) при однобічному їх висвітлюванні.

Термопреципітацією називають осадження частинок аерозолу на холодних поверхнях внаслідок термофорезу. Прикладом термопреципітації є осідання пилу на стінках та стелях поблизу радіаторів, ламп, печей та ін.

Оптичні властивості. Аерозолі відрізняються яскраво вираженою здатністю до світлорозсіяння, що пов'язане з великою різницею показників заломлення дисперсної фази і газового дисперсійного середовища. Завдяки цій здатності аерозолі застосовують для створення димових завіс.

Електричні властивості. У системах з газовим дисперсійним середовищем частинки дисперсної фази не мають подвійних електричних шарів. Електричний заряд виникає при зіткненні частинок між собою або з будь-якою поверхнею, або в результаті адсорбції іонів з газової суміші, що утворюються при іонізації газу (повітря) під дією космічних, ультрафіолетових або радіоактивних випромінювань. Утворення заряджених частинок спостерігається також при диспергуванні полярних рідин. Отже, заряд частинок аерозолу у деякій мірі випадковий. Однак експериментально встановлено, що частинки аерозолів металів та їх оксидів несуть негативний заряд (Fe_2O_3 , MgO , Zn , ZnO), а частинки аерозолів у неметалів і їх оксидів (SiO_2 , P_2O_5) заряджені позитивно. При осіданні заряджених частинок аерозолу виникає потенціал седиментації. Це явище має надзвичайно важливе значення для великих об'ємів аерозолу. В атмосфері при осіданні дощових крапельок виникають потужні електричні поля. Швидкість седиментації підсилюється конвекцією, в цих умовах досягається напруженість поля $E > 3 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, що служить причиною грозових явищ (блискавок).

Стійкість аерозолів. Кінетична стійкість аерозолів зумовлюється їх високою дисперсністю і малою концентрацією. Але агрегативно вони дуже нестійкі системи внаслідок відсутності

електростатичного та адсорбційно-сольватного бар'єрів. Коагуляція аерозолів — це швидка коагуляція. Особливо нестійкі, як зазначалося вище, високодисперсні і грубодисперсні системи. Швидкість коагуляції зростає з підвищенням концентрації аерозолу, під впливом конвекції, механічного перемішування, ультразвукових коливань. Коагуляції сприяє полідисперсність і анізотрична форма частинок дисперсної фази. На стійкість туманів особливо впливає температура, тому що рівновага у них можлива тільки тоді, коли тиск насиченої пари частинок (p) дорівнює тиску насиченої пари рідини, з якої вони утворюються (p_0). При $p > p_0$ йде випаровування крапель, а при $p < p_0$ — конденсація.

Руйнування аерозолів. При боротьбі з димами, які забруднюють атмосферу пилом, що виникає у виробничих процесах і на будівництві, виникає необхідність руйнування аерозолів. Для цього використовують апарати, побудовані на різних принципах: зміні швидкості та напрямку потоку аерозолу (циклони, мультициклони, ротаційні вловлювачі), дії електричного поля (електрофільтри), фільтрації (сітчасті фільтри, волокнисті фільтри), дії ультразвуку, поглинанні частинок аерозолу водою (кондиціонери, скрубери). Аерозолі руйнують також введенням речовин, які можуть бути центрами кристалізації або конденсації. Наприклад, при розпилюванні твердого CO_2 або AgI на верхню частину хмар відбувається конденсація пари води і випадає дощ.

Застосування аерозолів. Аерозолі застосовують у промисловості (фарбування та металізації поверхонь, розпилення палив перед горінням), у сільському господарстві (розпилення добрив та отрутохімікатів). У фармації широко використовують аерозольну лікарську форму. Ця лікарська форма дозволяє сполучати в собі декілька високоефективних лікарських речовин, які забезпечують спектр необхідного впливу на осередок ураження: зупинку кровотечі, блокаду больового синдрому, локалізацію запального процесу, антимикробну дію, захист рани від забруднення і т.д. Популярність фармацевтичних аерозолів пояснюється ще й простотою застосування, можливістю з одного балона обробити декілька хворих, яким необхідна медична допомога. За типом застосування аерозольні лікарські препарати підрозділяють на інгалятори, аероплівки, мазі, піни. Обов'язковим компонентом аерозольних сумішей є пропеленти або газу. Як пропеленти застосовують деякі фреони (фторхлорвуглеводні), а також пропан, бутан, ізобутан.

Ученими Національного фармацевтичного університету О.І. Тихоновим, В.І. Чуешовим та ін. розроблені лікарські аерозолі — цимезоль, гіпозоль, пропомізоль, діоксиколь та ін.



✓ Тумани — це аерозолі з рідкою, а дими і пил — із твердою дисперсною фазою.

✓ Броунівський рух частинок дисперсної фази в аерозолях набагато інтенсивніший, ніж у ліозолях, але на нього впливає седиментація, пов'язана з малою в'язкістю та густиною газового середовища.

✓ Аерозолі сильно розсіюють світло у зв'язку з великою різницею показників заломлення фази та середовища.

✓ Аерозолі агрегативно нестійкі, тому що їх частинки не мають факторів стабілізації, характерних для ліозолів.

✓ Висока дисперсність і мала концентрація частинок дисперсної фази зумовлює кінетичну стійкість аерозолів.

✓ Основні методи руйнування аерозолів: зміна швидкості та напрямку руху потоку аерозолю, фільтрація, дія ультразвуку і електричного поля. Для цього використовують циклони, мультициклони, ротаційні вловлювачі, кондиціонери, скрубери; різні фільтри: сітчасті, волокнисті, електрофільтри.

✓ Аерозольна лікарська форма сполучає в собі декілька високоєфективних лікарських речовин і, крім того, відрізняється простою застосування.

Порошки

Порошки — це дисперсні системи з газоподібним дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою, яка складається з частинок розміром від 10^{-8} до 10^{-4} м. Порошки можна розглядати як аерозолі з твердою дисперсною фазою, які скоагулювали і утворили осад (аерогель). Залежно від розміру частинок порошоків їм дають різні назви: $10^{-4} \div 10^{-5}$ м — пісок; $10^{-5} \div 10^{-6}$ м — пил; менше 10^{-6} м — пудра. Для фармацевтичних порошоків помел відповідає діаметру частинок 10–20 мкм.

Способи одержання та дисперсійного аналізу. Порошки одержують методами механічного і хімічного диспергування твердих матеріалів. В аптечних умовах для порошоків сировини та матеріалів використовують рекомендовану фармакопеею ступку

з товчачиком. У більшості порошоків частинки анізотричні, найчастіше подовжені або пластинчасті. Ізотричні частинки мають форми сфери, багатогранника.

Кожний порошок неоднорідний за розмірами своїх частинок. Частинки одного розміру складають фракцію. Для визначення фракційного складу порошоків в аптечних умовах використовують стандартний набір сит.

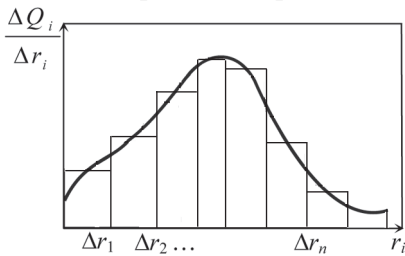


Рис. 7.35. Гістограма та диференціальна крива розподілу частинок порошку за розмірами

радіусів. Крива, проведена через точки, які відповідають серединам інтервалів гістограми, побудованої у координатах $\Delta Q_i / \Delta r_i - r_i$, є диференціальною кривою розподілу частинок за розмірами (рис. 7.35).

Основні властивості порошоків. Порошки характеризують такими властивостями: гігроскопічність, змочуваність, вологість, насипна щільність, сипкість (текучість), абразивність, електрична провідність, горючість, вибуховість.

Гігроскопічність і змочуваність порошоків — це здатність порошоків поглинати вологу з навколишнього середовища. При цьому поглинання спочатку йде як адсорбція молекул води поверхнею частинок, а потім як капілярна конденсація у твердих пористих тілах.

Змочуваність частинок порошку тим краще, чим менше сили зчеплення між утворюючими рідину молекулами (когезія) і чим більше сили зчеплення між молекулами рідини та твердої частинки (адгезія) (див. розд. 6.1).

Вміст води в порошоків виражають величинами вологості або вологовмісту. *Вологістю* називають відношення маси води в порошоків до всієї маси (сухий порошок разом з водою). *Вологовміст* — це відношення маси води в порошоків до маси абсолютно сухого порошку.

В аналітичних лабораторіях розміри частинок визначають методами оптичної мікроскопії та седиментації (див. 7.2.4; 7.3.2). Результати аналізу оформляють графічно у вигляді *гістограм і диференціальних кривих розподілу*. Гістограми будують у координатах $\Delta Q_i - r_i$ або $\Delta Q_i / \Delta r_i - r_i$, де ΔQ_i — процентний вміст частинок у визначених інтервалах

Насипною щільністю називають масу одиниці об'єму порошку, вільно насипаного в будь-яку ємність. Для визначення насипної щільності у зважений мірний циліндр невеликими порціями, злегка постукуючи, насипають порошок. Після цього циліндр зважують. Насипна щільність залежить від щільності порошку, пористості та вологості. У грубих порошках вона майже не залежить від розміру частинок, тому що визначається відношенням сили ваги частинок до пропорційної їй сили тертя між ними. Із збільшенням дисперсності порошку починають проявлятися міжмолекулярні сили, які збільшують силу тертя між частинками й сприяють утворенню більш пухкої структури, тому насипна маса зменшується.

Оцінку *текучості* можна проводити за допомогою кута природного укосу. *Кутом природного укосу* називається кут, утворений порошком, насипаним у вигляді конуса, і горизонтальною площиною. Чим менше кут укосу, тим більше текучість порошку. На величину текучості впливають щільність, розмір і форма частинок, стан їх поверхні, вологість.

Абразивність порошоків, характеризує твердість частинок, має велике значення в технологічних процесах для розрахунку зношування устаткування та його попередження.

Електрична провідність порошоків характеризується величиною питомого електричного опору куба порошку з довжиною сторони 1 м і залежить від хімічного складу, розміру і щільності упакування частинок, вологості і температури. Порошки поділяють на добре-, середньо- та малопровідні.

Горючість і вибуховість порошоків характеризується такими даними, як температура самозаймання, спалаху, мінімальний вміст окиснювача та ін.

Розпилення і флюїдизація (переведення у стан, подібний рідкому). Якщо крізь шар порошку, який міститься в циліндрі з пористою дниною, продувати знизу газ, то порошок почне розширюватися, коли градієнт тиску газу перевищить градієнт гідростатичного тиску порошку. Порошок із великими частинками розширюється рівномірно, контакт між частинками зберігається, але структура стає більш пухкою. У дрібнодисперсних порошках спостерігається розпад на окремі агрегати, між ними утворюються канали, по яких і проходить значна частина газу. При певній швидкості пропускання газу він починає барботувати крізь шар грубих порошоків, що рівномірно розширюється, як крізь рідину. Порошок у цьому стані нагадує рідину, що кипить, і тому називається «киплячим».

шаром». Частинки порошку виносяться з киплячого шару, тобто він видувається. У дрібнодисперсних порошках при аналогічних умовах канали руйнуються, в шарі відбувається інтенсивне перемішування, безперервне утворення і розпад агрегатів (*агрегативна флюїдизація*), що призводить до повного видудання порошку газом.

Багато порошоків можна перевести в розширений стан не тільки пропусканням крізь них газу, але й просто обережним пересипанням. Пересипання сприяє утворенню пухкої структури внаслідок проникнення газу між частинками. В такому стані порошок має велику текучість і нагадує за цією властивістю рідину.

Під час пересипання порошки розпилюються. Їх розпилюваність визначається силами зчеплення між частинками, вона збільшується при зростанні розмірів частинок до певної межі та зменшується зі збільшенням вологості порошку.

Гранулюванням називають процес переведення порошоків у гранули — агрегати сферичної або циліндричної форми. Гранули менше розпилюються, більш стійкі при зберіганні, їх зручно фасувати і дозувати. Гранулювання проводять у спеціальних барабанах або в ультразвукових установках. Механізм гранулювання полягає в тому, що частинки порошку під дією міжмолекулярних сил вступають в енергетичну взаємодію, утворюючи агрегати. Як показав С.С. Воюцький, гранулювання йде краще, якщо у порошок ввести «зародки».

Гранули є однієї з лікарських форм, крім того, з них способом пресування готують таблетки. Порошки, гранули, таблетки складають до 80 % готових лікарських форм сучасної рецептури. Порошки можуть бути одно- і багатокомпонентними. З підвищенням дисперсності порошоків збільшується їх адсорбуюча, обволікаюча, антисептична дія.



- ✓ Порошки — це дисперсні системи з газовим дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою, що складається із частинок розміром 10^{-8} – 10^{-4} м.
- ✓ Лікарські порошки — це механічні суміші подрібнених лікарських речовин органічної та неорганічної природи.
- ✓ Є дозовані (розділені), розраховані на одноразовий прийом, і не дозовані (не розділені) лікарські порошки.

✓ *Текучість порошку оцінюють за допомогою кута природного укошу.*

✓ *Вологість — це відношення маси вологи в порошку до всієї маси порошку.*

✓ *Насипна щільність — це маса одиниці об'єму порошку, вільно насипаного в будь-яку ємність.*

✓ *Електрична провідність порошку — це питомий електричний опір куба порошку із стороною, рівною 1 м.*

✓ *Результати дисперсного аналізу порошків графічно оформляють у вигляді гістограм і диференціальних кривих розподілу частинок за розмірами.*

✓ *Порошки, гранули, таблетки становлять близько 80 % готових лікарських форм сучасної рецептури.*

7.7.2. СИСТЕМИ З РІДКИМ ДИСПЕРСІЙНИМ СЕРЕДОВИЩЕМ

Суспензії

Суспензіями називають мікрогетерогенні системи з рідким дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою. Отже, класифікація за агрегатним станом у них збігається з ліофобними золями, але вони відрізняються від останніх дисперсністю. Розмір частинок суспензій складає 10^{-6} – 10^{-4} м.

Одержання суспензій. Суспензії, як і ліофобні золі, можна одержати методами диспергування і конденсації. Але практично завжди суспензії одержують диспергуванням нерозчинних твердих речовин у рідкому середовищі або скаламученням в цьому середовищі попередньо одержаного порошку.

Молекулярно-кінетичні та оптичні властивості. За молекулярно-кінетичними і оптичними властивостями суспензії дуже відрізняються від ліофобних золів. У зв'язку з низькою дисперсністю броунівський рух у них виявляється дуже слабо, а такі властивості, як дифузія та осмос, зовсім не виявляються. Світло, проходячи крізь суспензії, не розсіюється, а відбивається, тому вони каламутні, на відміну від ліофобних золів, для яких характерне явище опалесценції і ефект Тіндаля.

Стійкість суспензій. Седиментаційна стійкість суспензій дуже мала внаслідок великого розміру частинок. Дисперсна фаза цілком випадає в осад за порівняно короткий час. Агрегативна стійкість

суспензій зумовлюється тими ж факторами, що і стійкість ліозолів: електростатичним, адсорбційно-сольватним і структурно-механічним.

Утворення подвійних електричних шарів може відбуватися, як і в золях, в результаті вибіркової адсорбції іонів із розчину або поверхневої дисоціації функціональних груп. Електрокінетичний потенціал частинок можна визначити електрофоретичним методом, причому він має величину того ж порядку, що і ζ -потенціал типових ліозолів.

Якщо на поверхні частинок суспензії адсорбуються молекули розчинника, утворюючого сольватний шар товщиною в один-два молекулярних діаметри, то такі сольватовані суспензії будуть агрегативно стійкими без стабілізатора.

Стабілізують суспензії за допомогою високомолекулярних речовин. Захисний шар цих речовин забезпечує гідратацію частинок, крім того, довгі ланцюги макромолекул охоплюють частинки, утворюючи структурні ґратки.

Пасту. При підвищенні концентрації дисперсної фази агрегативно стійкої суспензії до гранично можливої величини (70–80 %) утворюються висококонцентровані суспензії — *пасту*. Майже все дисперсійне середовище у пастах зв'язане у сольватних плівках, які розділяють частинки. У зв'язку з відсутністю вільної рідини пасту мають велику в'язкість, деяку міцність, крім цього, в них можуть утворюватися просторові структури, здатні до синерезису та тиксотропії.

Застосування суспензій. Суспензії мають велике значення у природі та техніці. До суспензій належать вологий ґрунт, глиняне тісто, яке застосовується у керамічному виробництві, цементні та вапняні розчини, зависі пігментів у органічних середовищах — масляні фарби та кольорові лаки. Суспензії завдяки адсорбційним властивостям широко використовують як каталізatori у гетерогенному каталізі. В аптечній практиці суспензії застосовують тоді, коли тверда лікарська речовина не розчиняється у воді. У суспензії лікарська речовина має більш високий ступінь дисперсності, ніж у порошку, і в зв'язку з цим швидше і повніше виявляє свою лікарську дію. Суспензія має бути досить стійкою. Це означає, що частинки повинні осідати настільки повільно, щоб при прийомі мікстури можна було досить точно продозувати. З цією метою суспензії стабілізують желатозою, камедями, метилцелюлозою та ін. Пасту широко використовуються для лікування шкірних захворювань,

у стоматології, косметології (граміцидинова паста, іхтіол, паста Теймурова).



✓ Суспензії — це дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою, розміри частинок якої становлять 10^{-6} – 10^{-4} м.

✓ Суспензії — це седиментаційно нестійкі дисперсні системи, що мають певну агрегативну стійкість.

✓ Суспензіям не властиві явища дифузії та осмосу, а броунівський рух практично припиняється для частинок з розміром $> 5 \cdot 10^{-6}$ м.

✓ При проходженні світла через суспензію світлові промені поглинаються, заломлюються і відбиваються, а не розсіюються.

✓ Паста — це висококонцентровані суспензії, що не мають стабілізаторів.

✓ У суспензії лікарська речовина має більш високий ступінь дисперсності, ніж у порошку, і тому швидше і повніше проявляє лікарську дію.

✓ Паста використовують у дерматології, стоматології та косметології.

Емульсії

Емульсіями називають вільнодисперсні системи, в яких дисперсійне середовище і дисперсна фаза рідкі. Умовою утворення емульсії є взаємна нерозчинність рідин, тому ці рідини повинні дуже відрізнятись за своєю полярністю. Найбільше значення мають емульсії, в яких одна з фаз — вода (полярна рідина). Іншу фазу утворює неполярна чи малополярна рідина, яку, незалежно від хімічного складу, називають *маслом*. Дисперсність емульсій змінюється у великих межах — від краплин розміром 10^{-7} м до таких, які можна побачити неозброєним оком.

Одержання емульсій. Емульсії одержують головним чином шляхом механічного диспергування (струшуванням, енергійним перемішуванням, дією ультразвуку), а також видавлюванням рідини через тонкі отвори під великим тиском. Застосовують і конденсаційні методи заміни розчинника і взаємної конденсації пари.

Класифікація емульсій. Емульсії класифікують за полярністю фаз і за концентрацією дисперсної фази. Відповідно до першої

класифікації розрізняють два типи емульсій: 1) *прямі* (емульсії *першого роду*), які складаються з полярного дисперсійного середовища (вода) і неполярної дисперсної фази (масло); їх позначають м/в; 2) *зворотні* (емульсії *другого роду*), у яких дисперсійне середовище неполярне (масло), а дисперсна фаза полярна (вода), їх позначають в/м.

Тип емульсії легко встановити за властивостями дисперсійного середовища. Якщо емульсія не змочує гідрофобну поверхню, розбавляється водою, забарвлюється водорозчинним барвником (наприклад, синім метиленовим) і виявляє значну електричну провідність, то це емульсія типу м/в. Навпаки, якщо емульсія змочує гідрофобну поверхню, розбавляється маслом, забарвлюється маслорозчинним барвником (наприклад, суданом III) і не виявляє помітної електричної провідності, то це емульсія типу в/м.

Згідно з другою класифікацією емульсії розділяють на *розбавлені* — з концентрацією дисперсної фази не більше 0,1 % від об'єму емульсії; *концентровані* — з концентрацією від 0,1 до 74 % об'єму; *висококонцентровані* — із вмістом дисперсної фази більшим, ніж

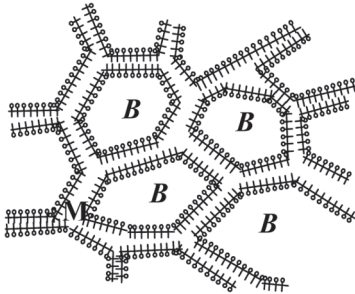


Рис. 7.36. Схема висококонцентрованої емульсії

висококонцентровані емульсії мають властивості гелів. Вони не течуть і не здатні до седиментації.

Стійкість емульсій. Емульсії, як і всі колоїдні та мікрогетерогенні системи, агрегативно нестійкі внаслідок великого надлишку поверхневої енергії на міжфазній поверхні. Їх агрегативна нестійкість виявляється в самодовільному злитті крапель — *коалесценції*, яка може призвести до повного розшарування емульсії. Від коалесценції відрізняється процес оборотної коагуляції — *флокуляції*, коли утворюються агрегати крапель, які не зливаються, а зберігають свою індивідуальність і при певних умовах знову розходяться.

Седиментація емульсій — спливання або осідання краплин дисперсної фази, залежить від їх дисперсності, різниці в густині фаз, в'язкості середовища. Високодисперсні емульсії седиментаційно більш стійкі, ніж грубодисперсні.

Агрегативна стійкість емульсій тісно пов'язана з концентрацією дисперсної фази. Властивості розбавлених емульсій майже не відрізняються від властивостей ліофобних золів: частинки дисперсної фази несуть заряд, вплив електролітів відповідає правилу Шульце–Гарді, існує критичний ζ -потенціал, багатозарядні іони змінюють знак заряду частинок. Розбавлені емульсії звичайно утворюються без введення в систему емульгаторів. Заряд на частинках таких емульсій виникає внаслідок адсорбції іонів неорганічних електролітів, які можуть бути присутні в середовищі у дуже малих кількостях, або внаслідок адсорбції іонів гідрогену, гідроксид-іонів води. Треба також зазначити, що в розбавлених емульсіях зіткнення частинок відбуваються рідко, що теж підвищує їх агрегативну стійкість.

Для утворення концентрованих емульсій у систему необхідно вводити емульгатор.

Емульгатори та механізм їх дії. Емульгатор знижує поверхневий натяг на межі поділу фаз, отже, емульгатор повинен бути поверхнево-активною речовиною, але його дія не вичерпується зменшенням поверхневої енергії. Досвід показує, що коротколанцюгові спирти та жирні кислоти з $n_c < 8$ виявляють слабку емульгуючу дію. Найбільшу емульгуючу здатність мають ПАР з n_c від 10 до 18. При подальшому зростанні довжини ланцюга емульгуюча здатність знову слабшає. Отже, існує деяке оптимальне співвідношення гідрофільних і ліпофільних властивостей дифільних молекул ПАР, необхідне для емульгування. Якщо переважає гідрофільність, то молекули ПАР втягуються у воду (рис. 7.37, а), довголанцюгові ПАР з переважаючими ліпофільними властивостями втягуються у масло (рис. 7.37, б), при певному балансі властивостей молекули розташовуються на поверхні поділу фаз (рис. 7.37, в). Отже, для вираженої емульгуючої дії необхідна відносна врівноваженість з деяким дебалансом

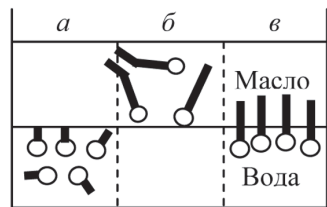


Рис. 7.37. Схема гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ):
 а — зсунутий у бік гідрофільності;
 б — ліпофільності;
 в — оптимальний варіант

вбік полярності або неполярності. За *правилом Банкрофта* емульгатори, які краще розчиняються у воді, ніж у маслі, стабілізують прямі емульсії, і, навпаки, якщо розчинність емульгатора у маслі більша, ніж у воді, він стабілізує емульсію типу в/м.

Співвідношення гідрофільних і ліпофільних властивостей молекул ПАР називають *гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ)*. ГЛБ кількісно оцінюють числами, які зростають з підвищенням гідрофільності. Числа ГЛБ ПАР змінюються від 1 до 40. Емульсії типу м/в стабілізують емульгатори із числом ГЛБ 8–18, зворотні емульсії — з числами 3–6. Перші емульгатори називаються гідрофільними, другі — гідрофобними.

Величину ГЛБ знаходять експериментально або за груповими числами атомних угруповань (довідкова література), що входять в молекулу ПАР. Групове число відображає спорідненість даної групи до води.

Сильну емульгуючу здатність мають мила з n_c від 12 до 18 (олеати, стеарати). Вони адсорбуються на міжфазній межі і утворюють структурні шари, звернені іоногенними групами до води, а неполярними ланцюгами — до масла (рис. 7.38, в, з). Таким чином, стабілізуюча дія емульгатора полягає не тільки і не стільки в зниженні поверхневого натягу, скільки в утворенні структурно-механічного бар'єра. Структурно-механічний бар'єр утворюють також тверді емульгатори — порошки. Наприклад, якщо струшувати мінеральне масло з водою в присутності глини, то спочатку утворюються обидва типи емульсій: м/в і в/м.

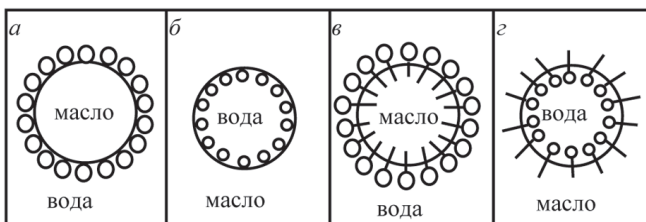


Рис. 7.38. Схема розташування на поверхні крапель емульсії частинок глини (а, б) та молекул ПАР (в, з)

Але частинки глини на межі поділу фаз будуть для кожного типу емульсій розташовуватися по-різному (рис. 7.38, а, б).

У випадку крапельок води (рис. 7.38, б) гідрофільні частинки глини майже повністю будуть втягнені у середину крапель і не зможуть перешкодити їх зливанню. Внаслідок цього емульсія в/м

виявляється нестійкою. На крапельках масла (рис. 7.38, *a*) частинки глини утворюють механічно міцний шар, який перешкоджає зливанню крапельок. У результаті утворюються стійка емульсія м/в. У випадку застосування гідрофобного емульгатора — сажі утворюється стійка емульсія в/м. Отже, гідрофільний емульгатор стабілізує пряму емульсію, а гідрофобний — зворотну. Дисперсійним середовищем стає рідина, яка краще взаємодіє з емульгатором.

Крім низькомолекулярних ПАР і порошків, ефективними емульгаторами є високомолекулярні ПАР (желатин, сапоніни, полівінілові спирти і т.д.). Ці речовини утворюють на межі поділу фаз тривимірні сітки. Високомолекулярні емульгатори також підпорядковуються правилу Банкрофта, тому що сітка утворюється завжди з того боку межі поділу, де високомолекулярна ПАР розчинна. Ця рідина і стає неперервною фазою.

Для одержання лікарських емульсій особливо широко застосовують оксиетильовані неіоногенні ПАР — твіни і плюроніки. Речовини типу плюронік використовуються для одержання дисперсій лікарських препаратів, які вводять у систему кровообігу. Вони були застосовані для емульгування перфторвуглеводнів, запропонованих для переносу кисню у «штучній крові». ПАР типу твін використовують найчастіше в лікарських емульсіях для зовнішнього застосування.

На практиці важливо знати, який тип емульсії утвориться при сумісному диспергуванні масла і води. Якщо об'єми фаз приблизно однакові, то спершу утворюються і крапельки масла, і крапельки води. Потім менш стійкі краплі коалесцюють, утворюючи дисперсійне середовище, а більш стійкі виживають і стають дисперсною фазою. Тип емульсії залежить від ГЛБ доданого емульгатора. Вплив ГЛБ емульгатора на тип емульсії особливо чітко виявляється у явищі *обернення фаз емульсії*. *Оберненням фаз* називають перехід емульсії прямого типу в емульсію зворотного типу, і навпаки. Якщо до емульсії, стабілізованої натрій стеаратом, додати розчин CaCl_2 і сильно струснути, то утворюється зворотна емульсія. Причина обернення — зміна природи емульгатора. Типовий емульгатор для прямих емульсій (натрій стеарат) перетворюється в емульгатор для емульсій зворотного типу (кальцій стеарат).

Руйнування емульсій. На практиці нерідко виникає необхідність руйнування емульсій. До руйнування призводять чисто механічні дії: розмішування і збовтування. Прикладом є одержання вершкового масла при збиванні вершків, центрифугування

при відділенні вершків від молока. Розбавлені емульсії можна де-емульгувати додаванням електроліту. Руйнування емульсій можна здійснити за допомогою деемульгаторів — ПАР, які мають більшу порівняно з емульгаторами поверхневу активність, але меншу емульгуючу здатність, тобто здатність до утворення структурованих шарів.

Значення емульсій. Емульсії мають велике значення у житті людини. Засвоєння жирів у організмі йде через їх емульгування під впливом жовчі. Молоко, яєчний білок, вершки, сметана, що перебувають в емульгованому стані, добре засвоюються організмом. Емульсії відносять до рідких лікарських форм, які прописують як для зовнішнього, так і для внутрішнього застосування. При введенні лікарських речовин в організм через рот (per os) доцільно використовувати прямі емульсії, а при введенні через шкіру (per cutanum) — емульсії зворотного типу, тому що шкіра непроникна для води і розчинених в ній речовин.

В аптеках готують емульсії з жиру-маслинового насіння і плодів без додавання емульгаторів. Емульгаторами є білки, слизи, камеді, які містяться у насінні і плодах. Масляні емульсії готують з бальзамів, смол, жирних масел з добавкою емульгаторів. До складу масляних емульсій часто входять різні лікарські речовини.



- ✓ Емульсії — це вільнодисперсні системи, у яких дисперсійне середовище та дисперсна фаза є такими рідинами, що не змішуються або обмежено змішуються.
- ✓ Прямі емульсії (I роду) складаються з полярного середовища та неполярної фази (м/в), а зворотні (II роду) — з неполярного середовища та полярної фази (в/м).
- ✓ Емульсії залежно від концентрації дисперсної фази розділяють на розбавлені, концентровані та висококонцентровані.
- ✓ Емульгатори — це розчинні ПАР і ВМС або нерозчинні порошкоподібні речовини, додавання яких до емульсій робить їх стійкими.
- ✓ Процес самодовільного злиття крапель в емульсіях називають коалесценцією.
- ✓ Співвідношення полярних, гідрофільних ділянок молекули і неполярних вуглеводневих радикалів (гідрофобних ділянок) молекули ПАР називають гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ).

✓ Гідрофільний емульгатор стабілізує пряму емульсію, а гідрофобний — зворотну.

✓ Високомолекулярні емульгатори утворюють на межі поділу фаз тривимірні сітки.

✓ При флокуляції утворюються агрегати краплин, які не зливаються.

✓ Оберненням фаз називають перехід емульсії прямого типу в емульсію зворотного типу, і навпаки. Причина обернення — зміна природи емульгатора.

✓ Для одержання лікарських емульсій широко застосовуються твіни, плуороніки, бальзами, смоли.

✓ Емульсії — рідкі лікарські форми як для зовнішнього (зворотні емульсії), так і для внутрішнього (прямі емульсії) застосування.

Піни

Піни — це висококонцентровані гетерогенні системи, у яких дисперсна фаза складається із бульбашок газу, а дисперсійне середовище (рідке або тверде) утворює тонкі плівки між бульбашками, розмір яких 10^{-3} – 10^{-2} м.

Одержання пін. Для одержання пін застосовують як диспергаційні (струшування, інтенсивне перемішування), так і конденсаційні методи (виділення нової фази газу при кипінні або пересиченні). Піни в чистих рідинах дуже нестійкі. Для утворення більш-менш стійкої піни треба додавати стабілізатори — *піноутворювачі*. Сутність процесу піноутворення полягає в тому, що бульбашки газу оточуються адсорбційним шаром піноутворювача, спливають до поверхні, на якій є адсорбційний шар піноутворювача, розтягують його і таким чином утворюють двобічну плівку. Якщо ці плівки достатньо міцні, спливаючі бульбашки утворюють піну.

Структура піни визначається її *кратністю* — відношенням об'єму піни до об'єму вихідного розчину піноутворювача: $\beta = (V_r + V_p)/V_p$, де V_r — об'єм газу. Якщо $\beta < 10$, то утворюється «волога» піна, яка складається із сферичних бульбашок, розділених товстими прошарками (рис. 7.39, а). Для «сухих» пін з тонкими прошарками — стінками полідрічних

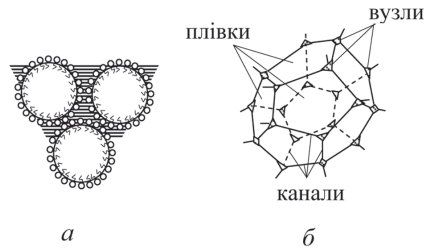


Рис. 7.39. Схема будови кульової (а) та полідрічної (б) пін

комірок, заповнених газом, β досягає значення 1000. Отже, в цьому випадку піна має таку саму сотову структуру, як висококонцентрована емульсія (рис. 7.39, б).

Стійкість пін. Стійкість пін характеризують часом життя окремої газової бульбашки або часом руйнування стовпа піни певної висоти. Стійкість піни залежить від природи і концентрації піноутворювача. Піна може існувати як кілька секунд, так і кілька годин. Низькомолекулярні ПАР — спирти і жирні кислоти утворюють малостійкі піни, час існування яких не перевищує 20 с. Максимум стійкості спостерігається для середніх членів гомологічного ряду, тому що початок ряду характеризується малою поверхневою активністю, а кінець — малою розчинністю. Кожній речовині відповідає певна концентрація, при якій вона максимально ефективна. Мила дають більш стійкі піни, максимальна стійкість піни відповідає милам з середньою довжиною вуглеводневого радикала.

Глюкозиди сапонінів, таніди, барвники і особливо високомолекулярні сполуки (білки) утворюють стійкі піни, причому їх стійкість безперервно зростає з підвищенням концентрації.

Стабільність високостійкої піни зумовлюється структурно-механічними властивостями адсорбційних шарів піноутворювача. Ці шари, з одного боку, уповільнюють стікання рідини та стоншення плівки, а з другого боку — надають плівкам піни високу структуру в'язкість, пружність і механічну міцність.

Б. Дерягін пояснює стабільність високостійких пін розклинюючим тиском. Причиною розклинюючого тиску у плівках піни, стабілізованої іоногенними рідинами, є відштовхування подвійних електричних шарів, утворених іонами піноутворювача в розчині біля обох поверхонь плівки.

Крім природи і концентрації піноутворювача на стійкість піни впливають температура, в'язкість дисперсійного середовища, рН.

Руйнування пін. У низці випадків піноутворення може бути небажаним. Піна у котлах парових машин порушує роботу теплоенергетичних установок, заважає перемішуванню розчинів, випаровуванню розчинів у випарних апаратах. Вкриваючи поверхню водоймища, піна перешкоджає надходженню кисню у воду, що згубно діє на фауну і флору. Піни руйнують механічною, тепловою дією, або додаванням ПАР, які мають високу поверхневу активність, але низьку стабілізуючу здатність, тобто не утворюють стійкої піни. Такі речовини витискують піноутворювач із адсорбційного шару і знижують стабільність плівок. У виробництві

антибіотиків, вітамінів, дріжджів, цукру для гасіння пін використовують олії, тваринні жири, силіційорганічні сполуки. Для зменшення піноутворення при екстракорпоральній обробці крові також застосовують силіційорганічні сполуки.

Значення пін і піноутворення. Піноутворення і піни мають велике практичне значення. Піноутворення використовується у виробництві будівельних і теплоізоляційних матеріалів (пінобетон, піноскло), пластичних мас (пінопласти), при збагаченні корисних копалин (пінна флотація). Розроблені методи пінного здобування природних поверхнево-активних речовин. Виключне значення мають піни у протипожежній справі. Екстракорпоральне насичення крові киснем здійснюється у пінних апаратах («штучні легені»). Пінні аерозолі використовують як кровоспинні засоби.



- ✓ Піни складаються з бульбашок газу, розділених тонкими плівками рідкого або твердого дисперсійного середовища.
- ✓ Структуру піни визначає кратність — відношення об'єму піни до об'єму піноутворювача.
- ✓ Стабільність високостійкої піни зумовлюється структурно-механічними властивостями адсорбційних шарів піноутворювача.
- ✓ Пінні аерозолі використовують як кровоспинні засоби.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Як класифікують аерозолі за агрегатним станом дисперсної фази? Що таке смог?
2. У чому полягають особливості молекулярно-кінетичних властивостей аерозолів? Що таке термофорез, термопреципітація, фотофорез?
3. Чому аерозолі застосовують для створення димових завіс?
4. У чому причини агрегативної нестійкості аерозолів?
5. Які переваги аерозольної лікарської форми?
6. За якими властивостями характеризують порошки? Що таке насипна щільність? Як оцінити текучість порошоків?
7. Для чого порошки гранулюють? Як впливає дисперсність порошоків на їх біологічну дію на організм?
8. У чому полягає спільність та відмінність суспензій і ліофобних золів?

9. Як застосовують суспензії і пасти у фармацевтичній практиці?

10. Як класифікують емульсії за концентрацією дисперсної фази? Чим відрізняються розбавлені емульсії від концентрованих?

11. Що таке прямі та зворотні емульсії? Як здійснюється обернення фаз емульсії? Як визначають тип емульсії?

12. У чому полягає механізм дії емульгатора? Що таке гідрофільно-ліпофільний баланс?

13. Яку структуру має «суха» піна? Яке практичне застосування пін? Як використовуються в медицині пінні апарати?

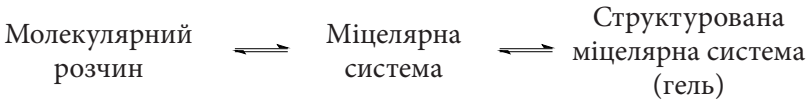
7.7.3. УТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ЛІОФІЛЬНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ. КОЛОЇДНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

Класифікуючи дисперсні системи, ми розділяли їх на дві групи — ліофільні та ліофобні (оборотні і необоротні). Після вивчення ліофобних дисперсних систем ми знаємо, що вони є термодинамічно нестійкими системами. Ліофільні системи перебувають у стані термодинамічної рівноваги і є термодинамічно стійкими. Це означає, що вони оборотні і утворюються самодовільно як із макрофаз, так і з істинного розчину. Процес самодовільного утворення ліофільних дисперсних систем, так само як і будь-яких інших систем, повинен супроводжуватися зменшенням енергії Гіббса. З рівняння Гіббса–Гельмгольца $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ витікає, що ΔG буде мати негативне значення, якщо: а) $\Delta H < 0$; б) $\Delta S > 0$. Перша умова ($\Delta H < 0$) виконується тоді, коли утворення системи супроводжується виділенням тепла системою. Друга умова ($\Delta S > 0$) виконується завжди, тому що ентропія змішування, як правило, позитивна.

Типовими представниками ліофільних дисперсних систем є розчини колоїдних поверхнево-активних речовин (асоціативні колоїди).

Колоїдними поверхнево-активними речовинами називають ПАР, які здатні утворювати міцелярні системи. Властивості ПАР, як зазначалося вище, зумовлені дифільністю їх молекул. У довголанцюгових ПАР з числом атомів вуглецю $n_c = 10-20$, для яких характерний оптимальний баланс гідрофільності та гідрофобності, спостерігаються особливі властивості. При малих концентраціях вони утворюють істинні розчини, із збільшенням концентрації відбувається процес асоціації молекул і утворюються міцелярні

системи. Цей процес самодовільний, і в системі можливі рівноважні переходи:



У розчинах колоїдних ПАР міцели (частинки) утворюються внаслідок асоціації дифільних молекул. При асоціації ліофільні частини молекул ПАР (що мають велику спорідненість до розчинника) розташовуються на периферії міцели, усередині її перебувають ліофобні частини молекул. Так, у водних розчинах неполярні вуглеводневі радикали молекул ПАР утворюють ядро міцели, а полярні групи звернені до води. У неполярних середовищах утворюються зворотні міцели, тобто усередині міцели розташовуються полярні групи.

Міцелярний розчин ПАР — це система термодинамічно стійка, рівноважна і оборотна. Міцели ПАР, на відміну від міцел ліофобних золів, термодинамічно стабільні й не змінюються, доки під дією зовнішніх факторів не зсунеться рівновага в системі.

Класифікація колоїдних ПАР

За властивістю колоїдних ПАР дисоціювати у рідких середовищах їх розділяють на *іоногенні* (аніоноактивні, катіоноактивні, амфотерні) і *неіоногенні*.

У *аніоноактивних* колоїдних ПАР поверхнево-активні іони заряджені негативно. До них належать лужні солі жирних кислот (мила) — RCOOMe , алкілсульфати — сульфоестери вищих спиртів та їх солі типу ROSO_3Me ; алкіл- і арилсульфонати RSO_3Me — лужні солі високомолекулярних сульфокислот, де R означає вуглеводневий радикал типу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ з числом атомів карбону $\text{C}_{10} \div \text{C}_{20}$, а Me — іони Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

Катіоноактивні колоїдні ПАР — це солі амінів, четвертинних амонійних основ, алкілпіридинових сполук $[\text{RN}^+\text{H}_3]\text{Cl}^-$; $[\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]\text{Cl}^-$; $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{R}]\text{Cl}^-$.

Поверхнево-активні іони таких речовин заряджені позитивно.

Амфотерні колоїдні ПАР — це алкіламінокислоти RNH_2COOH , сульфобетайни та ін. Залежно від рН вони проявляють аніоно- або катіоноактивні властивості.

Неіоногенні колоїдні ПАР не дисоціюють на іони. Їх одержують взаємодією оксиду етилену зі спиртами, фенолами, жирними кислотами та іншими сполуками з полярними групами. Загальна

формула неіоногенних колоїдних ПАР — $R(OCH_2CH_2)_m OH$. Гідрофільність їх визначається довжиною оксиетенового ланцюга. У виробництві фармацевтичних препаратів широко застосовуються оксигетильовані похідні естерів жирних кислот і сорбітану.

Важливою характеристикою колоїдної ПАР є співвідношення гідрофільних і гідрофобних властивостей, яке визначається числом ГЛБ (див. 7.7.2). Залежно від числа ГЛБ колоїдні ПАР застосовуються як гідрофобні емульгатори (3–6), змочувачі (7–9), миючі засоби (13–15), гідрофільні емульгатори (8–18).

Причини міцелоутворення в ліофільних дисперсних системах

Термодинамічною рушійною силою міцелоутворення у водних розчинах колоїдних ПАР є гідрофобні взаємодії: вуглеводнева частина дифільної молекули виштовхується із водного середовища, щоб уникнути контакту ланцюга з водою. В результаті утворюються міцели, внутрішня частина яких складається із рідкого вуглеводню (з'єднаних, щільно упакованих вуглеводневих ланцюгів), а зовнішня, звернена до води, — із полярних груп. Видалення з води вуглеводневих ланцюгів розпорядковує структуру води, внаслідок цього ентропія системи збільшується ($\Delta S > 0$), а енергія Гіббса відповідно зменшується ($\Delta G < 0$). Отже, міцелоутворення — самодовільний процес.

Механізм міцелоутворення можна пояснити таким чином. При збільшенні концентрації зростає хімічний потенціал $\mu_{ПАР}$, тобто збільшується енергія системи, при малих концентраціях молекули колоїдних ПАР виходять у поверхневий шар, зменшуючи тим самим енергію. Коли поверхневий шар стає насиченим, система виводить гідрофобні ланцюги з води у нову фазу — міцелу, відділяючи її від води гідрофільною оболонкою з полярних груп. Таким чином, у розчині колоїдної ПАР існує термодинамічна рівновага між молекулами або іонами ПАР і міцелами, до деякої міри аналогічна утворенню нової конденсованої фази. Числа агрегації міцел (число молекул у міцелі) не такі великі ~50–100, щоб розглядати їх як фази, але достатні для того, щоб вважати сукупність міцел «псевдо-фазою». Тому для термодинамічної інтерпретації властивостей цих систем з успіхом використовують гомогенне трактування (рівновага молекули \rightleftharpoons асоціат, яка визначається законом дії мас) і гетерогенне, що базується на фазовій рівновазі, яка визначається рівністю хімічних потенціалів у двох співіснуючих фазах.

7.7.4. КРИТИЧНА КОНЦЕНТРАЦІЯ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ

Утворення міцел відбувається при певній концентрації, що називають *критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ)*. За визначенням ІЮПАК, ККМ — це концентрація колоїдної ПАР, при якій в її розчині виникає велике число міцел, що перебувають у термодинамічній рівновазі з молекулами (іонами), і різко змінюються властивості розчину.

Саме на цій різкій зміні фізико-хімічних властивостей розчинів колоїдних ПАР ґрунтуються методи визначення ККМ. Наприклад, крива залежності молярної електричної провідності λ від концентрації (рис. 7.40, 1) має злам, який відповідає різкому зменшенню λ в області ККМ. На кривій залежності поверхневого натягу σ від концентрації в цій області спостерігається вихід на горизонтальну ділянку (рис. 7.40, 2). Так само різко змінюються й інші властивості, зокрема, миюча здатність (рис. 7.40, 3), осмотичний тиск (рис. 7.40, 4), світлорозсіяння, показник заломлення та ін.

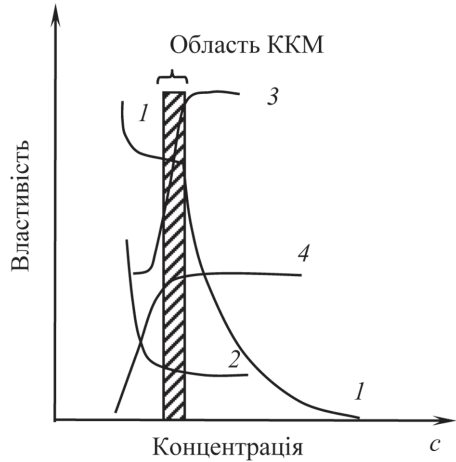


Рис. 7.40. Залежність властивостей розчинів колоїдного електроліту (додецилсульфату натрію) від концентрації:

- 1 — молярна електрична провідність;
- 2 — поверхневий натяг;
- 3 — миюча здатність;
- 4 — осмотичний тиск

На величину ККМ впливають різні фактори. У гомологічних рядах з підвищенням молекулярної маси колоїдних ПАР величина ККМ зменшується, бо здатність до асоціації зростає зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга. Електроліти значно знижують ККМ іоногенних колоїдних ПАР. Головну роль при цьому відіграють іони, заряджені протилежно іону ПАР. Вони знижують заряд міцели, при цьому зменшується електростатичне відштовхування і полегшується приєднання нових молекул до міцели. Підвищення температури підсилює тепловий рух частинок, що перешкоджає

їх агрегації. Але у випадку іоногенних колоїдних ПАР одночасно зменшується гідратація, і це сприяє міцелутворенню. Критична концентрація міцелутворення деяких сполук наведена у табл. 7.2.

Таблиця 7.2

**Критична концентрація міцелутворення
деяких колоїдних ПАР (моль/л)**

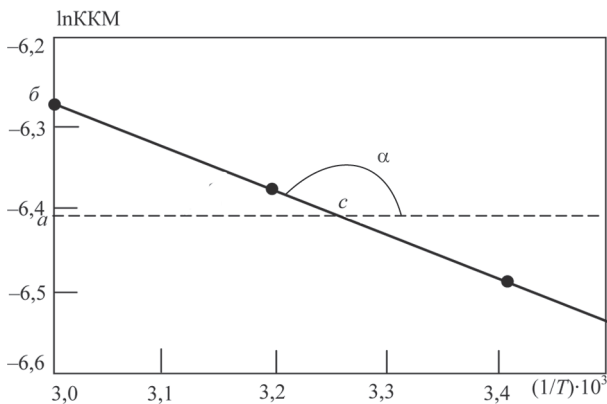
Колоїдна ПАР	ККМ
Калій стеарат (50 °С)	0,0005
Калій олеат (25 °С)	0,0012
Калій пальмітат (50 °С)	0,0022
Калій додецилсульфат (50 °С)	0,008
Додециламонію хлорид (30 °С)	0,014
Натрій холат (25 °С)	0,013
Натрій дезоксихолат (25 °С)	0,0021



Критична концентрація міцелутворення натрій додецилсульфату при 20, 40, і 60 °С становить відповідно $1,51 \cdot 10^{-3}$, $1,62 \cdot 10^{-3}$ і $1,87 \times 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$. Розрахуємо теплоту, енергію Гіббса та ентропію міцелутворення при 20 °С (293 К).

Теплоту міцелутворення знаходимо за температурною залежністю ККМ: $\ln \text{ККМ} = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}$. Розраховуємо значення $\ln \text{ККМ}$ й $1/T$, будемо графік залежності $\ln \text{ККМ}$ від $1/T$.

$\ln \text{ККМ}$	-6,50	-6,42	-6,28
$1/T \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	3,41	3,19	3,00



За графіком визначаємо тангенс кута нахилу прямої:

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{ab}{ac} = \frac{-6,42 + 6,28}{(3,26 - 3,00) \cdot 10^{-3}} = -538.$$

Визначаємо ентальпію міцелоутворення:

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{\Delta H}{R}; \Delta H = -\operatorname{tg}\alpha \cdot R = -(-538) \cdot 8,314 = 4472,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Енергію Гіббса розраховуємо за співвідношенням:

$$-\Delta G = RT \ln KKM;$$

$$\Delta G = 8,314 \cdot 293 \cdot \ln 1,51 \cdot 10^{-3} = -15823,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 15,82 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ентропію міцелоутворення знаходимо, користуючись рівнянням Гіббса–Гельмгольца: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Звідки:

$$\Delta S = \frac{-4472,9 + 15823,4}{293} = 38,74 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Будова міцел у ліофільних дисперсних системах

При концентраціях відповідних ККМ, у розчинах колоїдних ПАР утворюються *сферичні міцели*, або *міцели Гартлі*. У водних розчинах сферична міцела — це компактне утворення, яке складається із рідкого вуглеводневого ядра, вкритого шаром полярних груп (рис. 7.41, б).

При підвищенні концентрації колоїдної ПАР у розчині розмір міцел збільшується, вуглеводневі ланцюги розташовуються все більш паралельно один одному, і в результаті утворюються *пластинчасті міцели* (*міцели Мак-Бена*) (рис. 7.41, в). У водних розчинах ці міцели складаються з двох шарів молекул колоїдної ПАР, звернених одна до одної вуглеводневими ланцюгами, а до розчинника — полярними групами. Пластинчасті міцели розташовуються паралельно, достатньо концентровані розчини їх можуть переходити у гель, структура якого складається зі стрічок і плівок.

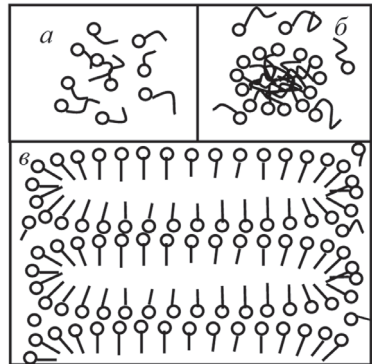


Рис. 7.41. Схема утворення міцел:

- а — розбавлений розчин, який містить окремі молекули колоїдної ПАР;
- б — більш концентрований розчин із сферичними міцелами;
- в — концентрований розчин, який містить пластинчасті міцели

Міцели характеризуються числом агрегації (число молекул у міцелі) і міцелярною масою (сума молекулярних мас). Розміри міцел деяких колоїдних ПАР у воді, визначених методами світлорозсіяння та дифузії, наведені в табл. 7.3.

Таблиця 7.3

**Міцелярна маса і число агрегації
деяких колоїдних ПАР у воді**

Колоїдні ПАР	Міцелярна маса	Число агрегації
Натрій додецилсульфат $C_{12}H_{25}OSO_3Na$	26 000	90
Натрій лаурат $C_{11}H_{23}COONa$	12 400	56
Натрій міристат $C_{13}H_{27}COONa$	23 800	95
Натрій пальмітат $C_{15}H_{31}COONa$	47 300	170
(8)Оксиетильований октилфенол $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_8H$	208 000	373
(9)Оксиетильований октилфенол $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_9H$	81 300	135
(12) Оксиетильований октилфенол $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{12}H$	53 500	73

Наведені дані свідчать про те, що:

- у межах гомологічного ряду міцелярна маса і число агрегації збільшується із зростанням вуглеводневого ланцюга;
- при збільшенні гідрофільної частини молекули міцелярна маса і число агрегації зменшуються.

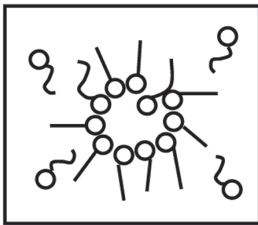


Рис. 7.42. Схема будови зворотної міцели колоїдної ПАР

У неводних розчинах виникають *зворотні міцели*, ядра яких утворюють полярні групи, а вуглеводневі ланцюги звернені до розчинника (рис. 7.42).

вуглеводнів зменшується зі зростанням довжини ланцюга, а солюбілізуюча здатність колоїдних ПАР у межах одного гомологічного ряду зростає зі збільшенням числа атомів карбону. Неіоногенні колоїдні ПАР мають меншу солюбілізуючу здатність порівняно з іоногенними. Виключно велику солюбілізуючу активність мають біологічно активні колоїдні електроліти — натрій холат і дезоксихолат, які розчиняють жири, що надходять до організму.

У фармації солюбілізацію застосовують для одержання водорозчинних препаратів із нерозчинних у воді лікарських або біологічно активних речовин. Наприклад, йодофори — це препарати йоду, розчиненого у поверхнево-активних речовинах. Введення колоїдних ПАР дозволяє одержувати препарати стероїдів для парентерального та зовнішнього застосування. Вітаміни А і Е солюбілізують естерами сахарози. У оксиетильованих естерах сорбітану солюбілізуються барбітурати і аспірин.

Застосування колоїдних ПАР

Застосування колоїдних ПАР пов'язане з їх високою поверхневою активністю, здатністю до змочування, емульгуючою дією, солюбілізацією, здатністю до гелеутворення. У багатьох випадках ефективність їх застосування визначається кількома факторами одночасно. Наприклад, миюча дія пов'язана зі здатністю колоїдних ПАР змочувати тканини, зменшувати міжфазний натяг, утворювати міцні адсорбційні шари, солюбілізувати жирові забруднення.

Широко застосовуються колоїдні ПАР у фармацевтичному виробництві як стабілізатори і солюбілізатори. Лужні солі вищих карбонових кислот використовують як емульгатори, солюбілізатори, стабілізатори мазей і кремів. Катіоноактивні колоїдні ПАР застосовують як бактерицидні, фунгіцидні, дезинфікуючі засоби. Твіни — це емульгатори, солюбілізатори гормонів, масел, вітамінів, антибіотиків, плуроніки — солюбілізатори вітамінів, антибіотиків, шампунів, зубних паст.



- ✓ *Ліофільні дисперсні системи термодинамічно стійкі, оборотні та самодовільно утворюються як із макрофаз, так і із істинних розчинів колоїдних ПАР.*
- ✓ *Колоїдні поверхнево-активні речовини — це ПАР, здатні утворювати мицелярні системи.*

✓ Колоїдні ПАР поділяються на іоногенні (аніоноактивні, катионоактивні, амфотерні) та неіоногенні.

✓ Утворення міцел у розчинах колоїдних ПАР відбувається при певній концентрації — критичній концентрації міцелоутворення (ККМ).

✓ При концентраціях, що відповідають ККМ, утворюються сферичні міцели (міцели Гартлі), а при більших концентраціях — пластинчасті міцели (міцели Мак-Бена).

✓ Методи визначення ККМ базуються на різкій зміні фізико-хімічних властивостей системи в області ККМ.

✓ Солюбілізація (колоїдне розчинення) — це процес самодовільного розчинення в мицелярних системах, нерозчинних у даному розчиннику сполук.

✓ Солюбілізація полягає у проникненні солюбілізата у міцелу.

✓ Солюбілізацію застосовують для одержання водорозчинних препаратів з нерозчинних у воді лікарських або біологічно активних речовин.

✓ Колоїдні ПАР застосовують у фармацевтичному виробництві як емульгатори, стабілізатори, солюбілізатори.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Які дисперсні системи відносять до ліофільних? Чим вони відрізняються від ліофобних?
2. Які термодинамічні умови самодовільного утворення ліофільних дисперсних систем?
3. Як відбувається утворення частинок дисперсної фази (міцел) у ліофільних системах?
4. Які ПАР називаються колоїдними? Як їх класифікують?
5. Чим зумовлено міцелоутворення в розчинах колоїдних ПАР?
6. Що таке критична концентрація міцелоутворення? Від чого вона залежить? Як її визначити?
7. Яка будова міцели Гартлі? Міцели Мак-Бена? Намалюйте схеми будови міцел олеату калію у воді і у бензені.
8. Що таке солюбілізація і як її застосовують у фармацевтичній практиці?
9. Які властивості колоїдних ПАР визначають їх широке застосування?

8. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА ЇХ РОЗЧИНИ

Високомолекулярні сполуки складають основу всіх живих організмів і беруть участь у процесах життєдіяльності. Їх застосовують як основу виробів медичної техніки (інструментарій, предмети догляду за хворими тощо), а також у відновній хірургії — для заміни втрачених органів (протези, корпуси та деталі штучних шлуночків і стимуляторів серця, деталі апаратів «штучна нирка», «серце–легені» тощо). У фармації високомолекулярні сполуки використовують як речовини спрямованої біологічної дії (ліки або компоненти лікарських форм). Винятково важливе значення мають полімери, які здатні пролонгувати дію лікарських речовин у живому організмі. Вони також необхідні для виготовлення оболонок капсул для лікарських форм, матеріалів для пакування ліків, як покриття й складові частини таблеток, як допоміжні речовини для створення мазей, пластирів тощо.

8.1. КЛАСИФІКАЦІЯ, МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ Й ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК (ВМС)

8.1.1. КЛАСИФІКАЦІЯ ВМС

ВМС класифікують за різними ознаками.

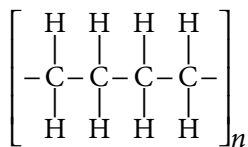
За походженням вони поділяються на *природні* та *синтетичні*.

До *природних ВМС* належать білки (протеїни), вищі полісахариди (крохмаль, целюлоза), натуральний каучук.

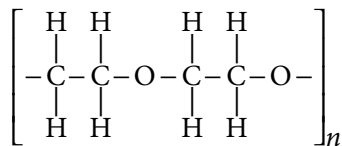
Синтетичні ВМС одержують у процесах полімеризації та поліконденсації. До них відносять синтетичні каучуки (наприклад, полібутадиєн, поліхлоропрен) і різні синтетичні полімери (поліетилен, полівінілхлорид, поліаміди тощо).

Органічні ВМС за складом основного ланцюга макромолекул поділяють на такі три групи:

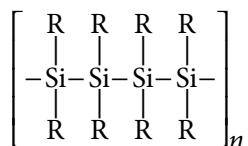
1. *Карболанцюгові ВМС*, основні полімерні ланцюги яких побудовані винятково з атомів карбону. Наприклад, поліетилен:



2. *Гетероланцюгові ВМС*, полімерні ланцюги яких крім атомів карбону містять також гетероатоми (O, N, P, S тощо). Наприклад, полігліколи:



3. *Елементоорганічні ВМС*, які в основних ланцюгах макромолекул містять атоми Si, Al, Ti, Pb, Sb тощо, тобто таких елементів, що не входять до складу природних органічних сполук. Наприклад, силіційорганічні полісиланові сполуки:



Крім органічних існують також і неорганічні ВМС. До них можна віднести одну з модифікацій сірки (пластична сірка).

Важливе значення має структура полімерного ланцюга. За структурою полімерного ланцюга ВМС діляться на лінійні, розгалужені та просторові (сітчасті або тривимірні).

У *лінійних ВМС* макромолекули — це довгі ланцюги (рис. 8.1, *а*). Макромолекули *розгалужених полімерів* мають довгий головний ланцюг з боковими відгалуженнями (рис. 8.1, *б*). *Просторовими* або *сітчастими* називаються ВМС, побудовані з довгих ланцюгів, з'єднаних у тривимірну сітку поперечними хімічними зв'язками (рис. 8.1, *в*).

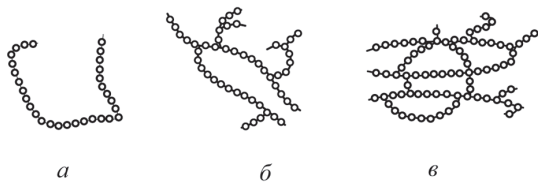


Рис. 8.1. Структури ВМС:
а – лінійна; *б* – розгалужена; *в* – просторова

За формою макромолекул розрізняють *глобулярні* та *фібрилярні ВМС*.

У *глобулярних ВМС* макромолекули являють собою згорнуті кульовидні утворення — глобули. Представниками таких ВМС є рослинні білки, кров'яні тільця. Під впливом зовнішніх чинників глобулярні ВМС можуть розвертатися й переходити у фібрилярну форму.

Фібрилярні ВМС складаються з випрямлених лінійних або слабозгалужених макромолекул, які агрегуються за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії з утворенням пачок молекул — *фібрил*. Прикладами таких ВМС є целюлозне волокно, поліакрилат натрію та ін.

8.1.2. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ВМС

Природні ВМС містяться в різних рослинних й тваринних організмах і можуть бути виділені з них за допомогою екстракції, фракційного осадження та інших методів.

Синтетичні ВМС одержують із низькомолекулярних речовин методами полімеризації й поліконденсації.

Полімеризація — це реакція сполучення великої кількості молекул низькомолекулярних речовин (мономерів), які мають кратні

зв'язки. Реакція не супроводжується виділенням побічних продуктів. Цим методом одержують поліетилен, полівінілхлорид, поліізобутилен та інші ВМС.

Поліконденсацією називається процес сполучення молекул однакової або різної будови, що супроводжується, як правило, виділенням низькомолекулярних речовин. Вихідні мономерні повинні містити в молекулі не менше двох функціональних груп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ та ін.). При поліконденсації біфункціональних сполук одержують лінійні або циклічні ВМС, а при поліконденсації три- та тетрафункціональних сполук — ВМС просторової будови. Наприклад, при поліконденсації двохатомних спиртів утворюються лінійні прості поліефіри:



ВМС можна одержати також *методом хімічних перетворень*. Метод ґрунтується на хімічних реакціях, за допомогою яких у готіві високомолекулярні речовини вводять нові функціональні групи або існуючі функціональні групи перетворюють на інші, або відбувається зшивання макромолекул або їх деструкція. Залежно від характеру реакцій вони підрозділяються на два види: *полімераналогічні перетворення й макромолекулярні реакції*. До першого типу належить, наприклад, реакція взаємодії целюлози з нітратною кислотою, у результаті якої утворюється тринітрат целюлози. Прикладом макромолекулярної реакції є зшивання макромолекул поліакрилової кислоти етиленгліколем, при цьому утворюється просторовий полімер з новими фізичними властивостями.

8.1.3. ПОЛІДИСПЕРСНІСТЬ ВМС. СЕРЕДНЯ МОЛЕКУЛЯРНА МАСА ВМС І МЕТОДИ ЇЇ ВИЗНАЧЕННЯ

При полімеризації або поліконденсації зазвичай одержують макромолекули різних розмірів, побудовані за одним принципом з однакових мономерних залишків. Тому говорять про полідисперсність високомолекулярної сполуки. ВМС, що являє собою суміш полімергомологів, характеризують середньою молекулярною масою. Її значення залежить від того, який метод був використаний для визначення молекулярної маси.

Розрізняють *середньочисельну й середньомасову молекулярні маси ВМС*.

8. Високомолекулярні сполуки та їх розчини

Середньочисельну молекулярну масу розраховують за формулою:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i}, \quad (8.1)$$

де N_i — число молекул, що мають молекулярну масу M_i (N_i — фракція з молекулярною масою M_i).

Середньочисельну молекулярну масу ВМС знаходять за допомогою таких методів, які дозволяють визначати число молекул у розчині, що досліджують. До них належать осмометричний, криоскопічний та ебуліоскопічний методи.

Середньомасову молекулярну масу ВМС обчислюють за формулою:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i}. \quad (8.2)$$

Середньомасову молекулярну масу ВМС визначають за допомогою методів, що дозволяють обчислити середній розмір молекул у розчині. До них належать методи дифузії, світлорозсіяння, ультрацентрифугування, седиментації.

Якщо $\overline{M}_n = \overline{M}_w$, то ВМС монодисперсна. Для полідисперсної ВМС $\overline{M}_w > \overline{M}_n$. Чим більше відрізняються молекулярні маси фракцій ВМС, тим більше значення відношення $\overline{M}_w / \overline{M}_n$, яке називається *коефіцієнтом полідисперсності*. Значні розбіжності між \overline{M}_w та \overline{M}_n свідчать про розгалужену будову молекул.



Зразок ацетилфталілцелюлози (АФЦ), що використовують при виготовленні кислотостійкого покриття для таблеток, містить 5 г ВМС із молекулярною масою 58 600 і 5 г ВМС із молекулярною масою 190 200. Розрахуємо середньочисельну й середньомасову молекулярні маси, а також коефіцієнт полідисперсності АФЦ у даному зразку.

Розрахуємо число молекул АФЦ у кожній фракції зразка:

$$N_1 = 5 : 5860 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 5,12 \cdot 10^{19};$$

$$N_2 = 5 : 190200 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,58 \cdot 10^{19}.$$

Розраховуємо середньочисельну молекулярну масу:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i}, \quad \bar{M}_n = \frac{5,12 \cdot 10^{19} \cdot 58600 + 1,58 \cdot 10^{19} \cdot 190200}{5,12 \cdot 10^{19} + 1,58 \cdot 10^{19}} = 89552.$$

Знаходимо середньомасову молекулярну масу:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i}; \quad \bar{M}_w = \frac{5,12 \cdot 10^{19} \cdot 58600^2 + 1,58 \cdot 10^{19} \cdot 190200^2}{5,12 \cdot 10^{19} \cdot 58600 + 1,58 \cdot 10^{19} \cdot 190200} = 124597.$$

Визначаємо коефіцієнт полідисперсності K_M :

$$K_M = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}; \quad K_M = \frac{124597}{89552} = 1,4.$$

Найпоширенішими методами визначення молекулярної маси ВМС є осмометричний і віскозиметричний. Треба зауважити, що віскозиметричним методом одержують середньовіскозиметричну молекулярну масу, яка не більше ніж на 20 % відхиляється від середньомасової молекулярної маси.

8.1.4. СПЕЦИФІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ

Специфічні властивості полімерів обумовлені двома особливостями:

- 1) існуванням двох типів зв'язків — хімічних і міжмолекулярних, які утримують макромолекулярні ланцюги один біля одного;
- 2) гнучкістю ланцюгів, яка зв'язана із внутрішнім обертанням ланок ланцюга. Гнучкість ланцюга макромолекули — це одна з ознак, яка може бути покладена в основу розділення полімерів на два великих класи: *каучукоподібні полімери й пластичні маси*.

До *каучукоподібних* полімерів зазвичай відносять полімери з дуже гнучкими ланцюгами (при кімнатній температурі). Полімери, ланцюги яких при кімнатній температурі тверді, називаються *пластичними масами*. Таке розділення є умовним, тому що кінетична гнучкість макромолекул залежить від температури. Наприклад, пластичні маси при нагріванні можуть перетворюватися на каучукоподібні полімери (полівінілхлорид тощо), а каучуки при зниженні температури — на тверді пластичні маси.

Гнучкість макромолекул зв'язана зі здатністю полімерних ланцюгів змінювати свою конформацію. *Конформації* — це енергетично нерівноцінні форми молекул, які переходять одна в одну

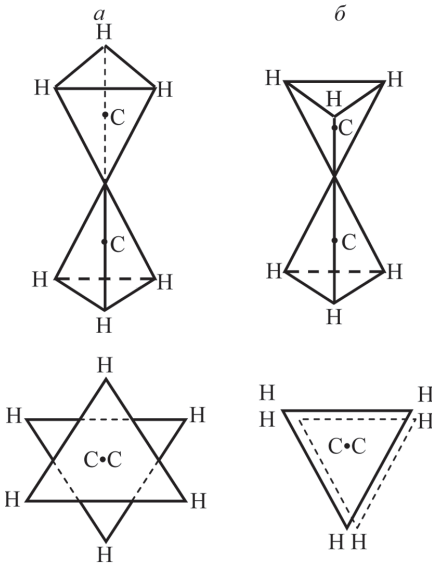


Рис. 8.2. Схема просторового розташування атомів у молекулі етану (внизу — проекції молекули):

a — транс-положення;
б — цис-положення

без розриву хімічних зв'язків, шляхом простого повороту ланок ланцюга. Під впливом теплового руху або під дією зовнішнього поля окремі ділянки або ланки довгої макромолекули можуть переміщуватися й ланцюг у цілому приймає різні конформації (рис. 8.2). Як показали С.Є. Бреслер і Я.І. Френкель, внутрішнє обертання ланок у молекулах полімерів загальмовано внаслідок взаємодії хімічно не зв'язаних між собою атомів. Це може бути взаємодія між атомами одного й того ж ланцюга (внутрішньомолекулярна взаємодія) і між атомами ланок сусідніх ланцюгів (міжмолекулярна взаємодія).

Основними факторами, які визначають гнучкість макромолекул, є величина потенціального бар'єра обертання ланок ланцюга, молекулярна маса ВМС, розмір замісників, частота просторової сітки, температура. На гнучкість ланцюгів ВМС може впливати й розчинник. При розчиненні, залежно від умов, ланцюги полімеру можуть стати як більш гнучкими, так і більш жорсткими.

8.1.5. ФАЗОВІ ТА ФІЗИЧНІ СТАНИ ВМС

Як відомо, речовини можуть перебувати у трьох агрегатних станах — газоподібному, рідкому й твердому. Полімери можуть існувати тільки в конденсованому стані (рідкому або твердому), оскільки температура їх кипіння вища за температуру розкладання. Твердому агрегатному стану полімеру відповідають два фазових стани: кристалічний й аморфний.

Фазові стани визначаються ступенем упорядкованості молекул у речовині. Кристалічний фазовий стан характеризується наявністю тривимірного далекого порядку в розташуванні атомів і молекул, який зберігається на відстанях, що перевищують розміри

молекул у сотні й тисячі разів. Кристалічними ВМС є, наприклад, поліетилен, поліаміди. Аморфний фазовий стан характеризується відсутністю кристалічної ґратки. У цьому стані спостерігається близький порядок, тобто упорядкованість структурних елементів тільки поблизу даної молекули. Аморфну структуру при кімнатній температурі мають натуральний каучук, целюлоза, синтетичні каучуки й ін.

Аморфні лінійні полімери залежно від температури можуть бути в трьох фізичних станах: склоподібному, високоеластичному і в'язкотекучому.

Склоподібний стан характеризується наявністю коливального руху атомів, що входять до складу ланцюга, біля положення рівноваги. Високоеластичний стан характеризується наявністю коливального руху ланок, внаслідок якого ланцюг ВМС здобуває здатність вигинатись. В'язкотекучий стан характеризується рухливістю всієї макромолекули як єдиного цілого.

При нагріванні полімеру спочатку проявляється коливальний рух ланок і тільки при більш високій температурі — рух ланцюгів. Отже, при підвищенні температури аморфний лінійний полімер переходить зі склоподібного у високоеластичний, а потім — у в'язкотекучий стан. При зниженні температури полімер проходить усі три стани у зворотному порядку. Взаємні переходи цих станів супроводжуються зміною механічних властивостей полімеру й зображуються у вигляді термомеханічних кривих (рис. 8.3).

Термомеханічна крива має три ділянки, що відповідають трьом фізичним станам. Ділянка I відповідає стану, для якого характерні малі деформації, ділянка II — високоеластичному стану з великими оборотними деформаціями. При достатньо високих температурах відбувається переміщення ланцюгів як єдиного цілого, тобто істинна течія полімеру. Полімер переходить із високоеластичного стану у в'язкотекучий. Цей перехід супроводжується різким збільшенням деформації (ділянка III).

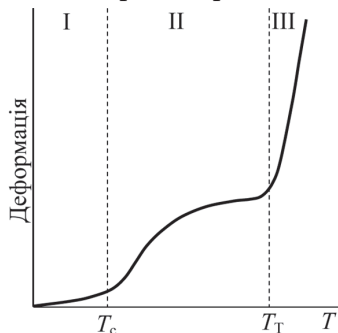


Рис. 8.3. Термомеханічна крива лінійного полімеру

Середні температури областей переходу називаються температурами переходу. Температура переходу зі склоподібного

8. Високомолекулярні сполуки та їх розчини

у високоеластичний стан (й навпаки) називається *температурою склування* T_c , а температура переходу з високоеластичного у в'язкотекучий стан (і навпаки) — *температурою текучості* T_t .

Слід зазначити, що температури переходу залежать від режиму деформації. Тому порівнювати їх для полімерів різної будови можна лише в тому випадку, якщо вони визначені при однакових напругах, швидкості нагрівання й інших умовах.

Різні полімери мають різні T_c і T_t та інтервал $T_c - T_t$, що пов'язано з будовою й довжиною макроланцюга. Інтервал $T_c - T_t$ характеризує область температур, у якій зберігаються високоеластичні властивості ВМС. Полімери з короткими ланцюгами можуть бути лише у двох фізичних станах: склоподібному і в'язкотекучому, тобто $T_c \approx T_t$. Зі збільшенням довжини ланцюга зростає інтервал $T_c - T_t$, тобто підсилюються еластичні властивості полімеру.

Температура склування характеризує таку важливу властивість полімеру, як морозостійкість. Чим нижча T_c , тим морозостійкість полімеру більша, отже, еластичність його зберігається при більш низьких температурах. Наприклад, натуральний каучук має $T_c = -70$ °С, а поліметилметакрилат (органічне скло) — $T_c = 100$ °С. Температура текучості T_t теж є важливою характеристикою полімеру, яку необхідно враховувати при переробці. Зі збільшенням молекулярної маси полімеру T_t зростає.



- ✓ ВМС класифікують за походженням — природні й синтетичні; за складом основного ланцюга макромолекул — карболанцюгові, гетероланцюгові й елементоорганічні; за структурою полімерного ланцюга — лінійні, розгалужені й сітчасті; за формою макромолекул — глобулярні й фібрилярні.
- ✓ Синтетичні ВМС одержують методами полімеризації, поліконденсації й хімічних перетворень.
- ✓ Розрізняють середньочисельну й середньомасову молекулярні маси ВМС.
- ✓ Коефіцієнтом полідисперсності називають відношення середньомасової молекулярної маси до середньочисельної.
- ✓ Полімери з дуже гнучкими ланцюгами називаються каучукоподібними полімерами, а з твердими ланцюгами — пластичними масами.

✓ Гнучкість макромолекул залежить від величини потенціального бар'єра ланок ланцюга, молекулярної маси, розміру замісників, частоти просторової сітки, температури.

✓ Полімери можуть бути в кристалічному або аморфному фазових станах. Аморфні ВМС залежно від температури можуть бути в склоподібному, високоеластичному або в'язкотекучому фізичних станах.

✓ Температура склування — це температура переходу зі склоподібного у високоеластичний стан, а температура текучості — з високоеластичного у в'язкотекучий стан.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Які речовини відносять до класу високомолекулярних речовин?

2. Яке застосування знаходять ВМС у медицині й фармації?

3. Як класифікують ВМС за походженням? За складом основного ланцюга? За структурою полімерного ланцюга?

За формою макромолекул?

4. Чим відрізняються методи полімеризації й поліконденсації?

На чому заснований метод хімічних перетворень?

5. Якими методами визначають середньочисельну молекулярну масу? Середньомасову молекулярну масу?

6. Від яких факторів залежить гнучкість макромолекул?

7. У яких фізичних станах можуть перебувати лінійні аморфні полімери? Що характеризує термомеханічна крива? Як впливає стан полімеру на його механічні властивості?

8.2. РОЗЧИНИ ВМС

Через велику молекулярну масу молекул ВМС властивості їх розчинів подібні до властивостей дисперсних систем (мала швидкість дифузії макромолекул, здатність до діалізу й ультрафільтрації тощо). У зв'язку із цим розчини полімерів досить тривалий час помилково вважали дисперсними системами.

Уперше припущення про молекулярний стан полімерів у розчинах висловив Г. Штаудінгер (1881–1965). Пізніше В.А. Каргін (1907–1969) зі співробітниками довели термодинамічну стійкість розчинів полімерів, яка є основною відмінністю їх від дисперсних систем. Розчини ВМС є істинними, тому що вони гомогенні, рівноважні, оборотні, їх властивості не змінюються в часі. Але слід

зазначити, що рівновага в таких системах настає дуже повільно. Для одержання рівноважного розчину, який би не змінював своєї будови й властивостей, необхідно витримати його при даній температурі тривалий час — декілька діб, а іноді навіть декілька місяців.

Однак полімери можуть утворювати й дисперсні системи. Найбільш відомими дисперсними системами полімерів є *латекси*, які являють собою емульсії типу м/в. Вони утворюються несамочинно в присутності емульгаторів.

8.2.1. РОЗЧИНЕННЯ ТА НАБУХАННЯ ПОЛІМЕРІВ

Механізм розчинення полімерів відрізняється від механізму розчинення низькомолекулярних речовин. При розчиненні останніх частинки їх дифундують в об'єм розчинника. У випадку розчинення полімерів у початковий період відбувається дифузія молекул розчинника в об'єм полімеру. Молекули розчинника проникають у «порожнини» між макроланцюгами полімеру, що приводить до зменшення загального об'єму системи. Це явище називається *контракцією* (V) та у більшості випадків підпорядковується емпіричному рівнянню:

$$V = am(b + m), \quad (8.3)$$

де m — маса рідини, яка поглинена 1 г полімеру; a , b — сталі величини.

Контракція супроводжується виділенням теплоти сольватації.

З часом міжмолекулярні зв'язки в полімері послаблюються і молекули розчинника починають проникати углиб полімеру. Об'єм його збільшується, а загальний об'єм системи залишається постійним.

Однобічний процес проникнення молекул розчинника у фазу полімеру називається *набуханням*.

Залежно від будови макроланцюга й характеру взаємодії макромолекул між собою й молекулами розчинника розрізняють *обмежене й необмежене набухання*.

Необмежене набухання — це набухання, яке самочинно переходить у розчинення, при цьому утворюється однофазна гомогенна система.

Обмеженим набуханням називається процес взаємодії полімеру з низькомолекулярною рідиною, обмежений стадією набухання. Самочинне розчинення полімеру не відбувається, тобто ланцюги полімеру не відокремлюються повністю один від одного. При цьому утворюються дві співіснуючі фази. Одна фаза є розчином

низькомолекулярної рідини в полімері, а друга — чистою низькомолекулярною рідиною. Ці фази розділені видимою поверхнею поділу й перебувають у рівновазі.

Варто розрізняти обмежене набухання полімерів лінійної й сітчастої будови. Для лінійних полімерів залежно від умов (температура, концентрація) набухання може бути обмеженим і необмеженим. Прикладом є набухання желатину у воді. Між макромолекулами желатину існують міцні водневі зв'язки, які не руйнуються в процесі набухання при кімнатній температурі, і желатин набухає обмежено. Лише при $t \geq 50$ °С желатин набухає необмежено з утворенням гомогенного розчину.

Якщо в полімері є просторова сітка, утворена за рахунок хімічних зв'язків, то ланцюги макромолекул ні при яких температурах не можуть бути розділені. Отже, просторові полімери принципово нерозчинні, однак вони можуть набухати і утворювати драгли (див. 8.2.8).

Процес набухання кількісно характеризується *ступенем* і *швидкістю набухання*. *Ступінь набухання* (α) виражається кількістю рідини, поглиненої одиницею маси або об'єму полімеру.

Ступінь набухання може бути визначений ваговим або об'ємним методом. *Ваговий метод* полягає у зважуванні зразка полімеру до й після набухання. Ступінь набухання розраховується за формулою:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (8.4)$$

де m_0 — маса вихідного полімеру; m — маса зразка полімеру після набухання.

Об'ємний метод визначення ступеня набухання заснований на вимірюванні об'єму полімеру до й після набухання:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (8.5)$$

де V_0 — об'єм вихідного полімеру; V — об'єм зразка полімеру після набухання.

Ступінь набухання змінюється в часі. Залежність $\alpha = f(t)$ характеризує кінетику набухання (рис. 8.4). При обмеженому набуханні α досягає граничного (максимального) значення α_{\max} (крива 1), при необмеженому — крива проходить через максимум, потім α зменшується до нуля в результаті поступового розчинення полімеру (крива 2).

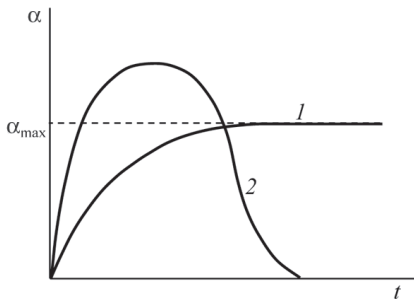


Рис. 8.4. Кінетичні криві набухання:

- 1 — обмежене набухання;
2 — необмежене набухання

Швидкість набухання полімеру визначається швидкістю дифузії розчинника в нього, тому вона характеризується тими ж закономірностями, що й хімічна реакція 1-го порядку (див. розд. 5). Отже, константу швидкості набухання полімеру можна розрахувати за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}, \quad (8.6)$$

де α_{\max} — граничний або максимальний ступінь набухання, α_t — ступінь набухання в момент часу t .



Константа швидкості набухання желатину у воді дорівнює $2,01 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$. Обчислимо максимальний ступінь набухання, якщо через 5 хвилин від початку процесу $\alpha_t = 0,32$.

$$2,01 \cdot 10^{-2} = \frac{1}{5} \cdot \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - 0,32},$$

$$0,1005 = \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - 0,32}, \quad \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - 0,32} = e^{0,1005},$$

$$\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - 0,32} = 1,1052, \quad \alpha_{\max} = 3,36.$$

При набуханні полімеру в умовах збереження сталого об'єму виникає тиск набухання, механізм виникнення якого подібний до механізму виникнення осмотичного тиску. Тиск набухання можна розрахувати за емпіричним рівнянням Позняка:

$$\pi = k \cdot c^n, \quad (8.7)$$

де k і n — константи, що залежать від природи полімеру й розчинника; c — кількість сухої речовини в одиниці об'єму драглів, що набухають.

На здатність полімерів утворювати гомогенні системи з низькомолекулярними речовинами впливають різні чинники. Одним із них є природа полімеру й розчинника. Набухання та розчинення аморфних лінійних полімерів залежить від ступеня полярності полімеру й розчинника. Якщо ланки ланцюгів і молекули розчинника близькі за полярністю, то має місце набухання й розчинення полімеру. Якщо ланки ланцюгів полімеру й молекули розчинника

значно відрізняються за полярністю, то набухання й розчинення не відбувається.

Іншим чинником, що впливає на розчинність полімерів, є гнучкість ланцюга полімеру. Полімери із гнучкими ланцюгами, як правило, необмежено набухають, тобто розчиняються. Більшу гнучкість мають ланцюги неполярних полімерів, які необмежено розчиняються в будь-якій неполярній рідині.

Певний вплив на процеси набухання й розчинення чинять молекулярна маса й агрегатний стан полімеру. Зі збільшенням молекулярної маси полімеру в полімергомологічному ряду здатність до розчинення в одному й тому ж розчиннику знижується. Кристалічні полімери розчиняються значно гірше, ніж аморфні. Це пояснюється наявністю сильної міжмолекулярної взаємодії. Тому при кімнатній температурі кристалічні полімери, як правило, не розчиняються навіть у рідинах, схожих за полярністю.

Відповідно до другого закону термодинаміки розчинення полімеру відбувається самочинно лише при зменшенні енергії Гіббса:

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0.$$

Розчинення полімерів, які перебувають у високоеластичному стані, характеризується дуже невеликими як додатними, так і від'ємними значеннями ΔH і різким збільшенням ентропії ($\Delta S \gg 0$). Отже, $\Delta G < 0$. Такі полімери у більшості випадків самочинно необмежено змішуються з рідинами, які відповідають їм за полярністю. Розчиненню полімерів сприяє гнучкість ланцюга, оскільки ланки ланцюга можуть незалежно одна від одної обмінюватися місцями з молекулами розчинника, що й приводить до великих додатніх значень ентропії розчинення.

Склоподібні полімери розчиняються в рідинах, близьких до них за полярністю, з виділенням теплоти ($\Delta H < 0$). Проникнення низькомолекулярної рідини у фазу полімеру супроводжується зменшенням ентропії ($\Delta S < 0$). При $|T\Delta S| < |\Delta H|$ відбувається розчинення. При $|T\Delta S| > |\Delta H|$ спостерігається обмежене набухання.



- ✓ Набухання — це одnobічний процес проникнення молекул розчинника у фазу полімеру.
- ✓ Необмежене набухання самочинно переходить у розчинення.
- ✓ При обмеженому набуханні процес взаємодії полімеру з розчинником обмежується стадією набухання.
- ✓ Ступінь набухання — це маса або об'єм рідини, яка поглинута одиницею маси або об'єму полімеру.
- ✓ Кінетика процесу набухання підпорядковується кінетичним закономірностям реакцій першого порядку.

8.2.2. ОСМОТИЧНИЙ ТИСК РОЗЧИНІВ ВМС

Як відомо, осмотичний тиск розчинів низькомолекулярних сполук підпорядковується закону Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{c}{M} RT \quad \text{або} \quad \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M}, \quad (8.8)$$

де c — масова концентрація розчиненої речовини ($\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$); M — її молярна маса.

До багатьох розчинів полімерів закон Вант-Гоффа не застосовний. Експериментально доведено, що величина осмотичного тиску розчинів полімерів зазвичай вища за розраховану за законом Вант-Гоффа і описується більш складною залежністю, яка називається рівнянням Галлера:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + A \cdot c,$$

де A — константа, що залежить від природи полімеру й розчинника.

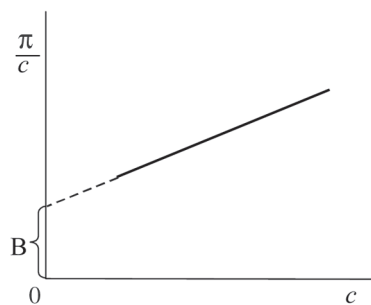


Рис. 8.5. Залежність $\frac{\pi}{c}$ від концентрації розчину полімеру

Вимірявши осмотичний тиск кількох розчинів різних концентрацій, можна розрахувати молекулярну масу полімеру. Для цього будують графік залежності $\frac{\pi}{c} = f(c)$ (рис. 8.5). Екстраполюючи пряму на $c = 0$, визначають величину відрізка $B = \frac{RT}{M}$, за яким розраховують середню молекулярну

масу полімеру: $M = \frac{RT}{B}$. Осмометричним методом визначають середньочисельну молекулярну масу, оскільки осмотичний тиск пропорційний числу молекул розчиненої речовини.



Визначимо молекулярну масу полівінілхлориду за такими даними ($T = 298 \text{ K}$):

$c \cdot 10^{-3}, \text{ г} \cdot \text{ м}^{-3}$	4,0	6,0	10,0	14,0
$\pi, \text{ Па}$	69,58	107,8	196,98	295,96

Обчислюємо значення $\frac{\pi}{c}$:

$c \cdot 10^{-3}, \text{ г} \cdot \text{ м}^{-3}$	4,0	6,0	10,0	14,0
$\frac{\pi}{c} \cdot 10^3 \cdot \text{ Па} \cdot \text{ м}^3 \cdot \text{ г}^{-1}$	17,39	17,97	19,70	21,14

Значення $\left[\frac{\pi}{c} \right]$ знаходимо екстраполяцією залежності $\frac{\pi}{c} = f(c)$ до $c = 0$, скориставшись методом найменших квадратів:

$$\left[\frac{\pi}{c} \right] = 15,79 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{ м}^3 \cdot \text{ г}^{-1}.$$

Обчислюємо молярну масу полівінілхлориду:

$$M = \frac{RT}{\left[\frac{\pi}{c} \right]}; \quad M = \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 10^3}{15,79} = 1,57 \cdot 10^5 \text{ г} \cdot \text{ моль}^{-1}.$$

8.2.3. В'ЯЗКІСТЬ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕРІВ

Одна з важливих особливостей розчинів полімерів полягає в тому, що їх в'язкість значно більша за в'язкість розчинів низкомолекулярних речовин. Навіть розбавлені розчини ВМС малотекучі в порівнянні з чистим розчинником.

Розчини ВМС із анізотричними частинками не підпорядковуються основним законам в'язкої течії (законам Ньютона й Пуазейля), виявляючи так звану *аномальну в'язкість*. В'язкість розчину зменшується зі збільшенням тиску, при якому відбувається течія рідини. У розбавлених розчинах падіння в'язкості з ростом тиску залежить від форми макромолекул. Довгі макромолекули можуть чинити різний опір потоку залежно від того, як вони розташовані. Якщо вони розташовані перпендикулярно потоку, то ефект опору найбільший, якщо уздовж потоку — опір

найменший. Зі збільшенням тиску швидкість течії розчину збільшується, макромолекули орієнтуються за напрямком потоку й в'язкість розчину зменшується. В'язкість розчинів ВМС також залежить і від концентрації розчину. Але ця залежність не підпорядковується рівнянню Ейнштейна (див. 7.6.2). Нелінійний характер збільшення в'язкості розчинів полімерів при підвищенні концентрації пов'язаний з утворенням структурної сітки з макромолекул. У більш концентрованих розчинах полімерів під дією міжмолекулярних сил утворюються просторові структурні сітки, які збільшують в'язкість розчину. При підвищенні тиску структурні сітки руйнуються й в'язкість розчинів падає доти, поки вся структура не зруйнується. Після цього розчин тече, підпорядковуючись законам Ньютона й Пуазейля. Отже, концентровані розчини ВМС мають *структурну* в'язкість (див. 7.6.4).

З підвищенням молекулярної маси збільшується довжина макромолекул, вони стають більш гнучкими й чинять менший опір потоку.

Г. Штаудінгер запропонував рівняння для розрахунку питомої в'язкості $\eta_{\text{пит}}$ розбавлених розчинів полімерів із жорсткими молекулами:

$$\eta_{\text{пит}} = KMc, \quad (8.9)$$

де K — константа для даного полімергомологічного ряду в даному розчиннику; M — молекулярна маса полімеру; c — масова концентрація розчину полімеру.

При цьому

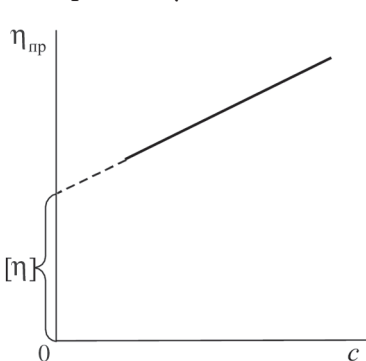


Рис. 8.6. Залежність приведеної в'язкості від концентрації розчину полімеру

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, \quad (8.10)$$

де η_0 , η — в'язкість розчинника й розчину відповідно.

З рівняння (8.9) випливає, що приведена в'язкість ($\eta_{\text{пр}}$) дорівнює:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{c} = KM. \quad (8.11)$$

Однак для більшості розчинів полімерів приведена в'язкість лінійно зростає зі збільшенням концентрації. Відрізок, що від-

тинає пряма на осі ординат $\eta_{\text{пр}}$, називається характеристичною в'язкістю $[\eta]$ (рис. 8.6).

Характеристична в'язкість — це граничне значення приведеної в'язкості розчину при концентрації, що прямує до нуля:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}}. \quad (8.12)$$

Характеристична в'язкість залежить тільки від природи полімеру й не залежить від його концентрації.

Залежність характеристичної в'язкості від природи полімеру описується *узагальненим рівнянням Штаудінгера*. Його також називають *рівнянням Марка-Куна-Хаувінка*:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (8.13)$$

де M — молекулярна маса полімеру; K і α — коефіцієнти, сталі для даного гомологічного ряду полімеру й розчинника. Величина α характеризує форму макромолекул у розчині та залежить від гнучкості їх ланцюгів. Значення α перебуває в межах 0,5–1,0. Для жорстких макромолекул $\alpha = 1$.

Рівняння (8.13) використовують для визначення молекулярної маси полімеру (див. лабораторний практикум [40]).



При 25 °С за допомогою капілярного віскозиметра Оствальда визначили час витікання (t) розчинів натурального каучуку різної концентрації (c) у бензені:

$c, \text{г} \cdot \text{л}^{-1}$	0	1,2	2,0	2,5	3,1
$t, \text{с}$	76,0	88,3	97,0	102,7	109,7

Розрахуємо молекулярну масу каучуку, якщо константи в рівнянні Штаудінгера дорівнюють: $K = 5,02 \cdot 10^{-5}$ та $\alpha = 0,67$.

Розраховуємо відносну, питому й приведену в'язкість розчинів каучуку в бензені за рівняннями:

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{t}{t_0}; \quad \eta_{\text{пит}} = \eta_{\text{відн}} - 1; \quad \eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{c}.$$

$c, \text{г} \cdot \text{л}^{-1}$	1,2	2,0	2,5	3,1
$\eta_{\text{відн}}$	1,162	1,276	1,351	1,443
$\eta_{\text{пит}}$	0,162	0,276	0,351	0,443
$\eta_{\text{пр}}, \text{л} \cdot \text{г}^{-1}$	0,135	0,138	0,140	0,143

Характеристичну в'язкість знаходимо за лінійною залежністю $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}}$, застосувавши метод найменших квадратів:

$$[\eta] = 0,130.$$

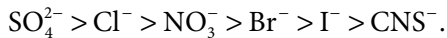
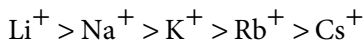
Обчислюємо молекулярну масу:

$$[\eta] = KM^\alpha; \quad M_r = \sqrt[0.67]{\frac{0,130}{5,02 \cdot 10^{-5}}} = 1,24 \cdot 10^5.$$

8.2.4. АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ РОЗЧИНІВ ВМС

Розчини ВМС, якщо вони перебувають у термодинамічній рівновазі, є агрегативно стійкими. При додаванні до них великих кількостей електролітів спостерігається виділення ВМС із розчину, тобто його розшарування. Це явище одержало назву *висолювання*. Явище висолювання принципово відрізняється від явища коагуляції золів електролітами. Коагуляція золів відбувається при введенні порівняно невеликих кількостей електроліту і є необоротним процесом. Висолювання — це оборотний процес: після видалення з осаду електроліту ВМС знову можна розчинити з утворенням істинного розчину. Ці явища розрізняються і за механізмом. Коагуляція золів відбувається внаслідок стиснення подвійного електричного шару й зменшення або зникнення електричного заряду на поверхні колоїдної частинки. Виділення ж ВМС із її розчину за допомогою електроліту пояснюється зменшенням розчинності ВМС у розчині електроліту.

За висолюючою дією катіони й аніони розташовують у ліотропні ряди, що відповідають ступеню їх гідратації:



Чим більше здатність іона зв'язувати розчинник, тим більшу висолюючу дію він має. Висолювання лежить в основі одного з методів фракціонування ВМС.

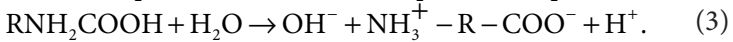
8.2.5. ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТИ

Поліелектролітами називають ВМС, які містять іоногенні групи та здатні в розчинах розпадатися на іони. За характером утворених іонів поліелектроліти поділяють на три групи:

1. Поліелектроліти, що містять кислотні групи: $-\text{COO}^-$, $-\text{OSO}_3^-$.
2. Поліелектроліти, що містять основні групи, наприклад, $-\text{NH}_3^+$.
3. Поліелектроліти, що містять одночасно як кислотну, так і основну групи. Такі поліелектроліти називаються *поліамфолітами*.

Найважливішими представниками поліелектролітів є білки. Залежно від рН розчину макроіони білків мають додатний заряд

за рахунок груп $-\text{NH}_3^+$ або від'ємний заряд за рахунок груп $-\text{COO}^-$. При певному значенні рН, яке називають *ізоелектричною точкою* (ІЕТ), число іонізованих основних груп білка дорівнює числу іонізованих кислотних груп. Дисоціацію білка при $\text{pH} < \text{IET}$, $\text{pH} > \text{IET}$ і в ІЕТ можна представити рівняннями:



Визначимо, до якого електрода буде переміщатися макромолекула желатину при електрофорезі, якщо його ізоелектрична точка дорівнює 4,7, а рН розчину становить 4,1.

рН розчину менший за ізоелектричну точку, тому дисоціація білка проходить за рівнянням (1). Отже, макромолекула желатину набуде додатного заряду й переміщуватиметься при електрофорезі до катода.

У зарядженому стані ланцюги білків мають витягнуту форму, а у ІЕТ макромолекули згортаються в клубок. Внаслідок цього ізоелектричній точці відповідатимуть найменші значення осмотичного тиску та в'язкості розчинів білка (рис. 8.7), а також мінімальне значення ступеня набухання білка (рис. 8.8). Зміну зазначених властивостей розчинів білків залежно від рН середовища покладено в основу методів визначення їх ізоелектричних точок.

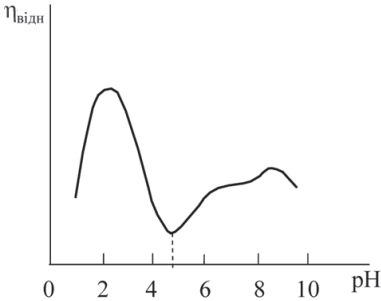


Рис. 8.7. Залежність в'язкості розчину желатину від рН середовища

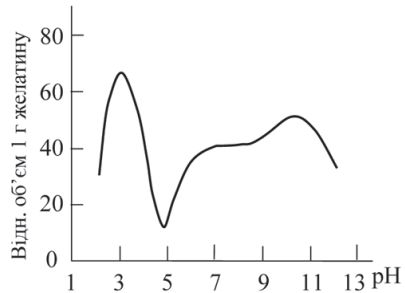


Рис. 8.8. Залежність набухання желатину від рН середовища

8.2.6. КОАЦЕРВАЦІЯ

У концентрованих розчинах ВМС макромолекули можуть взаємодіяти одна з одною і утворювати асоціати. Зі збільшенням концентрації розчинів або зі зниженням температури розмір і тривалість існування асоціатів збільшуються. Асоціати можуть стати

настільки великими й міцними, що їх можна розглядати як нову фазу. Виділення цієї фази у вигляді дрібних крапель приводить до розшарування системи. Цей процес називається *коацервацією*. Збагачену розчиною речовиною фазу зазвичай називають *коацерватом* (при повному розшаруванні — коацерватним шаром), фазу з малою концентрацією розчиненої речовини, що перебуває в рівновазі з коацерватом, — рівноважною рідиною.

Явище коацервації використовується у фармацевтичній практиці при мікрокапсулюванні з метою захисту лікарських речовин від впливу навколишнього середовища.

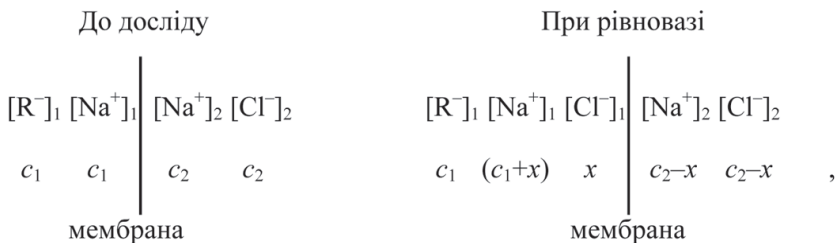
8.2.7. МЕМБРАННА РІВНОВАГА ДОННАНА

Залежність властивостей розчинів високомолекулярних електrolітів від рН та вмісту низькомолекулярних електrolітів можна пояснити не тільки зміною форми макромолекули у розчині, але й *мембранною рівновагою Доннана*.

Мембранною рівновагою Доннана називають рівновагу, яка встановлюється в системі розчинів, розділених мембраною, що є непроникною хоча б для одного виду присутніх у системі іонів.

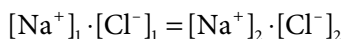
Рівновага Доннана є формальним термодинамічним тлумаченням процесу, і з її допомогою неможливо зробити висновок про молекулярний механізм явища.

Уявімо собі клітину, яка знаходиться в розчині електrolіту, наприклад, NaCl. Усередині клітини міститься сіль білка — RNa , де R^- — високомолекулярний аніон, що не дифундує через мембрану. При контакті клітини з розчином усередину її буде переходити деяка кількість відсутніх там іонів Cl^- (позначена через « x »). За іонами Cl^- перейде така ж кількість іонів Na^+ . Розподіл іонів у клітині і у розчині до початку досліду та при досягненні рівноваги буде таким:



де c_1 і c_2 — концентрації солі білка і розчину NaCl відповідно.

У стані рівноваги добутки концентрацій іонів, що дифундують, по обидва боки мембрани мають бути однаковими:



або

$$(c_1 + x)x = (c_2 - x)(c_2 - x).$$

Розв'язуємо рівняння відносно x :

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}. \quad (\text{рівняння Доннана})$$

Можливі три варіанти розподілу іонів по обидва боки мембрани.

1. При $c_1 \gg c_2$, тобто $[\text{Na}^+]$ усередині клітини значно вище, ніж ззовні:

$$x \approx \frac{c_2^2}{c_1} \ll 1,$$

звідки випливає, що електроліт NaCl міститься зовні клітини й лише незначна його кількість перейде усередину її.

2. При $c_1 \ll c_2$ маємо:

$$x \approx \frac{c_2}{2},$$

це означає, що електроліт рівномірно розподілиться по обидва боки мембрани.

3. При $c_1 = c_2$:

$$x = \frac{c_2}{3},$$

тобто у цьому випадку всередину клітини перейде третя частина іонів електроліту, що міститься ззовні.

Поправки на мембранну рівновагу Доннана варто робити, зокрема, при вимірюванні осмотичного тиску розчинів поліелектролітів, у яких містяться сторонні низькомолекулярні електроліти, які важко видалити.

Осмотичний тиск розчину в результаті встановлення рівноваги Доннана буде дорівнювати:

$$\pi = \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 - 2\pi_4,$$

де $\pi_1 = RTc_1$ — осмотичний тиск, обумовлений високомолекулярними іонами R^- ; $\pi_2 = RT(c_1 + x)$ — осмотичний тиск іонів Na^+ у клітині; $\pi_3 = RTx$ — осмотичний тиск іонів Cl^- у клітині; $\pi_4 = RT(c_2 - x)$ — осмотичний тиск іонів Na^+ і Cl^- ззовні клітини.

Підставивши значення осмотичних тисків $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4$ у рівняння, одержимо:

$$\pi = RT \left(\frac{2c_1^2 + 2c_1c_2}{c_1 + 2c_2} \right).$$

Якщо $c_1 \gg c_2$, то $\pi = 2RTc_1$, тобто при малій концентрації електроліту зовні клітини тиск визначається іонами високомолекулярного електроліту (Na^+ і R^-).

За умови $c_1 \ll c_2$, тобто при великій концентрації електроліту зовні клітини, осмотичний тиск визначається за формулою:

$$\pi = RTc_1.$$

Це означає, що знайдений осмотичний тиск обумовлений тільки високомолекулярними іонами (R^-).

При всіх проміжних співвідношеннях c_1 і c_2 осмотичний тиск буде змінюватися в межах від $2RTc_1$ до RTc_1 ; якщо високомолекулярний іон буде мати заряд $z(\text{R}^{z-})$, то тиск буде змінюватися від $(z + 1) c_1 RT$ до RTc_1 .

Таким чином, при дослідженні осмотичного тиску поліелектролітів необхідно враховувати ефект Доннана. Для одержання правильних результатів треба визначити концентрацію електролітів, які містяться в системі, і потім відповідну поправку ввести в розрахунки або вимірювати осмотичний тиск у присутності надлишку низькомолекулярного електроліту. У цьому випадку знайдений осмотичний тиск буде обумовлений тільки високомолекулярними іонами.

Рівновага Доннана доповнює уявлення про осмос (див. розд. 2). Так, у гіпертонічних розчинах відбувається не тільки втрата клітиною води, але й перехід певної кількості солі усередину її.

Внаслідок нерівномірного розподілу електролітів між клітиною та зовнішньою рідиною виникає різниця потенціалів, яку називають *мембранним біопотенціалом*.

8.2.8. ДРАГЛІ

Розчини ВМС за певних умов втрачають свою текучість, тобто перетворюються на *драглі*.

Драглі та процес здраглювання мають велике значення для медицини та біології, тому що організми тварин і рослин в основному складаються з драглів. Драглі знаходять широке застосування у фармації для створення перспективних лікарських форм. Властивості їх можна регулювати зміною концентрації інгредієнтів або за допомогою речовин, що зшивають макромолекули. Лікарські форми у вигляді драглів можна приготувати м'якими, щільними, навіть хрящуватими.

Причиною здраглювання розчинів ВМС є виникнення зв'язків між макромолекулами, у результаті чого в системі утворюється

просторова сітка. Якщо зв'язки між макромолекулами не дуже міцні, то механічна дія (перемішування, струшування) може зруйнувати структуру і драгли перетворяться на рідину. При усуненні механічної дії розчини ВМС знову самочинно здраглюються.

Підвищення температури перешкоджає здраглюванню (зменшується число і тривалість контактів макромолекул) і навпаки. Здраглюванню розчинів завжди сприяє підвищення концентрації, тому що збільшується частота зіткнень між макромолекулами.

На здатність до здраглювання водних розчинів поліамфолітів (наприклад, білків) впливає рН розчину. Здраглювання краще відбувається в ізоелектричному стані.

Із властивостей драглів можна відзначити такі:

1. **Тиксотропія.** Багато драглів під впливом механічних дій (перемішування, струшування) здатні переходити в розчини, а потім, після припинення впливу, знову здраглюватись.

Руйнування драглів й утворення їх знову називається *тиксотропією*. Як правило, тиксотропні перетворення можуть бути повторені з одними й тими ж драглями необмежену кількість разів. Таким чином, тиксотропію можна розглядати як оборотний ізотермічний процес драгли \rightleftharpoons розчин. Тиксотропія є доказом того, що структуроутворення в таких системах відбувається за рахунок сил Ван-дер-Ваальса.

2. **Синерезис.** Свіжоприготовлені драгли ВМС при стоянні часто можуть змінюватися: об'єм їх зменшується, відбувається агрегація частинок, на поверхні драглів з'являються краплі рідини, розмір і число яких поступово збільшуються. У результаті утворюються дві макрофази — рідка й драглеподібна, яка зберігає форму посудини. Цей процес називається *синерезисом*. Рідка фаза, що виділяється при синерезисі, не є чистим розчинником, а являє собою розчин ВМС меншої концентрації.

Причиною синерезису є те, що при утворенні драглів система ще не досягла стану рівноваги й у ній тривають процеси утворення нових зв'язків між макромолекулами.

Синерезис розповсюджений у технологічних процесах виробництва промислових і особливо продовольчих товарів (наприклад, одержання сиру). Синерезис має місце в живих клітинах, чим пояснюється жорсткість і жилавість м'яса старих тварин. Патологічні пухлини в живих організмах розглядаються як прояв синерезису. У фармації при виготовленні лікарських форм із використанням концентрованих розчинів ВМС необхідно враховувати можливість синерезису.

3. **Дифузія.** Дифузія низькомолекулярних речовин у розбавлених драглях (95–99 % води) відбувається з такою ж швидкістю, як і у воді, та підпорядковується закону Фіка.

Для більшості концентрованих драглів на дифузію впливає низка факторів, таких як структура й концентрація драглів, ступінь дисперсності й природа частинок речовини, що дифундує.

Залежність швидкості дифузії від концентрації драглів пов'язана з тим, що при зростанні концентрації збільшується щільність структурної сітки, зменшуються розміри комірок, заповнених розчинником, отже, ускладнюється проникнення через драгли частинок, що дифундують.

Чим вищий ступінь дисперсності частинок, що дифундують, тим легше вони проходять через драгли. Вплив природи речовини, що дифундує, на швидкість дифузії пов'язаний з можливістю перебігу адсорбційних процесів і хімічних реакцій у драглях.



✓ Осмотичний тиск розчинів полімерів у багатьох випадках більший, ніж розрахований за законом Вант-Гоффа, і описується рівнянням Галлера.

✓ Осмометричним методом визначають середньочисельну молекулярну масу.

✓ В'язкість розчинів ВМС велика й залежить від напруги зсуву.

✓ Концентровані розчини ВМС мають структурну в'язкість.

✓ Питома в'язкість розчину полімеру пропорційна масовій концентрації.

✓ Характеристична в'язкість (граничне значення η_{lim} / c) не залежить від концентрації розчину полімеру.

✓ Віскозиметричний метод визначення молекулярної маси ВМС є фармакопейним.

✓ Висолювання, тобто виділення ВМС із розчину під дією електролітів, є оборотним процесом, зв'язаним зі зменшенням розчинності полімеру.

✓ Поліелектроліти — це ВМС, що містять іоногенні групи.

✓ Ізоелектрична точка — це величина рН, при якій число іонізованих основних груп білка дорівнює числу іонізованих кислотних груп.

✓ Коацервація (виділення нової фази з концентрованого розчину ВМС) використовується при мікрокапсулюванні з метою захисту лікарських речовин від впливу навколишнього середовища.

✓ Осмотичний тиск розчину поліелектроліту потрібно вимірювати в присутності надлишку низькомолекулярного електроліту, тоді осмотичний тиск обумовлюється тільки високомолекулярними іонами.

✓ Драгли — це розчини ВМС, які втратили текучість і мають деякі властивості твердих тіл (міцність, пружність, здатність до збереження форми).

✓ Причиною здрагливання розчинів ВМС є виникнення зв'язків між макромолекулами, що приводить до утворення просторової сітки.

✓ Тиксотропія — це самочинне утворення драглів після руйнування їх під впливом механічної дії.

✓ Синерезис — це самочинне виділення з драглів нової фази — розчину ВМС меншої концентрації.

✓ Лікарські препарати у вигляді драглів можна приготувати м'якими, щільними й навіть хрещуватими.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ



1. Чим відрізняється механізм розчинення полімерів від механізму розчинення низькомолекулярних речовин?
2. Що називають набуханням? Обмеженим набуханням? Не-обмеженим набуханням?
3. Що таке ступінь набухання? Як його визначити?
4. Як розрахувати константу швидкості набухання?
5. Які фактори впливають на розчинність полімерів? Поясніть цей процес з термодинамічної точки зору.
6. Чим відрізняються явища висолування і коагуляції?
7. При якому значенні рН із розчину, що містить глобулін (ІЕТ = 7,0), альбумін (ІЕТ = 4,9) і колаген (ІЕТ = 4,0), можна виділити альбумін? Як це можна здійснити?
8. Що таке коацервація?
9. Чому при дослідженні осмотичного тиску поліелектролітів необхідно враховувати ефект Доннана? Як можна виміряти осмотичний тиск високомолекулярних іонів?
10. Що називають мембранним біопотенціалом і яка причина його виникнення?
11. Які умови утворення драглів? Які їх основні властивості? Як їх застосовують у фармації?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Александров В.В.* Кислотность неводных растворов / В.В. Александров. — Харьков : Высш. шк. ; Изд-во при Харьк. ун-те, 1981. — 152 с.
2. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. — М. : Высш. шк., 1987. — 568 с.
3. *Болдырев А.И.* Физическая и коллоидная химия / А.И. Болдырев. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 1983. — 408 с.
4. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. — М. : Химия, 1976. — 512 с.
5. *Государственная Фармакопея СССР.* Вып. 1. Общие методы анализа / МЗ СССР. — 11-е изд., доп. — М. : Медицина, 1987. — 336 с.
6. *Державна Фармакопея України /* Держ. п-во «Науково-експертний фармакопейний центр». — Харків : РІРЕГ, 2001. — 556 с.
7. *Горшков В.И.* Физическая химия / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1986. — 264 с.
8. *Евстратова К.И.* Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. — М. : Высш. шк., 1990. — 487 с.
9. *Захарченко В.Н.* Коллоидная химия / В.Н. Захарченко. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 1989. — 238 с.
10. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. — 3-е изд. — М. : Химия, 1996. — 576 с.
11. *Измайлов Н.А.* Избранные труды / Н.А. Измайлов. — Киев : Наук. думка, 1967. — 460 с.
12. *Камман К.* Работа с ионселективными электродами / К. Камман. — М. : Мир, 1980. — 283 с.
13. *Киреев, В.А.* Курс физической химии / В.А. Киреев. — М. : Химия, 1975. — 776 с.
14. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ / И.М. Коренман. — М. : Химия, 1977. — 200 с.
15. *Красовский И.В.* Физическая и коллоидная химия / И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. — Киев : Вища шк., 1983. — 345 с.
16. *Краткий справочник физико-химических величин /* под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. — 9-е изд. — СПб. : Специальная литература, 1998. — 232 с.

17. *Курс физической химии* : в 2-х т. Т. 1 / под ред. Я.И. Герасимова. — 2-е изд., испр. — М. : Химия, 1970. — 592 с.
18. *Курс физической химии* : в 2-х т. Т. 2 / под ред. Я.И. Герасимова. — 2-е изд., испр. — М. : Химия, 1973. — 623 с.
19. *Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии* / под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. — М. : Химия, 1986. — 216 с.
20. *Лебідь В.І. Фізична хімія* / В.І. Лебідь. — Харків : Фоліо, 2005. — 478 с.
21. *Методические указания к спецпрактикуму «Физико-химические методы исследования свойств растворов»* / В.В. Александров, Б.Н. Безпальый, Н.В. Бондарев и др. — Харьков : ХГУ, 1989. — 57 с.
22. *Муравьев И.А. Несовместимость лекарственных веществ* / И.А. Муравьев, В.Д. Кузьмин, А.Н. Кудрин. — М. : Медицина, 1978. — 250 с.
23. *Мчедлов-Петросян Н.О. Коллоидные поверхностно-активные вещества* / Н.О. Мчедлов-Петросян, А.В. Лебедь, В.И. Лебедь. — Харьков : ХНУ им. В.Н. Каразина, 2008. — 76 с.
24. *Научное наследие Н.А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии* / под ред. В.И. Лебеда, Н.О. Мчедлова-Петросяна и Ю.В. Холина. — Харьков : ХНУ им. В.Н. Каразина, 2007. — 675 с.
25. *Основы колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем* / М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова та ін. ; за ред. М.О. Мчедлова-Петросяна. — Харків : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2004. — 300 с.
26. *Панченков Г.М. Химическая кинетика и катализ* / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. — 3-е изд. испр. и доп. — М. : Химия, 1985. — 592 с.
27. *Практикум по физической и коллоидной химии* / Е.В. Бугреева, К.И. Евстратова, Н.А. Купина и др. ; под ред. К.И. Евстратовой. — М. : Высш. шк., 1990. — 255 с.
28. *Расчеты и задачи по коллоидной химии* / В.И. Баранова, Е.Е. Бибик, Н.М. Кожевникова и др. ; под ред. В.И. Барановой. — М. : Высш. шк., 1989. — 288 с.
29. *Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия* / П.А. Ребиндер. — М. : Наука, 1978. — 366 с.
30. *Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика* / П.А. Ребиндер. — М. : Наука, 1979. — 381 с.
31. *Стромберг А.Г. Физическая химия* / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко ; под ред. А.Г. Стромберга. — 4-е изд. испр. — М. : Высш. шк., 2001. — 527 с.
32. *Тихонов А.И. Технология лекарств : учеб. для фармац. вузов и ф-тов* / А.И. Тихонов, Т.Г. Ярных ; НФаУ. — Харьков : НФаУ : Золотые страницы, 2002. — 703 с.

Список рекомендованої літератури

33. *Товбин М.В.* Физическая химия / М.В. Товбин. — Киев : Вища шк., 1975. — 488 с.
34. *Фармацевтична* енциклопедія / гол. ред. ради та автор передмови В.П. Черних. — 2-ге вид., переробл. і доповн. — Київ : МОРІОН, 2010. — 1632 с.
35. *Фармацевтические и биологические аспекты мазей* : монографія / И.М. Перцев, А.М. Котенко, О.В. Чуешов и др.; под ред. проф. И.М. Перцева. — Харьков : Изд-во НФаУ : Золотые страницы, 2003. — 288 с.
36. *Физическая химия в вопросах и ответах* / Е.М. Кузнецова, В.М. Байрамов, Н.В. Федорович и др. ; под общ. ред. К.В. Топчиевой и Н.Ф. Федорович. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1981. — 264 с.
37. *Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство* / под ред. Б.А. Никольского. — 2-е изд., перераб. и доп. — Л. : Химия, 1987. — 880 с.
38. *Фридрисберг Д.А.* Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрисберг. — Л. : Химия, 1984. — 368 с.
39. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1988. — 464 с.
40. *Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум* : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закл. / В.І. Кабачний, В.П. Колесник, Л.Д. Грицан, та ін. ; за ред. В.І. Кабачного. — Харків : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2004. — 200 с.
41. *Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач* : навч. посіб. для студ. вищ. фармац. закл. освіти / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. ; за ред. проф. В.І. Кабачного. — Харків : Вид-во НФаУ : Золоті сторінки, 2001. — 208 с.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Адгезія 252, 254
Адіабатичний процес —

див. Процес адіабатичний

Адсорбат 262
Адсорбент 262
Адсорбція 261, 265, 267, 330
 – електролітів 290
 – мономолекулярна 270
 – полімолекулярна 274, 278
 – із розчинів 264
 – фізична 266
 – хімічна 267
Аерозолі 302, 367
Азеотропні розчини 115
Активність 53, 82, 135
- Броунівський рух 308
Буферна
 – дія 185
 – ємність 185
Буферні розчини — *див.* Розчини
 буферні
- Високомолекулярні сполуки 396
 – гетероланцюгові 397
 – елементорганічні 397
 – карболанцюгові 397
 – класифікація 397
 – лінійні 398
 – методи одержання 398
 – розгалужені 398
Висолювання 414
- В'язкість 359
 – золів 361
 – питома 412
 – приведена 412
 – рідин 359
 – структурна 364, 412
 – характеристична 413
- Гальванічний елемент —

див. Елемент

 гальванічний
- Гелі 352
Гідрофільно-ліпофільний
 баланс (ГЛБ) 380
- Діаграми стану 94, 99, 122
Діаліз 306
Дисперсійне середовище 300
Дисперсна фаза 300
Дисперсні системи 300
 – класифікація 300
 – ліофільні 302
 – ліофобні 302
 – методи одержання 303
 – очистки 306
 – мікрогетерогенні 300
 – молекулярно-кінетичні
 властивості 308
 – окремі класи 367
 – оптичні властивості 322
 – структурно-механічні
 властивості 359

Предметний покажчик

- ультрамікрогетерогенні (колоїдні) 300
- Дисперсність 300
- Дифракція 322
- Драгли 418

- Ебуліоскопія 70
- Евтектика 102
- Екзотермічна реакція 28
- Екстракція 127
- Електрична провідність 142
 - молярна 145
 - питома 142
 - при нескінченному розведенні 146
- Електроод 158
 - водневий 160
 - другого роду 161
 - іонселективний 165
 - каломельний 162
 - краплинний ртутний 210
 - окиснювально-відновний 163
 - першого роду 158
 - скляний 165
 - хінгідронний 164
 - хлоросрібний 162
- Електродіаліз 306
- Електрокінетичні явища 335
- Електроліз 204
- Електроліти 134
 - сильні 134
 - слабкі 134
- Електроосмос 338
- Електрорушійна сила 155
- Електрофорез 336
- Елемент гальванічний 155, 169
 - концентраційний 169, 172
 - необоротний 169
 - оборотний 169
 - без переносу 169, 172
 - з переносом 169, 172
 - хімічний 172
 - Якобі–Даніеля 169
- Емульгатор 379
- Емульсії 307, 377
 - висококонцентровані 378
 - другого роду 378
 - концентрована 379
 - першого роду 378
 - розбавлена 378
 - способи одержання 377
- Ендотермічна реакція 28
- Енергія
 - активації 233
 - вільна 42, 47
 - внутрішня 24
 - Гельмгольца 47
 - Гіббса 49
 - Гіббса утворення 58
- Ентальпія 26, 31
- Ентропія 40
- Ефект
 - Віна 148
 - Дебая–Фалькенгагена 148
 - Дорна 341
 - Квінке 340
 - Ребіндера 294
 - тепловий 29
 - Тіндаля 322
- Закон
 - Бугера–Ламберта–Бера 239, 326
 - Вант-Гоффа 75
 - Гесса 30
 - Дебая 137
 - дії мас 54
 - дії поверхонь 246
 - Ньютона 360
 - Пуазейля 360

- Рауля 66
- розведення Оствальда 134
- розподілу 85
- Закони**
- Коновалова 112
- Фарадея 204
- фотохімії 239
- Змочування 257**
- Золі**
- електричні властивості 330
- стійкість і коагуляція 346
- Ізобарний процес —**
див. Процес ізобарний
- Ізоелектрична точка 415**
- Ізотерма**
- адсорбції 270, 273
- поверхневого натягу 282
- Ізотермічний процес —**
див. Процес ізотермічний
- Ізохорний процес —**
див. Процес ізохорний
- Іонна атмосфера 137**
- Іонна сила 137**
- Іонний обмін 165, 295**
- Іономір 167**
- Каталіз 241**
- гетерогенний 245
- гомогенний 242
- кислотно-основний 243
- ферментативний 243
- Каталізатор 241**
- Кислота Бренстеда 141**
- Кислотність розчинів**
електролітів 183
- Коагуляція 346**
- Коацервація 415**
- Когезія 254**
- Коефіцієнт**
- активності 135
- дифузії 311
- ізотонічний 78, 133
- корисної дії 40
- поглинання 239
- розподілу 126
- селективності 166, 192
- Коло — див. Елемент гальванічний**
- Колоїдні розчини — див. Золі**
- Компонент 87**
- Кондуктометрія 151**
- Конода 103**
- Константа**
- дисоціації 134, 140, 151, 180, 195
- рівноваги 54, 59, 139
- стійкості 194, 198
- швидкості реакції 217, 218
- Концентрація**
- способи вираження 65
- критична
міцелоутворення 389
- Кріоскопія 73**
- Макромолекули**
- гнучкість 401
- структура 398
- Мембранна рівновага**
Доннана —
див. Рівновага Доннана
- Мікроскоп**
- електронний 327
- Міцела**
- колоїдної ПАР 391, 392
- ліофобного золю 343
- Набухання 406**
- необмежене 406
- обмежене 406
- ступінь 407

Предметний покажчик

- тиск 408
- швидкість 407
- Напруга
 - зсуву 360, 365
- Нефелометрія 326

- Обмежена розчинність рідин 121
- Осмос 74
- Осмотичний тиск розчину 74
 - ВМС 410
 - ідеального 74
 - колоїдного 312
- Основа Бренстеда 138
- Опалесценція 322

- Пасти 376
- Пептизація 304
- Перегонка
 - з водяною парою 119
 - молекулярна 119
- Перенапруга 207
- Перехідний стан 235
- Піни 383
 - кратність 383
 - руйнування 384
 - стійкість 384
- Поверхнева активність 264
- Поверхневий натяг 253
 - розчинів ПАР 282
- Поверхнево-активні речовини (ПАР) 281
 - колоїдні 386
- Подвійний електричний шар 156, 330
- Показник
 - аніонний 177
 - водневий 177
 - заломлення 323
 - металевий 177
 - константи дисоціації 177
- Поліелектроліти 414
- Полімеризація 398
- Полімери — *див.* Високомолекулярні сполуки
- Поліконденсація 399
- Поляризація 205
- Полярографія 210
- Порошки 371
- Порядок реакції 218
- Постулат Планка 45
- Потенціал
 - виділення 207
 - дифузійний 155, 173
 - електродний 155
 - електрокінетичний (дзета) 333, 337
 - контактний 155
 - півхвилі 211
 - протікання 335, 340
 - седиментації 335, 340
 - стандартний 134
 - термодинамічний 39, 46
 - хімічний 52, 135
- Правило
 - Антонова 253
 - Банкрофта 380
 - важеля 103, 108
 - Вант-Гоффа 228
 - Дюкло–Траубе 284
 - Панета–Фаянса 291
 - фаз Гіббса 86, 99
 - Шульце–Гарді 347
 - урівнювання полярностей Ребіндера 289
- Пробіг реакції 54
- Проміжна сполука 242
 - поверхнева 247
- Промотор 245
- Протиіони 330
- Процес
 - адіабатичний 21, 24, 26

- ізобарний 21, 23, 26
 - ізотермічний 21, 24, 26
 - ізохорний 21, 23, 26
 - круговий 21
 - необоротний 21
 - оборотний 21
- Реакції**
- другого порядку 220
 - ланцюгові 237
 - молекулярність 218
 - оборотні 225
 - паралельні 226
 - першого порядку 219
 - послідовні 227
 - супряжені 227
 - третього порядку 221
 - фотохімічні 239
- Ректифікація** 117
- Реологічні криві** 364
- Рівновага**
- у гомогенних системах 86
 - у гетерогенних системах 86
 - Доннана 416
 - константа 54, 59, 60
 - седиментаційна 313
 - фазова 85
 - хімічна 54
- Рівняння**
- Арреніуса 229
 - БЕТ 274
 - Вант-Гоффа–Пфеффера 75
 - Гіббса 264
 - Гіббса–Гельмгольца 49
 - Дебая–Гюккеля 137
 - ізобари реакції Вант-Гоффа 59
 - ізотерми адсорбції
Ленгмюра 272
 - хімічної реакції 57
 - ізохори реакції Вант-Гоффа 59
- Кірхгофа 37
 - Клаузіуса–Клапейрона 91
 - Менделеева–Клапейрона 23
 - Нерста для електродного потенціалу 158
 - Нікольського 292
 - Релея 323
 - Фрейндліха 268
 - Шилова–Лепінь 125
 - Шишковського 283
 - Штаудінгера 413
- Робота**
- адгезії 255
 - когезії 255
 - корисна 25, 47
- Розклинюючий тиск** 351
- Розподіл**
- Больцмана 314
 - коефіцієнт 126
 - закон 126
- Розсіяння світла** 322
- Розтікання** 256
- Розчинність рідин** 121
- Розчинники**
- протогенні 139
 - протофільні 139
- Розчини**
- буферні 184
 - високомолекулярних сполук 405
 - гранично-розбавлені 137
 - ідеальні 63
 - ізотонічні 77
 - колоїдні — *див.* Золі
 - реальні 81
 - тверді 63, 107
- Рухливість**
- іонів 144, 148
 - електрофоретична 337
- Ряди Гофмейстера (ліотропні)** 291

- Самочинний процес 21
Седиментація 313
Седиментаційний аналіз 315
Сенсибілізація 357
Система
– варіантність 88
– відкрита 20
– гетерогенна 20
– гомогенна 20
– закрита 20
– двокомпонентна 99
– ізольована 20
– однокомпонентна 91
– термодинамічна 20
– трикомпонентна 124
Синерезис 363
Солідус, лінія 102
Солюбілізація 393
Сорбція 261
Спорідненість хімічна 57
Стійкість
– агрегативна 346
– кінетична 346
Ступінь
– дисоціації 133
– свободи 89
Суспензії 375
Температура
– замерзання розчинів 72
– кипіння розчинів 70
– плавлення 92
– склування 404
– текучості 404
Теорія
– активних ансамблів 248
– активних зіткнень
Арреніуса 233
– БЕТ 274
– ДЛФО 351
– електричної провідності 142
– Дебая–Гюккеля–Онзагера 147
– електролітичної дисоціації
Арреніуса 133
– іонселективних електродів
Нікольського 165
– кислот і основ
Бренстеда–Лоурі 138
– мультиплетна каталізу 248
– мономолекулярної адсорбції
Ленгмюра 270
– перехідного стану 235
– Полянї 278
– сильних електролітів
Дебая–Гюккеля 135
Теплова теорема Нернста 45
Тепловий ефект реакції 28
Теплоємність 36
Теплота
– дисоціації 35
– згоряння 32
– змочування 257
– набухання 406
– нейтралізації 35
– розчинення 34
– утворення 31
Термічний аналіз 100
Термодинаміка 19
Термодинамічні цикли 21
Термохімія 28
Тискотропія 363, 419
Точка
– евтектична 102
– еквівалентності 153, 177
– потрійна 95
Тумани 367
Ультрамикрогетерогенні
системи 301
Ультрамикроскоп 324
Ультрафільтрація 306
Ультрацентрифуга 316

Фаза 20, 86

Фізико-хімічний аналіз 85, 100

Флуоресценція 324

Фотохімічні реакції —

див. Реакції фотохімічні

Фракційна перегонка 115

Функції

– стану 20, 24, 41

– характеристичні 39, 47

Хемосорбція 266

Хімічна змінна 54

Хімічна спорідненість 57

Хімічний потенціал —

див. Потенціал хімічний

Хроматографія 296

Центрифуга 316

Цикл Карно 39

Число

– агрегації колоїдних ПАР 392

– ГЛБ 380

– захисне 357

– зіткнень 233

– компонентів 87

– переносу 148, 149

– пробігів реакції 54

– ступенів свободи 89

Швидкість

– адсорбції 271

– хімічної реакції 217

– залежність від
концентрації 219

– залежність від
температури 229

– константа 218

Навчальне видання

Серія «Національний підручник»

Кабачний Володимир Іванович
Грицан Людмила Дмитрівна
Томаровська Тетяна Олександрівна
Осіпенко Лідія Кирилівна
Колесник Віктор Петрович
Лабузова Яна Анатоліївна

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Базовий підручник для студентів вищого фармацевтичного
навчального закладу (фармацевтичних факультетів)
IV рівня акредитації

Видання друге, перероблене та доповнене

*За загальною редакцією
професора В. І. Кабачного*

Коректор *Тетяна Дубіна*
Комп'ютерний набір *Олени Мозгової*
Комп'ютерне верстання *Миколи Волощука*
Оформлення обкладинки *Сергія Нурахметова*

Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 27,0.
Тираж 600 пр. Зам. № 1226.

Національний фармацевтичний університет
вул. Пушкінська, 53, м. Харків, 61002
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3420 від 11.03.2009 р.

ТОВ «Золоті сторінки»
вул. Маршала Бажанова, 28, м. Харків, 61002
Тел./факс (057) 701-0-701
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 276 від 12.12.2000 р.