

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКА ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧУВАННЯ ТА ТОРГІВЛІ

КОРОТКИЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

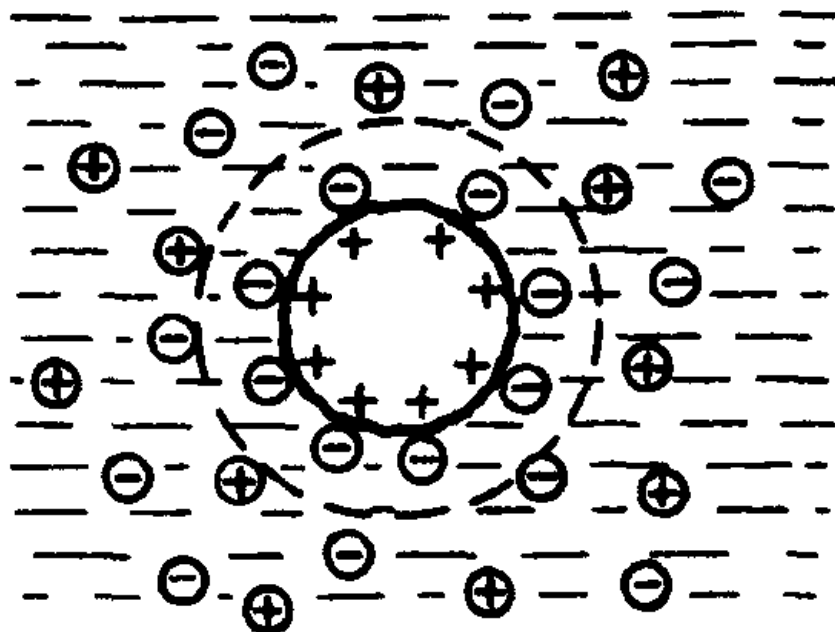
ХІМІЧНІ ОСНОВИ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Фізична та колоїдна хімія

для студентів напрямку підготовки

6.051701 «Харчові технології та інженерія»

піднапрямку „Харчова інженерія”



Харків
2012

Обговорено і схвалено на засіданні кафедри загальної та харчової хімії,
протокол № 9 від 04.01.2012 р.

Зав. кафедрою: докт. техн. наук, проф.

Євлаш В.В.

Рецензент: докт. техн. наук, проф.

Тульский Г.Г.

Обговорено і схвалено на засіданні науково-методичної комісії НН ІХТБ ХДУХТ,
протокол № 3 від 21.02.2012 р.

Зміст

Передмова.	4
Тема «Хімічна термодинаміка»	
Лекція № 1. Предмет фізичної та колоїдної хімії.	5
Лекція № 2. Перший закон термодинаміки.	8
Лекція № 3. Другий закон термодинаміки.	11
Лекція № 4. Термодинаміка хімічної рівноваги.	14
Лекція № 5. Термодинаміка фазових переходів.	17
Лекція № 6. Термічний аналіз.	20
Тема «Вчення про розчини»	
Лекція № 7. Загальна характеристика розчинів.	23
Лекція № 8. Фізико-хімічні властивості розчинів.	26
Лекція № 9. Властивості розчинів електролітів.	29
Тема «Електрохімія»	
Лекція №10. Електродні потенціали.	32
Лекція №11. Електрохімічні системи.	35
Тема «Хімічна кінетика»	
Лекція №12. Основні положення формальної кінетики.	38
Лекція №13. Кінетика складних хімічних реакцій.	41
Лекція №14. Каталіз.	44
Тема «Поверхневі явища і адсорбція»	
Лекція №15. Поверхнево-активні речовини.	47
Лекція №16. Адсорбція.	50
Лекція №17. Поверхневі явища.	53
Тема «Дисперсні системи»	
Лекція №18. Фізико-хімічні властивості дисперсних систем.	56
Лекція №19. Будова ліофобних золів.	59
Лекція №20. Коагуляція і стабілізація ліофобних золів.	62
Лекція №21. Властивості ліофільних колоїдних систем.	65
Тема «Мікрогетерогенні системи»	
Лекція №22. Емульсії.	68
Лекція №23. Піни, суспензії, аерозолі.	71
Тема «Високомолекулярні сполуки»	
Лекція №24. Будова і фізичний стан полімерів.	74
Лекція №25. Набрякання ВМС.	77
Лекція №26. Поліелектроліти.	80
Лекція №27. Реологічні властивості розчинів ВМС.	83
Рекомендована до дисципліни література.	86

Передмова

Дисципліна "Фізична та колоїдна" є складовою частиною інтегральної дисципліни "Хімічні основи харчових технологій" – однією з профільюючих дисциплін професійної підготовки студентів напряму підготовки: 6.051701 «Харчові технології та інженерія» в Харківському державному університеті харчування та торгівлі. Дисципліна викладається студентам на другому році навчання після засвоєння ними таких фундаментальних дисциплін, як «Загальна та неорганічна хімія», «Аналітична хімія» і «Фізика».

Курс дисципліни розділений на два змістовних модулі – «Фізична хімія» та «Колоїдна хімія». Загалом у курсі вичитується 27 лекцій, розділених на вісім окремих тем. Даний короткий конспект лекцій являє собою систематично викладений курс дисципліни "Фізична та колоїдна", матеріал в якому наведено відповідно робочій програмі дисципліни. Структура даної дисципліни побудована таким чином, щоб студенти після її засвоєння мали можливість:

- самостійно вивчати більш складні для сприйняття розділи фізичної та колоїдної хімії;
- зрозуміти закономірності технологічних процесів, що застосовуються в харчовій промисловості під час виготовлення, переробки та зберігання харчових продуктів;
- оволодіти сучасними фізико-хімічними методами аналізу, що застосовуються під час дослідження харчової продукції.

Матеріал лекцій викладено в найбільш доступній формі: складні математичні розрахунки і виводи формул відсутні або наведені в дуже скороченому вигляді. До конспекту не ввійшли також приклади розв'язання типових задач, які надаються викладачем на лекціях з метою підготовки студентів до виконання індивідуальних домашніх завдань. Приклади розв'язання таких завдань наведені в методичних вказівках до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Фізична та колоїдна хімія»

Відносно невеликий об'єм теоретичного матеріалу дозволить студентам засвоїти всі основні положення фізичної та колоїдної хімії в строк, передбачений навчальним планом.

Підготовка до занять здійснюється студентами за допомогою основної літератури, список якої наведено наприкінці конспекту. Більша частина основної рекомендованої літератури є в наявності в бібліотеці ХДУХТ.

Для поглибленого вивчення курсу дисципліни студенти можуть одержати більш сучасну додаткову літературу, список якої також наведено наприкінці даного конспекту лекцій. Додаткова література є в наявності на кафедрі загальної та харчової вигляді і видається студентам в електронному вигляді.

Під час вивчення найбільш важких для сприйняття змістовних модулів, таких як «Хімічна термодинаміка», «Вчення про розчини», «Хімічна кінетика», «Поверхневі явища і адсорбція», планом занять передбачається застосування відповідних науково-популярних фільмів.

Лекція № 1. Предмет фізичної та колоїдної хімії

План лекції

1. Предмет і зміст фізичної та колоїдної хімії, її основні розділи.
2. Теоретичні методи дослідження фізичної хімії.
3. Експериментальні методи дослідження будови речовин.

Рекомендована література:

[2] С.4-5, 153-162, 189-192, [3] С.13-32, [5] С.5-15.

1.1 Предмет фізичної та колоїдної хімії

Фізична хімія, як наука, виникла в середині XVIII століття, і тепер являє собою самостійну дисципліну з своїми методами дослідження. Фізичну хімію можна розглядати, як сукупність кількісних підходів до вивчення та описання різноманітних хімічних проблем. На сучасному етапі розвитку науки **фізична хімія** займається головним чином двома групами питань:

- вивченням властивостей і будови різних речовин, а також часточок з яких вони складаються, залежно від їх складу та умов існування;
- вивченням фізико-хімічних процесів залежно від складу і будови речовин-реагентів та умов перебігу процесів.

Фізичну хімію підрозділяють на декілька основних розділів, які характеризують напрямок розвитку цієї науки та її предмет.

Будова речовин – розділ, що вивчає взаємозв'язок між будовою речовин та їх фізико-хімічними властивостями, а також агрегатні стани речовин і природу хімічного зв'язку в речовинах.

Хімічна термодинаміка вивчає переходи енергії з однієї форми в іншу або від однієї системи до іншої під час перебігу фізико-хімічних процесів, можливість і напрямок перебігу цих процесів. Засвоєння основних законів термодинаміки дозволяє визначати теплові ефекти хімічних реакцій і фазових переходів (розчинення, випаровування, кристалізації тощо), калорійність харчових продуктів і т.д.

Вчення про розчини – розділ, в якому вивчають структуру розчинів, їх фізико-хімічні властивості, а також процеси утворення розчинів і особливості перебігу в них хімічних реакцій.

Електрохімія – наука, що вивчає процеси взаємного перетворення хімічної та електричної форм енергії під час перебігу хімічних реакцій. Електрохімічні методи аналізу на цей час є одними з найпоширеніших методів дослідження харчових продуктів.

Хімічна кінетика – розділ фізичної хімії, що вивчає швидкість хімічних реакцій, механізм та закономірності їх перебігу. Знання положень хімічної кінетики надає можливість розробляти і регулювати технологічні процеси у виробництві харчової продукції, контролювати її вихід.

Предметом вивчення **колоїдної хімії** є поверхневі явища та фізико-хімічні властивості дисперсних систем, а також процеси, що відбуваються в дисперсних системах і розчинах високомолекулярних сполук (ВМС).

Поверхневі явища і адсорбція – це розділ колоїдної хімії, в якому вивчаються будова і властивості поверхневих шарів твердих тіл і рідин, а також

процеси, що відбуваються на поверхні розділу фаз (адгезія, адсорбція, змочування, розтікання і т.д.).

Дисперсні системи – це системи, в яких одна або декілька речовин знаходиться в подрібненому стані. Розділ колоїдної хімії, що вивчає властивості дисперсних систем є найважливішим для технологів харчової промисловості, оскільки практично всі харчові продукти є дисперсними системами до складу яких обов'язково входять ВМС.

1.2 Теоретичні методи дослідження фізичної хімії

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

Квантово-механічний метод ґрунтується на вченні про будову і властивості окремих атомів і молекул та взаємодію між ними. Метод має особливе значення для розрахунків хімічної рівноваги і кінетики.

Статистичний метод ґрунтується на дослідженні систем, які складаються з великого числа часточок, що перебувають у хаотичному тепловому русі, на основі даних про фізико-хімічні властивості окремих молекул. Цей метод потребує знання механізму досліджуваних процесів.

Термодинамічний метод дозволяє кількісно визначати фізико-хімічні властивості речовин. Це найважливіший метод під час дослідження впливу різних факторів на фізико-хімічні процеси, що перебігають в термодинамічних системах. Метод дає можливість визначити точні співвідношення між енергією та властивостями системи, не потребуючи при цьому будь-яких відомостей про будову молекул або механізм процесу.

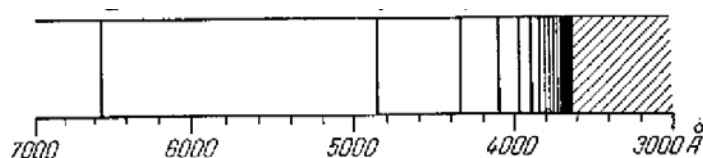
1.3 Експериментальні методи дослідження будови речовин

Якість харчової продукції значною мірою залежить від вмісту, стану і будови поживних речовин, що входять до її складу. Властивості, склад і будову речовин, а також їх сумішей і розчинів, визначають експериментальними фізико-хімічними методами, яких на цей час існує декілька десятків. Найбільше практичне значення знайшли такі групи методів:

- спектральні (емісійна і атомно-адсорбційна спектроскопія, мас-спектрометрія, фотометрія полум'я, ядерний магнітний резонанс та ін.);
- оптичні (рефрактометричний, поляриметричний, нефелометричний, фотоколориметричний, а також різноманітні мікроскопічні методи та ін.);
- електрохімічні (потенціометричний, кулонометричний, а також кондуктометрія, полярографія, вольтамперометрія та ін.);
- хроматографічні (газоадсорбційна і газорідинна хроматографія, тонкошарова і паперова хроматографія, іонообмінна хроматографія та ін.).

Спектральні методи ґрунтуються на взаємодії електромагнітного випромінювання з аналізованою речовиною. Так, **емісійна спектроскопія** базується на дослідженні спектрів випромінювання, які називають спектрами випускання. Спектри випускання виникають при збудженні атомів речовини під дією високої температури. При передачі високої енергії атомам у них відбувається переміщення електронів на незаповнені, віддалені від ядер енергетичні рівні. Збуджений атом миттєво віддає надлишкову енергію і

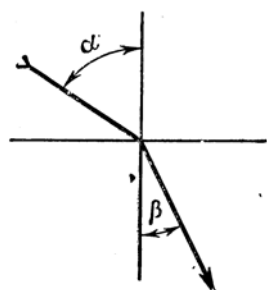
повертається в незбуджений стан. Енергія, що виділяється при цьому у вигляді кванту світла, спостерігається як спектральна лінія з певною довжиною хвилі. Число спектральних ліній визначається будовою електронних рівнів атомів. Спектр – це набір довжин хвиль, розташованих у певній послідовності (рис.1.1). Він є чіткою характеристикою конкретного елемента. Інтенсивність спектральних ліній залежить від кількості атомів, що беруть участь в здійсненні енергетичних переходів. Спектральний аналіз дозволяє



ідентифікувати атоми, що входять до складу досліджуваної речовини та визначати їх вміст у речовині.

Рисунок 1.1 – Одна з серій спектру Гідрогену

З оптичних методів для точного визначення будови або хімічного складу речовин часто застосовують **рефрактометричний метод**, який



ґрунтується на вимірюванні показників заломлення. Показник заломлення – це величина, що характеризує зміну напрямку руху променів світла на межі поділу двох середовищ з різною оптичною густиною. Чисельно показник заломлення дорівнює відношенню синуса кута падіння α до синуса кута заломлення β (рис. 1.2). Показники заломлення вимірюють за допомогою рефрактометрів.

Рисунок 1.2 – Явище заломлення променів світла

Оптична поляризація (зміщення) електронів під дією променів видимого світла називається рефракцією. Залежність між рефракцією речовини та її показником заломлення характеризується рівнянням Лоренца–Лорентца:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (1.1)$$

де R – мольна рефракція, $\text{см}^3/\text{моль}$; n – показник заломлення; ρ – густина ($\text{г}/\text{см}^3$); M – молярна маса речовини ($\text{г}/\text{моль}$).

Величини мольної рефракції визначаються хімічною природою і будовою речовин. Рефракція молекул є сумою рефракцій окремих атомів та зв'язків, що входять до її складу. Її можна розрахувати за формулою:

$$R = \sum n \cdot R_{at} + \sum n \cdot R_{zv} + \sum n \cdot R_{цик}, \quad (1.2)$$

де R_{at} – рефракція атомів; R_{zv} – рефракція зв'язків (подвійних або потрійних); $R_{цик}$ – рефракція циклів; n – відповідне число атомів, зв'язків і циклів у молекулі.

Значення рефракцій атомів містяться в довідниках фізико-хімічних величин. Збіг значень рефракцій, що були одержані за формулами 1.1 та 1.2, однозначно свідчить про точність складу і правильність структурної формули досліджуваної речовини.

Загальна характеристика електрохімічних та хроматографічних методів дослідження надається у відповідних розділах даного курсу.

Лекція № 2. Перший закон термодинаміки

План лекції

1. Основні поняття хімічної термодинаміки.
2. Перший закон термодинаміки.
3. Термохімія. Закон Гесса. Рівняння Кірхгофа.
4. Калориметрія. Визначення калорійності харчових продуктів.

Рекомендована література: [1] С.7-14, [2] С.24-31, [3] С.175-201, [4] С.5-18.

2.1 Основні поняття хімічної термодинаміки

Хімічна термодинаміка вивчає взаємне перетворення різних видів енергії в формі теплоти або роботи під час перебігу хімічних реакцій в термодинамічних системах. **Термодинамічною системою** називають частину простору, фактично або умовно виділену з навколишнього середовища. Якщо між системою та середовищем здійснюється теплообмін або перенос маси, то така система називається відкритою. Якщо ж взаємодія між середовищем і системою відсутня, то така система називається ізольованою. Фізичні величини, що характеризують стан системи, називають **параметрами**. В термодинаміці застосовують три основних параметри: об'єм – V , тиск – P , температура – T . Будь-яка зміна параметрів системи називається **термодинамічним процесом**. Процес, що відбувається за сталої температури, називають ізотермічним, за сталого об'єму – ізохорним, за сталого тиску – ізобарним.

У термодинаміці користуються також функціями від цих параметрів, такими як внутрішня енергія системи, ентальпія, ентропія тощо. **Внутрішня енергія системи U** – є сумою кінетичної енергії руху всіх часточок системи (електронів, атомів, тощо) та потенціальної енергії їх взаємодії (ядерної, хімічної тощо), за винятком енергії самої системи в цілому. Внутрішня енергія є функцією стану, тобто її зміна визначається тільки вихідним та кінцевим станами системи: $\Delta U = U_2 - U_1$. Ще однією функцією стану є **ентальпія H** , яка дорівнює сумі $U + PV$.

У термодинаміці користуються поняттями “теплота” і “робота”, як формами передачі енергії від однієї системи до іншої. **Теплота Q** – це форма передачі енергії, що здійснюється внаслідок хаотичного руху молекул. Під час виконання **роботи** енергія передається шляхом цілеспрямованого упорядкованого руху великої кількості молекул під дією зовнішніх сил.

2.2 Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки є окремим випадком закону збереження енергії і має декілька рівноцінних формулювань:

- енергія не зникає без сліду і не виникає з нічого, а тільки переходить з одного виду в інший або від однієї системи до іншої в строго еквівалентній кількості;
- в ізольованій системі загальний запас енергії є величина стала;
- вічний двигун I-го роду, тобто періодично діюча машин що виконує роботу, не витрачаючи при цьому енергії, неможливий.

I-й закон термодинаміки можна виразити аналітично:

$$Q = \Delta U + A. \quad (2.1)$$

Тобто теплота – Q , що надається системі, витрачається на збільшення її внутрішньої енергії – ΔU та роботу – A , що виконується цією системою.

2.3 Термохімія

Термохімія – розділ термодинаміки, в якому вивчають теплові ефекти хімічних реакцій. **Тепловий ефект** хімічної реакції – це кількість теплоти в кДж, що виділяється або поглинається під час перебігу хімічної реакції за умов сталого тиску або об'єму. Тепловий ефект реакції, що перебігає в системі за сталого об'єму і температури, дорівнює зміні внутрішньої енергії цієї системи:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (2.2)$$

У природі більшість хімічних реакцій перебігають за сталого тиску, який дорівнює зовнішньому атмосферному тиску. Тепловий ефект реакції, в такому випадку дорівнює зміні ентальпії системи під час перебігу цієї реакції:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (2.3)$$

Визначивши тепловий ефект реакції, що відбувається за сталого тиску – ΔH , можна розрахувати його значення за ізохорних умов – ΔU :

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n R T, \quad (2.4)$$

де Δn – різниця між числом молів газоподібних продуктів реакції та реагентів.

Хімічні реакції, що перебігають з виділенням теплоти називаються **екзотермічними**, а реакції, що супроводжуються поглинанням теплоти з навколишнього середовища – **ендотермічними**. Ендотермічні реакції мають додатний знак теплового ефекту ($\Delta H > 0$ або $\Delta U > 0$), а екзотермічні – від'ємний знак ($\Delta H < 0$ або $\Delta U < 0$). Під час написання **термохімічних рівнянь** реакцій обов'язково вказують тепловий ефект реакції та агрегатний стан усіх реагентів.

Основний закон термохімії був встановлений **Г.І.Гессом**: "Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху перебігу реакції, а визначається лише станом реагентів і продуктів реакції". Виходячи з закону Гесса можна розраховувати теплові ефекти реакцій: «Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами теплот утворення продуктів реакції і теплот утворення реагентів з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів».

$$\Delta H = \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{прод.}}^{\text{утв.}} - \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{реаг.}}^{\text{утв.}}, \quad (2.5)$$

де n_i – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції.

Теплота утворення – це тепловий ефект реакції утворення 1 моля сполуки з простих речовин за стандартних умов. Стандартним умовам відповідає температура – 298 К і загальний тиск – 1 атм (101325 Па). Теплоти утворення сполук наводяться у відповідних довідниках фізико-хімічних величин.

Теплові ефекти реакцій можна визначити також за значеннями теплот згоряння реагентів. **Теплота згоряння** – це тепловий ефект реакції взаємодії 1 моля сполуки з киснем за умов, що при згорянні речовин, які містять Карбон, Гідроген, Сульфур і Нітроген, утворюються відповідно CO_2 , H_2O , SO_2 і N_2 .

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами теплот згоряння реагентів і теплот згоряння продуктів реакції з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.

$$\Delta H = \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{реаг.}}^{\text{зг.}} - \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{прод.}}^{\text{зг.}} \quad (2.6)$$

Закон Кірхгофа дозволяє визначати тепловий ефект хімічної реакції за будь-якої температури, якщо, відоме значення теплового ефекту цієї реакції за якоюсь однією температурою. В інтегральній формі рівняння Кірхгофа має такий вигляд:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (2.7)$$

де ΔC_p – зміна теплоємності системи внаслідок перебігу цієї реакції.

Молярна теплоємність речовини C_p визначається за кількістю теплоти, яку необхідно надати 1 молю речовини, щоб нагріти його на один градус за ізобарних умов. Значення теплоємності більшості речовин наведено в довідниках фізико-хімічних величин.

Як правило, температуру T_1 беруть рівною 298 К, оскільки в цьому випадку ΔH_{T_1} легко розрахувати за законом Гесса. У вузькому інтервалі температур нехтують залежністю теплоємності від температури, і тоді:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1). \quad (2.8)$$

2.4 Калориметрія

Калориметрія являє собою сукупність методів визначення калорійності харчових продуктів. Калорійність харчових продуктів звичайно виражають в кілокалоріях: 1 ккал = 4,184 кДж. Дослідним шляхом калорійність харчових продуктів визначають в спеціальних приладах – калориметрах, в яких спалюють зразки харчових продуктів певної маси. Чим більше зразок містить жирів, білків та вуглеводів, тим більше теплоти виділяється під час його згоряння і тим більша його калорійність. В організмі людини окиснення поживних речовин проходить поступово через ряд проміжних стадій, однак відповідно закону Гесса, загальна кількість теплоти, що виділяється при цьому буде такою ж, як під час спалювання цих речовин у калориметрі. У табл. 2.1 наведені середні теплоти згоряння вуглеводів, жирів та білків.

Таблиця 2.1 – Теплота згоряння основних видів поживних речовин

Поживні речовини	Середня теплота згоряння 1 г продукту, ккал	
	у калориметрі	в організмі людини
Вуглеводи	4,1	4,1
Жири	9,3	9,3
Білки	5,7	4,3

Лекція № 3. Другий закон термодинаміки

План лекції

1. Оборотні і необоротні процеси.
2. Другий закон термодинаміки. Поняття про ентропію.
3. Термодинамічні потенціали.

Рекомендована література: [1] С.15-24, [2] С.32-37, [3] С.202-230, [4] С.18-22.

3.1 Оборотні і необоротні процеси

Усі самочинні фізико-хімічні процеси поділяються на оборотні і необоротні. Якщо після перебігу процесу система і навколишнє середовище повертаються в первісний стан, то такий процес називається оборотним.

Що стосується хімічних реакцій, то їх також можна поділити на оборотні і необоротні. **Необоротними** називають реакції, що перебігають до практично повного вичерпання одного з реагентів, після чого припиняються. В природі такі реакції зустрічається дуже рідко.

Реакцію відносять до оборотних, якщо в системі одночасно із взаємодією реагентів, що призводить до утворення продуктів реакції (пряма реакція), відбувається перетворення продуктів реакції назад у реагенти (зворотна реакція). Тобто, **оборотними** називають реакції, що складаються з двох реакцій, які одночасно перебігають в протилежних напрямках. Розглянемо найпростіший тип оборотної реакції:



де A – вихідна речовина (реагент); B – продукт реакції; k_1 – константа швидкості прямої реакції; k_2 – константа швидкості зворотної реакції.

Швидкість прямої реакції визначають за рівнянням: $V_{np} = k_1 \cdot C_A$.

Швидкість зворотної реакції визначають за рівнянням $V_{зв} = k_2 \cdot C_B$.

Загальна швидкість оборотної хімічної реакції перетворення речовини A в речовину B дорівнює різниці швидкостей прямої і зворотної реакцій:

$$\bar{V} = k_1 C_A - k_2 C_B. \quad (3.2)$$

Швидкість прямої реакції з часом зменшується, швидкість зворотної – зростає, через певний проміжок часу вони зрівнюються і загальна швидкість реакції буде дорівнювати нулю. Такий стан системи називається станом хімічної рівноваги.

3.2 Другий закон термодинаміки

Другий закон термодинаміки дає можливість зробити висновок про можливість та напрямок перебігу фізико-хімічних процесів. Існує декілька рівноцінних формулювань (постулатів) II-го закону термодинаміки.

– теплота не може самочинно переходити від холодного тіла до більш гарячого (постулат Клаузіуса).

– різні види енергії прагнуть перетворитися на теплоту, яка в свою чергу розсіюється, тобто рівномірно розподіляється в просторі (постулат Томсона).

– будь-яка форма енергії може повністю перетворитися на теплоту, але теплота перетворюється в інші форми енергії лише частково (постулат Планка).

– вічний двигун II-го роду, тобто машина, що повністю перетворює всю одержану теплоту на роботу, неможливий (постулат Освальда).

Відношення теплоти процесу до температури, за якою він відбувається, називається приведеною теплотою. Ця функція, що характеризує стан системи, пізніше дістала назву *ентропія*:

$$S = \frac{Q}{T}. \quad (3.3)$$

Для самочинних процесів:

$$S_2 - S_1 = \Delta S \geq 0, \quad (3.4)$$

де S_1 і S_2 – ентропія системи до і після перебігу в ній фізико-хімічного процесу.

Рівняння (3.3) є аналітичним виразом II-го закону термодинаміки. В ізольованих системах напрям перебігу самочинних процесів визначається зміною ентропії. Під час перебігу оборотних процесів ентропія не змінюється ($S_2 = S_1$), а під час перебігу необоротних процесів – збільшується ($S_2 > S_1$), доки система не перейде в рівноважний стан, де ентропія сягає максимуму.

Більшість процесів супроводжуються передачею енергії та зміною упорядкованості часточок у системі. Молекули, атоми, іони перебувають в безперервному хаотичному русі, змінюючи свій стан, тобто змішуються, розсіюються, перетворюються. Будь-яка система намагається перейти в більш невпорядкований стан. Ентропія є мірою невпорядкованості системи. Чим вищий ступінь невпорядкованості системи, тим більші значення її ентропії. Згідно постулату Планка, ентропія ідеального кристала простої речовини за температури 0 К наближається до нуля. В разі підвищення температури ентропія поступово збільшується, а під час переходу речовини з твердого стану в рідкий, і тим більше в газоподібний її ентропія зростає стрибкоподібно.

Ентропія – це функція стану системи, тому її зміна не залежить від шляху перебігу процесу. Під час перебігу хімічних реакцій зміну ентропії обчислюють як різницю між значеннями сум ентропій реагентів і продуктів реакції з урахуванням їх кількості:

$$\Delta S = \sum n_i \cdot S_{\text{прод.}} - \sum n_i \cdot S_{\text{реаг.}} \quad (3.5)$$

Значення ентропії простих речовин і більшості сполук за стандартних умов S^0 наведено у відповідних довідниках фізико-хімічних величин.

3.3 Термодинамічні потенціали

За зміною ентропії можна визначити напрямок і можливість перебігу фізико-хімічних процесів лише в ізольованих системах. Однак, на практиці звичайно мають справу з відкритими системами. Для характеристики процесів у таких системах застосовуються інші термодинамічні функції.

Розглянемо систему, в якій виконується робота – A , яка складається з корисної роботи – A_k і роботи проти зовнішніх сил (наприклад проти тиску):

$$A = A_k + p\Delta V$$

За ізохорно-ізотермічних умов ($T = const, V = const$) і $\Delta V = 0$, вся робота, що виконується в системі – корисна. Запишемо I-й закон термодинаміки:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad \text{або} \quad \delta A = \delta Q - dU.$$

Оскільки $\delta Q = TdS$ (див. рівняння 3.3), то: $\delta A = TdS - dU$.

Після інтегрування одержимо:

$$A = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = TS_2 - TS_1 - U_2 + U_1 = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2).$$

Позначимо вираз $(U - TS)$ через F і одержимо:

$$A = F_1 - F_2 = - (F_2 - F_1) = -\Delta F.$$

Функція $F = U - TS$ є функцією стану системи, яка називається вільною енергією Гельмгольца або **ізохорно-ізотермічним потенціалом**.

За ізобарно-ізотермічних умов ($T = const, P = const$):

$$\delta Q = dU + \delta A = \delta Q = dU + \delta A_k + PdV.$$

Звідкіля: $\delta A = TdS - dU + PdV$.

Після інтегрування одержимо:

$$A = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1) = TS_2 - TS_1 - U_2 + U_1 - PV_2 + PV_1 = (U_1 + PV_1 - TS_1) - (U_2 + PV_2 - TS_2).$$

Позначимо вираз $(U + P \cdot V - TS)$ через G і одержимо:

$$A = G_1 - G_2 = - (G_2 - G_1) = -\Delta G.$$

Функція $G = H - T \cdot S$ є функцією стану системи, яка називається вільною енергією Гіббса або **ізобарно-ізотермічним потенціалом**.

Існує дві рушійні сили, які викликають перебіг самочинних процесів. Перша – це прагнення системи перейти в стан з мінімальною енергією, тобто віддати надлишок енергії у вигляді теплоти за рахунок зменшення внутрішньої енергії. Друга – прагнення системи перейти в найбільш вірогідний стан з максимальним ступенем безладдя, тобто з максимальним значенням ентропії. Оскільки $G = H - T \cdot S$ і $F = U - T \cdot S$, то перебіг самодовільних процесів завжди супроводжується зменшенням G (для ізобарно-ізотермічних умов) або F (для ізохорно-ізотермічних умов). Інше кажучи, критерієм, за яким визначають можливість перебігу фізико-хімічних процесів є:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S < 0$$

Значення термодинамічних потенціалів речовин за стандартних умов ΔG^0 і ΔF^0 наведені в довідниках фізико-хімічних величин. За стандартних умов зміну вільної енергії системи під час перебігу хімічних реакцій розраховують за рівнянням:

$$\Delta G^0 = \sum n_i \cdot \Delta G_{\text{прод.}}^0 - \sum n_i \cdot \Delta G_{\text{реак.}}^0 \quad (3.6)$$

$$\Delta F^0 = \sum n_i \cdot \Delta F_{\text{прод.}}^0 - \sum n_i \cdot \Delta F_{\text{реак.}}^0 \quad (3.7)$$

Лекція № 4. Термодинаміка хімічної рівноваги

План лекції

1. Хімічна рівновага. Константа рівноваги.
2. Зміщення положення хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє.
3. Рівняння ізотерми хімічної реакції. Хімічна спорідненість.

Рекомендована література: [1] С.27-35, [2] С.22-23, [3] С.254-272, 280-286, [4] С.72-76.

4.1 Хімічна рівновага

Оборотні хімічні реакції складаються з двох реакцій (прямої і зворотної), які перебігають в протилежних напрямках. Оборотної реакції закінчуються досягненням **хімічної рівноваги** – стану системи, коли швидкості прямої і зворотної реакцій однакові, а концентрації реагентів та продуктів реакції, які при цьому називають рівноважними, не змінюються. Кількісною характеристикою стану рівноваги є **константа рівноваги** – величина, що дорівнює відношенню добутку концентрацій продуктів реакції, узятих у ступенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до добутку концентрацій реагентів у ступенях, рівних їх стехіометричним коефіцієнтам.

Так, для реакції: $aA + bB \rightleftharpoons dD + rR$ (4.1)
константа рівноваги, виражена через концентрації реагентів, буде дорівнювати:

$$K_c = \frac{C_D^d \cdot C_R^r}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (4.2)$$

де C_A , C_B , C_D і C_R – рівноважні концентрації відповідних реагуючих речовин.

Вираз (4.2) є математичним записом закону дії мас для оборотної реакції. Його можна вивести з кінетичних уявлень: на початку оборотної реакції швидкість прямої реакції визначається вихідними концентраціями реагентів A і B і має максимальне значення, а швидкість зворотної реакції дорівнює нулю. У міру того, як накопичуються продукти реакції D і R швидкість зворотної реакції зростає, а швидкість прямої реакції падає внаслідок зменшення концентрації реагентів (рис. 4.1). В якийсь момент часу t_1 швидкості прямої і зворотної реакцій стають рівними, і в системі встановлюється хімічна рівновага.

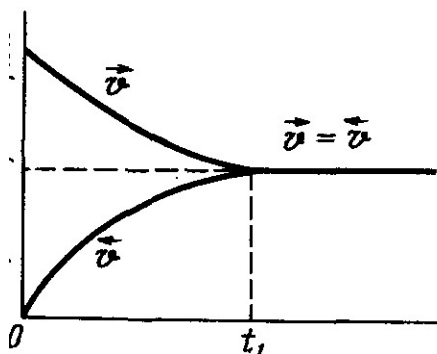


Рисунок 4.1 – Зміна з часом швидкості прямої – $\overrightarrow{\mathcal{G}}$ і зворотної реакцій – $\overleftarrow{\mathcal{G}}$

Якщо усі реагенти і продукти реакції (4.1) гази, то константу рівноваги виражають через їх парціальні тиски і позначають – K_p :

$$K_p = \frac{P_D^d \cdot P_R^r}{P_A^a \cdot P_B^b}, \quad (4.3)$$

де P – парціальні тиски речовин.

Зв'язок між K_p і K_c для оборотної хімічної реакції має вигляд:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad (4.4)$$

де $\Delta n = \sum n_{\text{прод.}} - \sum n_{\text{реакт.}} = (d + r) - (a + b)$.

4.2 Зміщення положення хімічної рівноваги

Залежність константи рівноваги від температури за сталого тиску виражається рівнянням ізобари хімічної рівноваги:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (4.5)$$

де ΔH – тепловий ефект хімічної реакції, яка перебігає за температури T .

Залежність константи рівноваги від температури за сталого об'єму виражається рівнянням ізохори хімічної рівноваги:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (4.6)$$

де ΔU – тепловий ефект хімічної реакції, яка перебігає за температури T .

З рівнянь ізохори та ізобари можна зробити такі висновки. Якщо пряма реакція ендотермічна ($\Delta H > 0$ або $\Delta U > 0$), то константа рівноваги збільшується з ростом температури (рівноважна концентрація продуктів реакції зростає, а концентрація реагентів зменшується); якщо пряма реакція екзотермічна ($\Delta H < 0$ або $\Delta U < 0$), то константа рівноваги зменшується (рівноважна концентрація продуктів реакції зменшується, а концентрація реагентів зростає). Тобто температура впливає на стан хімічної рівноваги.

Залежність константи рівноваги від тиску для реакцій, що перебігають в газовому середовищі за сталої температури, виражається рівнянням Планка:

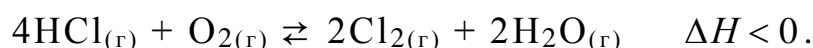
$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta n}{P_0}, \quad (4.7)$$

де P_0 – загальний тиск у системі, де перебігає хімічна реакція; Δn – різниця між кількістю молів газоподібних продуктів реакції і реагентів.

Як видно з рівняння Планка та рівнянь ізохори і ізобари, хімічна рівновага носить динамічний характер, і при зміні умов, за яких перебігає реакція, положення рівноваги зміщується. Зміщення рівноваги відбувається за **принципом Ле-Шательє**: «Якщо змінити умови, за яких система знаходиться у стані хімічної рівноваги, то положення рівноваги зміститься так, щоб послабити ефект цієї дії».

Так, при збільшенні концентрації реагентів рівновага зміщується в бік утворення продуктів реакції, а при доданні в систему продуктів – у бік реагентів. Підвищення тиску зміщує рівновагу в бік реакції, що йде із зменшенням числа молів газів, а зменшення тиску – навпаки. Підвищення температури зміщує рівновагу в бік ендотермічної реакції, зниження температури – в бік екзотермічної реакції.

Так, зміщення рівноваги під час перебігу наведеної нижче оборотної екзотермічної реакції здійснюється за таким сценарієм.



Відомо, якщо пряма реакція екзотермічна, то зворотна реакція завжди буде ендотермічною, тобто перебігати з поглинанням теплоти. Відповідно принципу Ле-Шательє підвищення температури сприяє перебігу ендотермічних процесів, тобто зворотна реакція при цьому прискориться. Таким чином, під час нагрівання рівновага зміститься в бік утворення HCl і O₂.

Згідно принципу Ле-Шательє підвищення тиску в системі призводить до зміщення рівноваги в бік реакції, під час перебігу якої утворюється менша кількість молів газів. Унаслідок прямої реакції утворюється 4 молі газу, а під час перебігу зворотної – 5 моль. Таким чином, підвищення тиску призводить до зміщення положення рівноваги в бік утворення продуктів реакції – Cl₂ і H₂O.

Збільшення концентрації реагентів (хлороводню або кисню) буде призводити до прискорення прямої реакції, тобто рівновага зміститься в бік утворення продуктів реакції – хлору і води і, навпаки, збільшення концентрації продуктів реакції буде призводити до прискорення зворотної реакції.

Принцип Ле-Шательє слушний не тільки для хімічних реакцій, а й для будь-якого фізико-хімічного процесу: дисоціації, конденсації, осадження і т.д.

4.3 Рівняння ізотерми хімічної реакції

Для систем, де за сталого тиску або об'єму і температури перебігають оборотні хімічні реакції, значення термодинамічних потенціалів ΔG і ΔF розраховують за рівнянням **ізотерми Вант-Гоффа**:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_D^d \cdot P_R^r}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_p \right), \quad (4.8)$$

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{C_D^d \cdot C_R^r}{C_A^a \cdot C_B^b} - \ln K_c \right), \quad (4.9)$$

де P_I^i і C_I^i – нерівноважні парціальні тиски і концентрації реагентів і продуктів реакції, наприклад вихідні.

Якщо розраховані значення будуть негативним ($\Delta G < 0$ або $\Delta F < 0$) в системі перебігає пряма реакція, якщо ж $\Delta G > 0$ або $\Delta F > 0$, то перебігає зворотна реакція; значення $\Delta G = 0$ або $\Delta F = 0$ відповідають досягненню стану рівноваги.

Величини ΔF і ΔG є критеріями **хімічної спорідненості** речовин – тобто їх здатності вступати в хімічну взаємодію. Чим більші значення $|\Delta F|$ і $|\Delta G|$ за абсолютною величиною, тим інтенсивніше перебігає реакція.

За стандартних умов величини ΔG^0 і ΔF^0 визначають за формулами:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (4.10)$$

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_c \quad (4.11)$$

Лекція № 5. Термодинаміка фазових переходів

План лекції

1. Фазові рівноваги. Правило фаз Гіббса. Фазові переходи.
2. Хімічний потенціал речовин.
3. Фізико-хімічний аналіз.
4. Діаграма стану води.

Рекомендована література: [1] С.36-40, [2] С.38-41, [3] С.233-254.

5.1 Фазові рівноваги

Термодинамічні системи поділяються на гомогенні та гетерогенні. **Гомогенна** система складається з однієї фази, **гетерогенна** – з двох і більше фаз. **Фазою** називають частину системи, яка має однакові фізико-хімічні властивості і відокремлена від інших частин системи видимою межею поділу. **Компонентом** називається хімічно індивідуальна речовина, яка будучи виділена з системи, може існувати у вільному стані тривалий час.

Переходи компонентів з однієї фази в іншу, які не супроводжуються хімічними реакціями, називаються **фазовими переходами**. Фазові переходи, які супроводжуються розривом зв'язків між часточками (плавлення, розчинення) – ендотермічні, а якщо під час фазових переходів в системі утворюються хімічні зв'язки (конденсація, кристалізація) – то екзотермічні.

Залежно від умов існування речовини можуть існувати в твердому, рідкому або газоподібному стані. В газоподібному стані речовини заповнюють увесь об'єм посудини, в якій знаходяться. Гази здатні стискатися і завжди утворюють гомогенні суміші. Молекули в газах рухаються хаотично.

Під час охолодження гази конденсуються перетворюючись на рідини. Відстань між молекулами в рідинах значно менша, ніж у газах. Молекули вільно переміщуються відносно одна одної, тому рідини здатні текти і приймати форму посудини, в якій вони поміщені. Тепловий рух молекул призводить до їх неупорядкованого розташування. У той же час сусідні часточки розташовуються в рідині не хаотично, а більш-менш упорядковано. Рідини характеризуються **ізотропністю**, тобто ідентичністю властивостей в будь-якій точці і тотожністю в будь-якому напрямку.

У твердому агрегатному стані середня відстань між часточками дорівнює їх розмірам, а енергія їх взаємодії значно більша, ніж у рідинах. Основним видом руху часточок є коливальний рух поблизу фіксованого рівноважного положення. Тверді речовини можуть бути в аморфному або кристалічному стані. В аморфному стані структура речовини не упорядкована. **Аморфна речовина** ізотропна, тобто її можна розглядати як переохолоджену рідину. Плавляться такі речовини не за певної температури, а в деякому інтервалі температур. Аморфними речовинами є скло, органічні полімери. Більшість твердих тіл є **кристалами** – системами, в яких часточки, що їх утворюють (атоми або іони) розташовані в тримірному просторі регулярно і упорядковано. На відміну від аморфних речовин у кристалах значення параметрів будуть різними в різних напрямках, тобто кристали анізотропні. Перехід кристалів з

твердого стану в рідкий відбувається стрибкоподібно за певної температури плавлення. Типовими представниками кристалів є метали, деякі мінерали тощо.

За незмінності зовнішніх умов у системі встановлюється **фазова рівновага** – стан коли швидкість переходу компонентів з однієї фази в іншу дорівнює швидкості їх зворотного переходу. Основним законом фазової рівноваги є **правило фаз Гіббса**:

$$C = K - \Phi + n, \quad (5.1)$$

де Φ – число фаз у системі; K – число незалежних компонентів (мінімальна кількість компонентів, яка необхідна для утворення всіх фаз системи); n – число зовнішніх факторів, що впливають на рівновагу в системі (температура, тиск тощо); C – число ступенів вільності системи (кількість факторів, зміна яких у певних межах, не призводить до зміни фазового стану системи).

5.2 Хімічний потенціал речовин

Хімічний потенціал, μ – це функція, що характеризує стан компонента в фазі за певних зовнішніх умов. Вільна енергія відкритих систем залежить не тільки від їх температури, тиску і об'єму, але й від кількості речовини компонентів у системі. При доданні в систему або вилученні з неї певної кількості будь-якого компонента внутрішня енергія системи буде змінюватися. Хімічний потенціал компонента визначається за зміною значень вільної енергії системи (термодинамічних потенціалів) при доданні до системи або вилучення з неї 1-го моля цього компонента:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V}. \quad (5.2)$$

В інтегральній формі рівняння (5.2) буде мати такий вигляд:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i. \quad (5.3)$$

Таким чином термодинамічні потенціали систем дорівнюють сумі добутків хімічних потенціалів усіх компонентів системи на їх кількість за умов сталості певних параметрів: температури, об'єму, тиску.

Хімічний потенціал залежить від концентрації компонента в системі. За сталої температури хімічний потенціал визначається рівнянням:

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln C_i, \quad (5.4)$$

де C_i – концентрація i -го компонента у розчині, μ_0 – стандартний хімічний потенціал i -го компонента, тобто його значення за стандартних умов.

За величинами хімічних потенціалів речовин визначають можливість і напрямок їх фазових переходів. Самочинний перехід компоненту здійснюється з фази, де значення його хімічного потенціалу більше, в фазу, де його потенціал менший. Перехід супроводжується зменшенням значення хімічного потенціалу компонента в першій фазі і збільшенням його в другій. Під час фазового переходу різниця між хімічними потенціалами компонента в обох фазах зменшується, і коли значення потенціалів зрівняються, досягається стан фазової

рівноваги. Таким чином, хімічний потенціал є критерієм, що характеризує здатність компонентів до виходу з фази шляхом випаровування, кристалізації, розчинення і т.д.

5.3 Фізико-хімічний аналіз

Задачею фізико-хімічного аналізу (ФХА) є вивчення залежностей між властивостями рівноважних систем та їх складом і зовнішніми факторами, які впливають на стан рівноваги. Основним методом ФХА є побудова діаграм стану систем (фазових діаграм), які графічно описують одержані залежності. На цих діаграмах користуються геометричними поняттями: окремі фази зображують як частини простору, двофазні рівноважні системи – як лінії, і трифазні системи зображують крапками. Аналіз фазових діаграм дозволяє визначати склад гетерогенних систем, температури фазових переходів компонентів, виявляти наявність в системах хімічних сполук.

Основним принципом ФХА є *принцип безперервності Курнакова*: "При поступовій неперервній зміні параметрів системи (тиску, температури або складу фаз) властивості системи також змінюється поступово і безперервно; якщо ж одна з фаз зникає або з'являється нова фаза, то властивості системи змінюються стрибкоподібно".

5.4 Діаграма стану води

Діаграму стану води характеризує зміну властивостей води залежно від температури і тиску (рис. 5.1). Криві на діаграмі поділяють площину між координатними осями на три області: нижче від лінії $МОК$ – розташована область існування ненасиченої водяної пари, між лініями OL і OK – область рідкої води, ліворуч від лінії MOL – область льоду. В межах кожної з цих областей можна довільно змінювати тиск і температуру – система при цьому залишиться однофазною. Тобто система має два ступеня вільності або як кажуть система двоваріантна ($C = 2$).

Лінії OK і MO – відокремлюють конденсовані фази (лід і рідку воду) від водяної пари. Вздовж цих ліній з підвищенням температури або тиску здійснюються процеси випаровування і возгонки. У разі зниження температури або тиску вздовж цих кривих відбуваються оборотні процеси конденсації, тобто перехід водяної пари в рідину і тверду фазу відповідно. Лінія OL – характеризує процеси плавлення льоду та кристалізації рідкої води. Система під час перебігу в ній всіх вищевказаних процесів двофазна і моноваріантна. Тобто в системі довільно можна змінювати лише один з параметрів, інший – повинен змінюватись залежно від першого ($C = 1$). Точка O називається нульовою точкою води: за умов, що відповідають цій точці, в рівновазі одночасно знаходяться три фази – рідка вода, лід і водяна пара. Система за цих умов – безваріантна ($C = 0$).

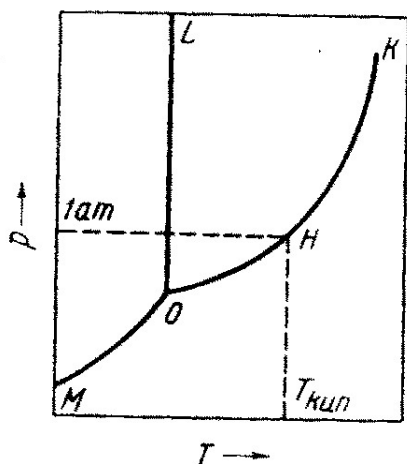


Рисунок 5.1 – Діаграма стану води

Лекція № 6. Термічний аналіз

План лекції

1. Побудова діаграм стану систем за кривими охолодження.
2. Діаграми стану систем, компоненти яких утворюють твердий розчин.
3. Діаграми стану систем, компоненти яких утворюють евтектику.
4. Фазові діаграми стану водно-сольових систем. Кріогідрати.

Рекомендована література: [1] С.40-47, [2] С.41-47, [3] С.331-348.

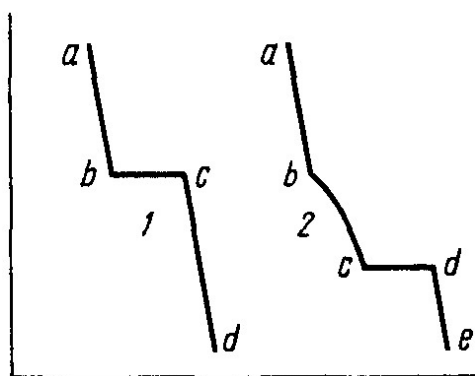
6.1 Побудова діаграм стану систем за кривими охолодження

Розділ фізико-хімічного аналізу, що вивчає залежність температур кристалізації або плавлення систем від їх складу називається **термічним аналізом**. Термічний аналіз ґрунтується на побудові фазових діаграм стану конденсованих систем, які містять лише рідкі і тверді фази. Для побудови діаграм користуються двома способами:

- аналізом кривих охолодження, які показують зміну температури речовин або їх сумішей з часом;
- фіксуванням температур, за яких у прозорих розплавах з'являються перші кристали.

Так, для побудови діаграм стану двокомпонентних систем беруть дві речовини і готують з них суміші різного складу. Суміші розплавляють, після чого повільно охолоджують і відмічають через певні проміжки часу температуру сплаву. Таким чином одержують криві охолодження. На рис. 6.1 наведено криві охолодження чистої речовини та її сплаву з іншою речовиною.

T



Перехід чистих речовин з рідкого стану в твердий супроводжується виділенням теплоти. Тому, доки вся рідина не кристалізується, її температура залишається сталою (лінія *bc* на кривій – 1). Під час охолодження розплаву двох речовин спочатку спостерігається рівномірне охолодження рідкого розплаву (лінія *ab* на кривій – 2), доки з розплаву не починають виділятися кристали однієї з речовин.

Рисунок 6.1 – Криві охолодження:

1 – чистої речовини; 2 – сплаву 2-х речовин

Якщо температури кристалізації речовин відрізняються, то виділення кристалів з їх розплаву починається в інтервалі між температурами кристалізації чистих речовин. Під час виділення кристалів однієї з речовин склад розплаву змінюється, що призводить до зниження температури його кристалізації (лінія – *bc* на кривій – 2). Коли розплав стає насиченим відносно обох речовин починається одночасна кристалізація обох речовин (точка – *c*). Це відповідає появі горизонтальної ділянки – *cd*. Після закінчення процесу кристалізації починається охолодження вже твердого сплаву, яке характеризується лінією *de*.

6.2 Діаграми стану систем, компоненти яких утворюють твердий розчин

Твердими розчинами називають багатокомпонентні гомогенні системи, що перебувають в твердому стані. Вони утворюються, якщо компоненти системи мають однакову або близьку за своїми параметрами структуру. Тверді розчини бувають двох типів: заміщення або включення. На рис. 6.2. наведені схеми будови кристалічних ґраток таких розчинів.



Рисунок 6.2 – Схеми будови твердих розчинів: *a* – заміщення; *в* – включення

Тверді розчини включення утворюють елементи, атоми яких мають малі розміри (Li, Be, B, C). Атоми в таких системах розташовані в пустотах між вузлами кристалічних ґраток елементу, що виконує роль розчинника (рис. 6.2*в*). У твердих розчинах заміщення атоми однієї з речовин заміщують у вузлах кристалічних ґраток сплаву атоми іншої речовини (рис. 6.2*а*). Температури плавлення і кристалізації чистих речовин співпадають, а температура плавлення твердих розчинів і температури кристалізації їх розплавів відрізняються. На рис. 6.3 наведено діаграму стану системи, в якій компоненти *A* і *B* утворюють твердий розчин. На вісі ординат відкладено температуру, на вісі абсцис – склад системи (мольну частку в сплаві компоненту *B* – X_B).

Верхня лінія кривої *AB* (лінія **ліквідусу**) характеризує залежність температури кристалізації розплаву від його складу. Вище неї на діаграмі розташована область гомогенного рідкого розплаву. Нижня лінія кривої *AB* (лінія **солідусу**) характеризує залежність температури плавлення твердого розчину від його складу. Нижче неї розташована область гомогенного твердого розчину. Криві ліквідусу і солідусу сходяться в точках *A* і *B*, що відповідають температурам плавлення чистих компонентів. Область, що міститься між лініями солідусу і ліквідусу, відповідає співіснуванню двох фаз – кристалів твердого розчину та його рідкого розплаву. Лінії, що за сталої температури з'єднують точки на ліквідусі і солідусі, називають **нодами**. Точки перетину нод з ліквідусом і солідусом характеризують відповідно склад рідкого розплаву і твердого розчину, які знаходяться в контакті.

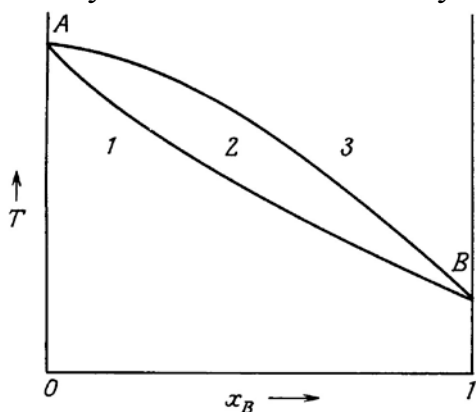


Рисунок 6.3 – Діаграма стану системи, компоненти якої утворюють твердий розчин: 1 – твердий розчин; 2 – рідкий розплав + кристали твердого розчину; 3 – рідкий розплав

6.3 Діаграми стану систем, компоненти яких утворюють евтектику

Речовини, які погано розчиняються одна в одній в твердому стані, тобто не утворюють твердих розчинів або хімічних сполук, під час кристалізації їх розплавів утворюють суміш дрібних кристалів, яку називають *евтектикою*. Евтектика характеризується більш низькою температурою плавлення, ніж температури плавлення компонентів, що її утворили. На рис. 6.4 наведено

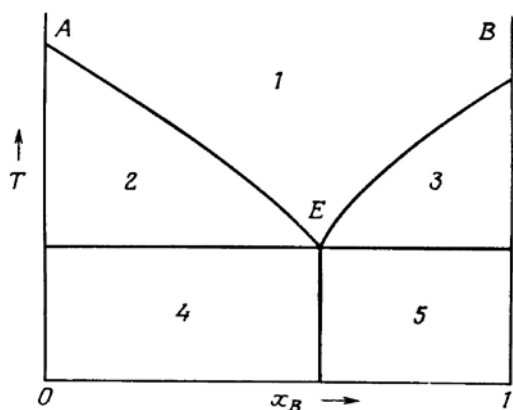
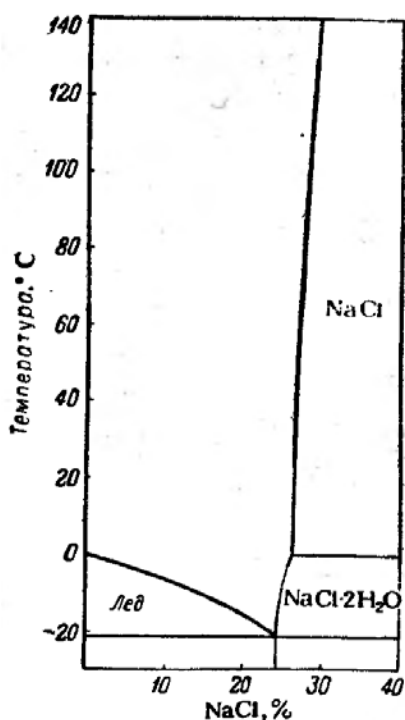


diagrama stanu systemu, яка містить евтектику. Точка *E* на діаграмі характеризує склад евтектики і називається евтектичною точкою.

Рисунок 6.4 – Діаграма стану системи з евтектикою, яка містить такі області: 1 – розплав речовин *A* і *B*; 2 – рідкий розплав і кристали *B*; 3 – рідкий розплав і кристали *A*; 4 – евтектику і кристали *A*; 5 – евтектику і кристали *B*

6.4 Фазові діаграми стану водно-сольових систем

Водні розчини багатьох солей під час замерзання утворюють евтектичні суміші, які називають криогідратами. Оскільки під час кристалізації евтектик кожний з компонентів виділяється окремо, то затверділа евтектика є двофазною системою. Криогідрати – дуже дрібні суміші кристаліків солі і льоду.



На рис. 6.5 наведено діаграму стану водно-сольової системи $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. Евтектична суміш містить 24,4 % NaCl , а температура її замерзання становить $-21,2^\circ\text{C}$. Температура плавлення солі набагато вища за температуру танення льоду. Тому на діаграмі права частина гілки ліквідусу, яка характеризує температуру плавлення солі, на практиці не реалізується. Додатковою фазою на діаграмі є кристалогідрат – $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який існує за температур нижче 0°C і за концентрацій солі в системі більших ніж її вміст в евтектиці.

Рисунок 6.5 – Діаграма стану системи $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

Криогідрати застосовують для виготовлення охолоджувальних сумішей – систем з великою теплоємністю і низькою температурою замерзання. Суміші зручні тим, що охолоджені до певної температури вони здатні самочинно підтримувати цю температуру, доки в системі є нерозплавлений лід або дрібні кристали солі. Поступово танучи лід віднімає з навколишнього середовища теплоту, а сіль, розчиняючись у воді, що утворилася з льоду, підтримує в рідкій фазі концентрацію солі, яка відповідає складу евтектики.

Лекція № 7. Загальна характеристика розчинів

План лекції

1. Розчинність речовин. Механізм процесу розчинення.
2. Способи вираження концентрації розчинів.
3. Взаємна розчинність рідин.
4. Екстракція. Закон Нернста-Шилова.

Рекомендована література: [1] С.49-51, 54-59, [2] С.48-50, [3] С.290-292, [4] С.76-83.

7.1 Розчинність речовин

Розчини – це гомогенні системи, в яких речовини розподілені в середовищі іншої речовини, яку називають розчинником, у вигляді молекул або іонів. Під **розчиненням** розуміють взаємодію речовини з рідиною-розчинником, яка дає можливість після видалення розчинника одержати вихідну речовину в незмінному стані. Розчинність речовин виражають максимальною кількістю грамів речовини, яку можна розчинити в 100 г розчинника. Процес розчинення складається з низки послідовних процесів:

- руйнування структури розчиненої речовини (наприклад кристалічних ґраток твердих речовин) і утворення в розчині іонів, молекул або атомів;
- взаємодія молекул розчинника з часточками розчиненої речовини (процес сольватації або гідратації, якщо розчинник – вода);
- розподіл (дифузія) сольватованих часточок в об'ємі розчинника.

Дифузія – це самочинний процес вирівнювання концентрації речовин у розчині внаслідок безладного теплового руху часточок. Процес дифузії необоротний: речовина переноситься з частини розчину, де її концентрація більша, в ту частину, де концентрація менша; після вирівнювання концентрації в розчині дифузія припиняється. Швидкість дифузії визначається за **законом Фіка**: “Маса речовини dm , що переноситься шляхом дифузії пропорційна площині S , через яку проходить дифузія, часу дифузії $d\tau$ та градієнту (різниці) концентрацій dC/dx ”:

$$dm = -D \cdot S \cdot \frac{dC}{dx} \cdot d\tau. \quad (7.1)$$

Здатність речовин до дифузії характеризує їх коефіцієнт дифузії – D . У водних розчинах коефіцієнти дифузії мають значення $\sim 10^{-5} \dots 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Під час вибору ефективних розчинників користуються таким правилом: у неполярних розчинниках добре розчиняються неполярні речовини, погано розчиняються речовини з помітною полярністю і зовсім не розчиняються сполуки іонного типу. Для полярних розчинників спостерігається протилежна залежність. Полярними розчинниками, в яких розчиняються білки, вуглеводи, мінеральні речовини з іонними або ковалентними полярними зв'язками, є вода, аліфатичні спирти, естери, рідкі органічні кислоти тощо. До неполярних розчинників, в яких добре розчиняються жири і жиророзчинні вітаміни, відносять рідкі аліфатичні вуглеводні та їх галогенопохідні, бензол тощо.

Процес розчинення перебігає самочинно і завершується утворенням **насиченого розчину**, в якому міститься максимально можлива за даної температури кількість розчиненої речовини. Насичений розчин знаходиться в рівновазі з осадом розчиненої речовини. В ненасиченому розчині міститься менше розчиненої речовини, ніж у насиченому, а в пересиченому – більше. Останній є нестійкою системою, з якої розчинена речовина випадає у вигляді кристалів. При цьому з водних розчинів часто випадають кристали, які містять в собі молекули води. Кристалічні речовини, до складу яких входить певне число молекул води, називають **кристалогідратами**. Значна частина природних мінералів існує у вигляді кристалогідратів: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гіпс, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова сіль тощо.

7.2 Способи вираження концентрації розчинів

Важливою характеристикою розчинів є концентрація в них розчинених речовин. Відомі такі способи вираження концентрації.

Молярна концентрація, C (моль/л) – кількість молів розчиненої речовини, що міститься в одиниці об'єму розчину:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \quad (7.2)$$

де n – кількість розчиненої речовини, моль; m – маса розчиненої речовини, г; V – об'єм розчину, л; M – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

Молярна концентрація, b (моль/кг) – кількість молів розчиненої речовини, що міститься в одиниці маси розчинника:

$$b = \frac{n}{m_p} \cdot 1000 = \frac{m}{M \cdot m_p} \cdot 1000, \quad (7.3)$$

де n – кількість розчиненої речовини, моль; m – маса розчиненої речовини, г; m_p – маса розчину, г; M – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

Молярна частка речовини, X – відношення кількості речовини до сумарної кількості молів усіх компонентів розчину, включаючи розчинник:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (7.4)$$

де n_i – кількість молів розчиненої речовини, концентрацію якої визначають.

Масова частка, ω – відношення маси розчиненої речовини до маси розчину:

$$\omega = \frac{m}{m_0}, \quad (7.5)$$

де m – маса розчиненої речовини B , г; m_0 – маса розчину, г.

Якщо відомі об'єм розчину V в мл та його густина ρ в г/мл, то масову частку розчиненої речовини можна розрахувати, користуючись таким рівнянням:

$$\omega = \frac{m}{\rho \cdot V} \cdot 100 \%. \quad (7.6)$$

7.3 Взаємна розчинність рідин

Залежно від природи рідини під час змішування можуть повністю або обмежено розчинятися одна в одній, або не розчинятися зовсім. У випадку змішування двох рідин з обмеженою взаємною розчинністю система розширюється на два насичені розчини. За сталої температури вони мають чітко визначений склад, який не змінюється після додання до системи нових порцій рідин, змінюється лише відносні кількості розчинів. На рис. 7.1 наведено діаграму, що характеризує взаємну розчинність води і бутанолу. Криву aKb називають **кривою розширювання**. Вона розділяє області існування двох систем: гомогенної та гетерогенної. Точка K відповідає верхній критичній температурі розчинення. Будь-які точки, що лежать поза кривою aKb , відповідають гомогенному рідкому розчину. Якщо ж фігуративні точки (d , c , f або e) лежать усередині області, яка обмежена кривою aKb , то система розширюється на два розчини, склад яких визначається точками перетину нод-ізотерм з кривою розширювання.

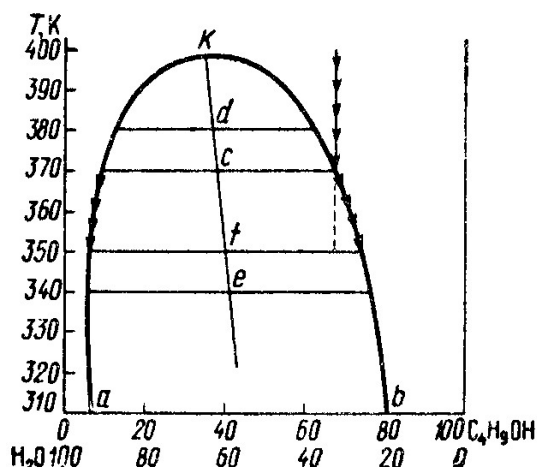


Рисунок 7.1 – Діаграма стану системи вода-бутанол

7.2 Екстракція

Якщо до системи, що складається з двох взаємно нерозчинних рідин, додати речовину, яка розчиняється в обох рідинах, то утворюється система двох розчинів цієї речовини з концентраціями C_1 і C_2 . У таких системах за сталої температури відношення концентрацій розчиненої речовини в двох рідких фазах є величиною сталою незалежно від загальної кількості цієї речовини. Цю залежність називають **законом Нернста-Шилова**:

$$\frac{C_1}{C_2} = K, \quad (7.7)$$

де K – коефіцієнт розподілу.

Закон розподілу дає змогу обґрунтувати процес екстракції, тобто вилучення розчиненої речовини з розчину шляхом додання до нього іншого розчинника. Екстракцію звичайно здійснюють протягом декілька циклів:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V \cdot K} \right)^n, \quad (7.8)$$

де m_0 – вихідна кількість розчиненої речовини в об'ємі розчину V_0 ; m_n – кількість розчиненої речовини, що залишилась в розчині після n -циклів екстракції; V – об'єм розчинника, що додається до розчину; K – коефіцієнт розподілу.

Процеси екстракції є одними з найпоширеніших методів одержання та очистки поживних речовин у харчовій промисловості.

Лекція № 8. Фізико-хімічні властивості розчинів

План лекції

1. Розчини газів у рідинах. Закон Генрі.
2. Закон Рауля. Ебуліоскопія і криоскопія.
3. Осмос. Осмотичний тиск. Закон Вант-Гоффа.
4. Фракційна перегонка рідких сумішей речовин. Закони Коновалова.

Рекомендована література: [1] С.51-54, [2] С.51-55, [3] С.293-323, [4] С.83-91.

8.1 Розчини газів у рідинах

За своїми властивостями розчини газів нагадують усі інші рідкі розчини. Якщо хімічна взаємодія між газом і рідиною відсутня, то такі системи підкоряються **закону Генрі**: "За сталої температури концентрація газу в рідині прямо пропорційна тиску цього газу над розчином".

$$C = k \cdot P, \quad (8.1)$$

де C – концентрація газу в рідині, моль/л; P – парціальний тиск газу над розчином; k – коефіцієнт, що залежить від природи газу і рідини.

Розчинність газів виражають в одиницях об'єму газу, що розчиняється в одиниці об'єму рідини – мл/л. Розчинення газів є екзотермічним процесом, тому з підвищенням температури розчинність газів зменшується. В розчинах розчинність газів менша ніж у чистій воді.

8.2 Закон Рауля

Важливою характеристикою рідини є тиск її насиченої пари – пари, що знаходиться в рівновазі з рідиною. Для чистої рідини тиск насиченої пари залежить тільки від температури, для її розчинів – від температури і концентрації. **Рауль** встановив, що тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди менший, ніж над чистим розчинником, а його відносне зниження дорівнює мольній частці розчиненої речовини. Тобто:

$$\frac{P_0 - P}{P} = X_i, \quad (8.2)$$

де P_0 – тиск насиченої пари розчинника на розчинником, P – тиск насиченої пари розчинника над розчином, X_i – мольна частка розчиненої речовини.

Загальний тиск насиченої пари над розчином двох летких речовин дорівнює сумі парціальних тисків обох компонентів, тобто:

$$P = P_A + P_B = P_A^0 \cdot X_A + P_B^0 \cdot X_B, \quad (8.3)$$

де P_A і P_B – парціальні тиски насиченої пари компонентів A і B над їх розчином; P_A^0 і P_B^0 – тиски насиченої пари компонентів A і B над чистими рідкими компонентами; X_A і X_B – мольні частки компонентів A і B у розчині.

Залежність парціальних тисків насиченої пари компонентів і загального тиску над розчином зображена на рис. 8.1. В ідеальних розчинах тиск насиченої пари компонентів над розчином є лінійною функцією від складу розчину: зміна тиску пари в таких системах показана пунктирними лініями. Реальні розчини не підкоряються закону Рауля. Відхилення бувають позитивні – у випадках коли

реальні значення парціальних тисків більші за їх значення, розраховані за законом Рауля, і негативні – коли реальні значення парціальних тисків менші значень, розрахованих за законом Рауля. В системі етанол-гексан мають місце позитивні відхилення. Процес змішування цих речовин супроводжується поглинанням теплоти. Негативні відхилення спостерігаються, наприклад, в системі: етанол-вода. Під час змішування рідин утворюються асоціати молекул спирту і води і виділяється певна кількість теплоти.

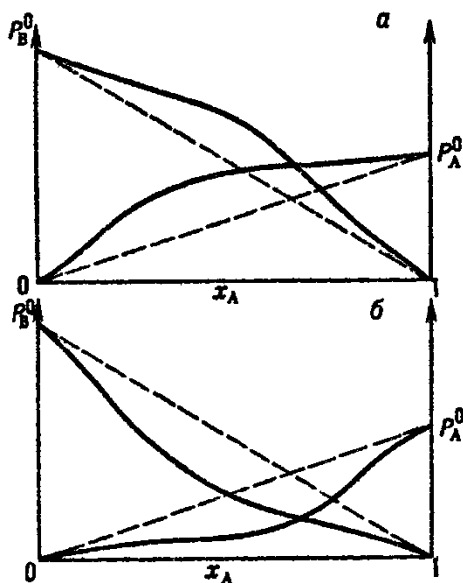


Рисунок 8.1 – Залежність тиску насиченої пари компонентів A і B від концентрації розчину: a – позитивні відхилення; b – негативні відхилення від закону Рауля

Рідина закипає за температур, коли тиск її насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску. Із закону Рауля виходить, що для досягнення температури кипіння розчину його необхідно нагріти до більш високої температури, ніж чистий розчинник, при цьому підвищення температури кипіння буде прямо пропорційно молярній концентрації розчину:

$$T^{куп} - T_0^{куп} = \Delta T^{куп} = E \cdot b, \quad (8.4)$$

де $T^{куп}$ і $T_0^{куп}$ – температури кипіння розчину і розчинника, відповідно; b – молярна концентрація розчину, E – ебуліоскопічна стала розчинника.

Замерзають розчини за більш низьких температур, ніж чисті розчинники:

$$T_0^{зам} - T^{зам} = \Delta T^{зам} = K_{кр} \cdot b, \quad (8.5)$$

де $T_0^{зам}$ і $T^{зам}$ – температури замерзання розчинника і розчину, відповідно; b – молярна концентрація розчину, $K_{кр}$ – криоскопічна стала розчинника.

Методи дослідження речовин, що ґрунтуються на визначенні температур кипіння і кристалізації їх розчинів називають ебуліоскопією та криоскопією.

8.3 Осмос

Якщо розчинник і розчин або два розчини різної концентрації розділити напівпроникною мембраною, крізь яку проходять молекули розчинника і затримуються часточки розчиненої речовини, то спостерігається дифузія розчинника в розчин через мембрану. Такий одnobічний перехід розчинника в більш концентрований розчин називається **осмосом**. При цьому в розчині виникає осмотичний тиск, величину якого визначають за законом Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT, \quad (8.6)$$

де C – молярна концентрація розчину.

У розчинах спостерігається зморщування клітин – **плазмоліз**, зумовлене втратою води, яка виходить з клітин у більш концентрований зовнішній розчин. Якщо ж помістити клітину в чисту воду, то остання всмоктується у клітину. Об'єм клітини збільшується і вона перебуває в стані напруження – **тургору**.

8.3 Фракційна перегонка

Як відомо, процес кипіння супроводжується утворенням насиченої пари. Залежність складу пари від складу рівноважного з нею розчину двох летких рідин була встановлена Д.П.Коноваловим.

I закон Коновалова – "Підвищення відносного вмісту компоненту в рідкій фазі завжди викликає збільшення його вмісту в парі. При цьому пара порівняно з рівноважною з нею рідиною багатша на той компонент, додання якого до системи зменшує температуру кипіння суміші". На рис. 8.2 наведена діаграма кипіння системи з двох рідин – A і L . Вище кривої abl , яка показує склад насиченої пари, система знаходиться в газоподібному стані. Нижче кривої adl , яка характеризує склад киплячої рідини, система знаходиться в рідкому стані. Точки a і l відповідають точкам кипіння рідин A і L відповідно. Для визначення складу насиченої пари над киплячою рідкою сумішшю, яка містить по 50 моль. % речовин A і L (точка d) проводимо ізотерму (ноду) до її перетину з кривою abl (точки b) і визначаємо склад пари: 76 % A і 24 % L . Насичена пара, відповідно закону Коновалова, містить більше речовини A , порівняно з рівноважним з нею рідким розчином.

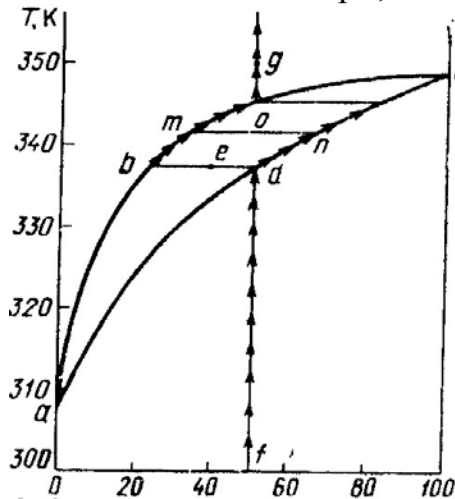


Рисунок 8.2 – Діаграма кипіння системи двох летких рідин

II закон Коновалова "На кривих, що описують залежність температур кипіння двокомпонентних систем від їх складу, існують екстремальні точки, які відповідають розчинам, склад яких однаковий із складом рівноважної з ним пари. Такі розчини називають азеотропними". На рис.8.3 наведено діаграму кипіння системи з двох летких рідин, які утворюють азеотропний розчин. Між кривими $abcd$ і $aqcf$ система гетерогенна. У рівновазі знаходяться рідина і пар. Склад пари визначають за кривою $abcd$, склад рідини – за кривою $aqcf$. Точка c – характеризує азеотропну суміш, в якій склад насиченої пари і склад розчину однакові.

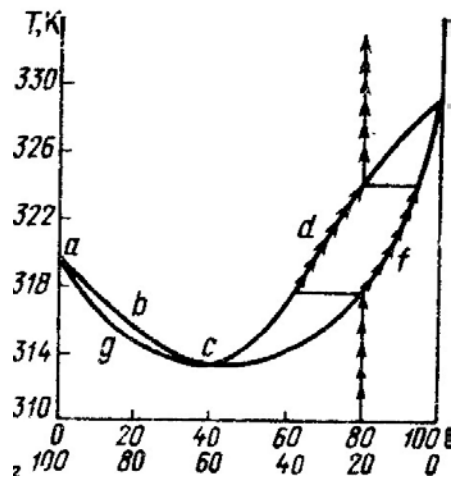


Рисунок 8.3 – Діаграма кипіння системи двох летких рідин, що утворюють азеотропну суміш

Фракційною перегонкою називають процес розділення розчину на окремі компоненти шляхом багатократного повторення операцій випаровування і конденсації. На цей час фракційну перегонку проводять у формі безперервного процесу, при якому операції конденсації і дистиляції автоматизовані. Такий процес називається **ректифікацією**, а апарати, в яких вона здійснюється – ректифікаційними колонками.

Лекція № 9. Властивості розчинів електролітів

План лекції

1. Теорія електролітичної дисоціації.
2. Водневий показник. Дисоціація води.
3. Фізико-хімічні властивості розчинів електролітів.
4. Теорія сильних електролітів. Активність електролітів.

Рекомендована література: [1] С.60-66, [2] С.56-59, [3] С.375-392, [4] С.91-99.

9.1 Теорія електролітичної дисоціації

Теорія електролітичної дисоціації ґрунтується на таких положеннях:

- існують речовини, їх називаються **електролітами**, які здатні під час розчинення розпадатися на іони (катиони і аніони);
- процес розпаду молекул на іони називається **дисоціацією**;
- іони в розчинах оточені полярними молекулами розчинника;
- в електричному полі катиони рухаються до негативного електроду (катода), аніони – до позитивного (анода).

Кількісною характеристикою процесу дисоціації є **ступінь дисоціації** α – відношення числа молекул, що розпалися на іони, до загальної кількості молекул розчиненої речовини в розчині. Під час розбавлення електроліту або підвищення температури ступінь дисоціації електролітів збільшується.

За величиною ступеню дисоціації всі електроліти поділяються на сильні і слабкі. До сильних електролітів відносять речовини, які в розчинах повністю дисоціюють на іони. Ступінь їх дисоціації $\alpha \approx 1$. Це насамперед луги, розчинні у воді солі, сильні кислоти.

Електроліти, що дисоціюють незначною мірою ($\alpha < 0,03$), відносять до слабких. До них належать більшість органічних і частина неорганічних кислот. Дисоціація є ступінчастим оборотним процесом і характеризується константою рівноваги, яку називають **константою дисоціації**. Наприклад, амоній гідроксид у водному розчині дисоціює за таким рівнянням:



У даному випадку константа дисоціації матиме такий вигляд:

$$K_{\partial} = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}, \quad (9.1)$$

де $C_{\text{NH}_4^+}$ і C_{OH^-} – рівноважні концентрації іонів, що знаходяться в розчині;

$C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ – рівноважна концентрація молекул NH_4OH , які не дисоціювали.

Рівняння, що зв'язує величини ступеня і константи дисоціації називають законом розведення Освальда:

$$K_{\partial} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C, \quad (9.2)$$

де C – молярна концентрація електроліту.

9.2 Водневий показник

Вода – дуже слабкий електроліт, що дисоціює за рівнянням:



Концентрація іонів H^+ і OH^- у воді, виходячи з рівняння її дисоціації, однакова:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = \alpha \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \text{ моль/л.} \quad (9.3)$$

Добуток концентрацій іонів H^+ і OH^- називають **іонним добутком води**. За сталої температури це величина однакова, як для чистої води, так і для водних розчинів будь-яких електролітів:

$$K_{\omega} = C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{H}^+} = 10^{-14}. \quad (9.4)$$

Розчини, в яких концентрація іонів H^+ і OH^- однакова і дорівнює 10^{-7} моль/л, називають **нейтральними**. Розчини, в яких концентрація іонів H^+ більша, ніж концентрація іонів OH^- називають **кислими**. Відповідно, **лужними** називають розчини, де більша концентрація іонів OH^- . Вміст у розчинах іонів H^+ і OH^- оцінюють за значеннями водневого показника pH – від'ємного десяткового логарифму концентрації іонів H^+ :

$$pH = -\lg C_{\text{H}^+}. \quad (9.5)$$

За допомогою pH характеризують реакцію розчинів: якщо $pH > 7$, то середовище лужне; якщо $pH < 7$, то середовище кисле; в нейтральному середовищі $pH = 7$.

9.3 Фізико-хімічні властивості розчинів електролітів

У розчинах електролітів відбувається дисоціація речовин, що призводить до зміни числа часточок у розчинах, тобто до зміни концентрації розчину. Внаслідок чого закони Рауля та Вант-Гоффа, наведені в попередній лекції, стають не придатними для розчинів електролітів. Вант-Гофф запропонував для визначення фізико-хімічних властивостей розчинів електролітів користуватися поправочним **ізотонічним коефіцієнтом** – i . Для того, щоб вказані вище закони були придатні для розчинів електролітів, необхідно значення їх концентрації помножити на цей коефіцієнт. Так, рівняння (8.2), (8.5) і (8.6) для електролітів матимуть відповідно такий вигляд:

$$\frac{P_0 - P}{P} = X_i = \frac{in}{n_0 + in}; \quad (9.6)$$

$$T_0^{\text{зам}} - T^{\text{зам}} = \Delta T = i K_{\text{кр}} b; \quad (9.7)$$

$$\pi = i CRT. \quad (9.8)$$

Ізотонічний коефіцієнт безпосередньо зв'язаний з ступенем дисоціації:

$$i - 1 = \alpha(v - 1), \quad (9.9)$$

де v – кількість іонів, на які розпадається молекула електроліту.

9.4 Теорія сильних електролітів

У розчинах електролітів перебігає низка самочинних процесів: дисоціація, сольватація, міжіонна взаємодія і т.д. При цьому дуже важко розрахувати реальну концентрацію електроліту: кількість іонів у розчині визначається внеском кожного з цих процесів. Тому замість звичайної концентрації було введено поняття "активної концентрації", або активності. **Активність** – це фізична величина, підстановка якої замість концентрації в будь-які рівняння та закони, що описують властивості розчинів, робить їх придатними для розчинів електролітів. Величина активності відрізняється від значень концентрації на коефіцієнт активності:

$$a = c \cdot \gamma, \quad (9.10)$$

де γ – коефіцієнт активності, який безпосередньо враховує взаємодію між іонами.

Значення коефіцієнтів активності електролітів залежать від загальної концентрації всіх іонів, присутніх у розчині, та їх валентності. Тому було введено поняття "**іонної сили розчину**" – I :

$$I = \frac{1}{2} \sum b_i \cdot z_i^2, \quad (9.11)$$

де b – моляльна концентрація іонів; z – заряди іонів.

У розчинах слабких електролітів іонів мало, відстані між ними великі, і взаємодією між іонами можна знехтувати. В розчинах сильних електролітах спостерігаються суттєві відхилення від закону розведення Освальда.

Пояснення цих відхилень здійснено Дебаєм і Гюккелем, які розробили електростатичну теорію сильних електролітів. Теорія виходить з припущення, що в розчинах навколо іонів утворюються "іонні атмосфери", які складаються переважно з іонів протилежного знаку. Кожний центральний іон оточений іонною атмосферою і кожний входить до іонної атмосфери іншого центрального іону (рис. 9.1). Іони в розчині одночасно піддаються як тепловому руху, так і електростатичній дії навколишніх іонів. Тепловий рух намагається "розкидати" іони, електростатичні сили – розмістити іони упорядковано. Завдяки тепловому руху одні іони покидають атмосферу, інші стають на їх місце. Сили взаємодії між іонами розраховуються за законом Кулона. Самі іони автори теорії вважали простими точками в просторі.

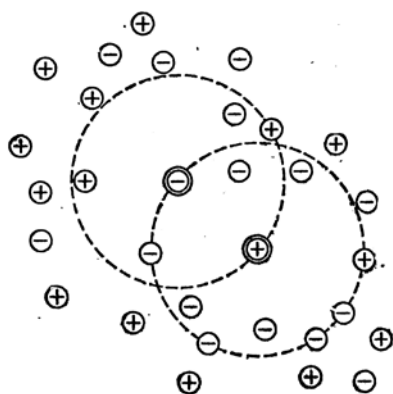


Рисунок 9.1 – Іонні атмосфери відповідно теорії Дебая-Гюккеля

За таких припущень Дебай та Гюккель прийшли до рівняння, що зв'язує коефіцієнт активності та іонну силу розчину бінарного електроліту:

$$\lg \gamma = -A \cdot z_k \cdot z_a \cdot \sqrt{I}, \quad (9.12)$$

де γ – коефіцієнт активності; z_k , z_a – заряди катіону і аніону відповідно; I – іонна сила розчину електроліту; A – константа, що залежить від температури і природи розчинника. Зокрема, для водних розчинів за $T = 298 \text{ K}$ $A = 0,51$.

Лекція № 10. Електродні потенціали

План лекції

1. Механізм виникнення електродного потенціалу.
2. Класифікація електродів. Рівняння Нернста та його аналіз.
3. Потенціометричний метод дослідження.
4. Кондуктометричний метод дослідження.

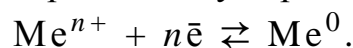
Рекомендована література: [1] С.75-79, [2] С.60-71, [3] С.397-408, 419-434, [5] С.25-32.

10.1 Механізм виникнення електродного потенціалу

Електродом називають сукупність двох контактуючих фаз, одна з яких є провідником II-го роду (електролітом), а друга – провідником I-го роду, наприклад металом. Метали – це кристалічні речовини, в вузлах кристалевих ґраток яких розташовані катіони металу, а відповідна кількість узагальнених електронів вільно рухається по об'єму металу. Під час занурення металу в розчин електроліту внаслідок некомпенсованого обміну катіонами між електролітом та металом на останньому виникає заряд. Активні метали звичайно заряджаються негативно, малоактивні – позитивно. За наявності заряду до поверхні металу наближаються іони протилежного знаку, утворюючи на поверхні розділу метал/електроліт подвійний електричний шар іонів (ПЕШ). Між електродом і електролітом виникає різниця потенціалів – ε , яка вимірюється в вольтах. Величина потенціалу залежить від природи металу і концентрації іонів в електроліті і розраховується за допомогою рівняння Нернста. За будовою існуючі електроди поділяють на декілька основних типів.

10.2 Класифікація електродів

Електроди I-го роду за будовою являють собою метал, занурений в електроліт, що містить катіони цього металу. Схема електроду I-го роду має такий вигляд: $\text{Me}|\text{Me}^{n+}$. На поверхні металу перебігає електродна реакція:



Рівняння Нернста для електродів I-го роду, має такий вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (10.1)$$

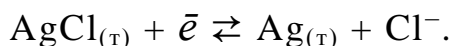
де ε^0 – стандартні потенціали електродів, значення яких містяться в довідниках фізико-хімічних величин, В; n – число електронів, що беруть участь в електродних реакціях; F – число Фарадея; a – активність катіонів металів.

Електроди II-го роду за будовою являють собою метал, вкритий малорозчинною сполукою цього металу і занурений в електроліт, що містить аніони цієї сполуки. Потенціал електродів II-го роду залежить від активності аніонів, які беруть участь в електродній реакції.

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{ан}}, \quad (10.2)$$

де $a_{\text{ан}}$ – активність аніонів у розчині.

Найбільш поширеним з електродів II-го роду є хлорсрібний електрод – $\text{Ag}, \text{AgCl} \parallel \text{KCl}$. На його поверхні перебігає така електрохімічна реакція:



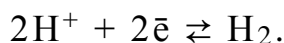
Потенціали електродів II-го роду є сталими величинами в будь-якому середовищі, тому ці електроди застосовують як електроди порівняння. Так, стандартний потенціал насиченого хлорсрібного електроду дорівнює +0,201 В.

Окисно-відновні електроди за будовою являють собою пластину інертного металу, занурену в електроліт, що одночасно містить окисник і відновник. Потенціал електроду визначається типом окисно-відновної реакції, що перебігає на електроді, і розраховується за рівнянням:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{ок}}{a_{в}}, \quad (10.3)$$

де $a_{ок}$ – активність речовини-окисника; $a_{в}$ – активність речовини-відновника.

Водневий електрод являє собою платиновий дріт, занурений в розчин кислоти, через який пропускають водень. Схема електроду має такий вигляд – $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+$. На поверхні електроду перебігає оборотна реакція:



Рівняння Нернста для водневого електроду має вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{H}^+}, \quad (10.4)$$

де ε^0 – стандартний потенціал водневого електроду прийнято рівним нулю.

Рівняння Нернста для стандартного водневого електроду має вигляд:

$$\varepsilon = 0,059 \cdot \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH}. \quad (10.5)$$

На цей час розроблена воднева шкала електродних потенціалів, відповідно якій потенціал будь-якого електроду визначають як різницю потенціалів між даним електродом та стандартним водневим електродом.

10.3 Потенціометричний метод дослідження

Потенціометрія – метод визначення концентрації іонів у розчинах, що ґрунтується на вимірюванні електродних потенціалів. До схеми потенціометричного вимірювання входять індикаторний електрод, електрод порівняння та прилад, що вимірює значення потенціалів. Як індикаторні електроди застосовують іонселективні електроди, потенціали яких залежать від активності відповідних іонів. Найбільш відомим з них є **скляний електрод**, який за будовою являє собою скляну кульку, виготовлену з електродного скла. Кулька заповнена розчином кислоти з відомою концентрацією іонів H^+ , в якому знаходиться контактний платиновий півелемент. Потенціал скляного електроду залежить від *pH* середовища, в яке він занурений:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,059 \text{ pH}. \quad (10.6)$$

Під час потенціометричних визначень індикаторний електрод з'єднують з електродом порівняння (електродом II-го роду) і вимірюють різницю потенціалів за допомогою мілівольтметрів.

Знаючи потенціал електроду порівняння знаходять значення потенціалу індикаторного електроду і, користуючись рівнянням Нернста розраховують концентрацію іонів. Звичайно для вимірювань застосовують іонометри, які дозволяють безпосередньо вимірювати концентрацію іонів в розчині.

10.4 Кондуктометричний метод дослідження

Кондуктометрія – метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів електролітів. Здатність розчинів електролітів проводити електричний струм характеризується питомою або молярною електропровідністю. **Питома електропровідність** κ – це провідність розчину, що міститься між двома електродами площею 1 м^2 , які знаходяться на відстані 1 м . Питому електропровідність вимірюють в $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}]$.

Молярна електропровідність – це провідність об'єму розчину, який міститься між двома паралельними електродами, що знаходяться на відстані 1 м , при чому електроди повинні мати таку площину, щоб в цьому об'ємі було розчинено 1 моль речовини. Молярна електропровідність розчинів під час їх розбавлення збільшується внаслідок прискорення руху іонів. Рівняння, що зв'язує значення питомої і молярної провідності має такий вигляд:

$$\lambda = 0,001 \cdot \kappa / C \quad (10.7)$$

де λ – молярна електропровідність, $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$; C – молярна концентрація розчину, моль/л .

За значного розведення розчину λ сягає граничного значення, яке називається електропровідністю за нескінченного розбавлення – λ_0 . Значення λ_0 залежить тільки від природи іонів, тобто від їх рухливості. Рухливості іонів дорівнюють добутку абсолютної швидкості руху іонів на число Фарадея. Для сильних електролітів λ_0 дорівнює сумі рухливостей катіону і аніону:

$$\lambda_0 = \lambda_k + \lambda_a. \quad (10.8)$$

Електропровідність вимірюють за допомогою кондуктометрів, до комплекту яких входить комірка, що являє собою скляну посудину з жорстко закріпленими в ній платиновими електродами і прилад, що вимірює силу струму, який проходить через цю комірку.

Безпосереднє вимірювання провідності розчинів електролітів дозволяє визначати лише загальну концентрацію всіх іонів у розчині. Більш широке застосування знайшло **кондуктометричне титрування**. Суть методу полягає у вимірюванні електропровідності розчину під час додання до нього незначних порцій титранту. Після чого будують криву титрування в координатах " $\kappa - V$ ", де V – об'єм титранту. Точку еквівалентності визначають за зміною ходу кривої, що пов'язано з різною рухливістю іонів, які приймали участь в хімічній реакції. Оскільки в розбавлених розчинах електропровідність прямо пропорційна концентрації іонів, то точку еквівалентності знаходять методом екстраполяції – подовження прямих до їх перетинання. В кондуктометрії застосовують реакції, під час перебігу яких спостерігається різка зміна електропровідності розчину – реакції нейтралізації, осадження та ін.

Лекція № 11. Електрохімічні системи

План лекції

1. Електрохімічні елементи. Електрорушійна сила.
2. Класифікація електрохімічних елементів.
3. Електрохімічні джерела струму.

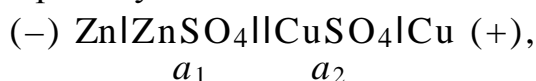
Рекомендована література: [1] С.79-83, [2] С.71-76, [3] С.409-425, [5] С.29.

11.1 Електрохімічні елементи

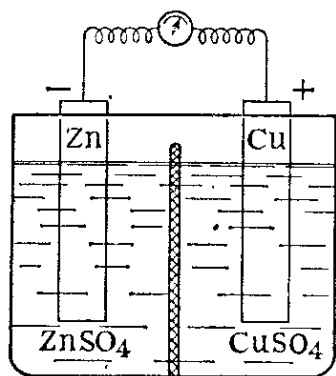
Будь-яка електрохімічна система складається з 3-х частин: електроліту; електродів і зовнішнього ланцюгу – провідників, які з'єднують електроди. Такі системи називають електрохімічними елементами. Схематично електрохімічні елементи записують за такими правилами:

- усі фази, що складають елемент, записують поспіль в один ряд і відмічають поверхні розділу між ними
- метал від розчину електроліту відокремлюють однієї вертикальною лінією, а межу поділу між розчинами – двома лініями;
- негативний електрод розташовують ліворуч, позитивний – праворуч;
- якщо електрод містить декілька різних речовин, їх записують, відокремлюючи одну від іншої комами.

Так, елемент *Даніеля-Якобі* складається з 2-х металів – міді і цинку, занурених у розчини власних солей. Електроліти розділені мембраною, яка не дозволяє електролітам перемішуватися. Схематично елемент записують так:



де a_1 і a_2 – активності розчинів ZnSO_4 і CuSO_4 відповідно.



Цинк, як більш активний метал, придбає більш негативний заряд, ніж мідь. Якщо метали з'єднати дротом, то електрони будуть переходити від цинку до міді. Цинк почне розчинятися і переходити в розчин у вигляді іонів, а на мідному електроді розряджаються іони Cu^{+2} (рис.11.1). Тобто системі перебігає процес, що складається з двох електродних реакцій:

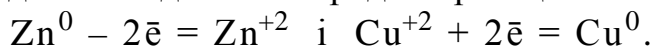


Рисунок 11.1 – Схема елемента Даніеля-Якобі

Різницю електродних потенціалів в електрохімічних елементах називають *електрорушійною силою* (ЕРС):

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- \quad (11.1)$$

ЕРС елемента Даніеля-Якобі визначають за таким рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Zn}^{+2}}}, \quad (11.2)$$

де E^0 – стандартна ЕРС елемента, який працює за температури 298 К при активності іонів Zn^{+2} і Cu^{+2} рівних 1 моль/л.

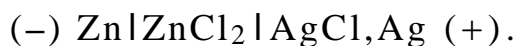
Робота електрохімічних систем здійснюється за рахунок зменшення їх вільної енергії, яке за ізобарних умов розраховують за формулою:

$$\Delta G = n \cdot F \cdot E, \quad (11.3)$$

де ΔG – зміна вільної енергії Гіббса Дж/моль; n – число електронів, що приймають участь в електрохімічному акті (в елементі Даніеля-Якобі $n = 2$); F – число Фарадея, 96450 Кл/г-екв; E – електрорушійна сила елемента, В.

11.2 Класифікація електрохімічних елементів

Електрохімічні елементи умовно розділяють на хімічні і концентраційні. Хімічні елементи в свою чергу поділяються на прості і складні. До **простих хімічних елементів** відносять системи, в яких реакції на електродах перебігають внаслідок розходження в природі і властивостях електродів, занурених в один і той же розчин. Потенціал першого з електродів залежить від катіонів електроліту, потенціал другого – від аніонів того ж електроліту. Так, до простих хімічних елементів відноситься система, що складається з цинкового електроду I-го роду та хлорсрібного електроду, занурених у розчин цинк хлориду:



До **складних хімічних елементів** відносять системи, в яких різні за природою електроди занурені в різні за складом електроліти. Прикладом таких систем є елемент Даніеля-Якобі.

Розрізняють також два типи концентраційних елементів – з переносом та без переносу іонів. **Концентраційний елемент з переносом іонів** являє собою ланцюг з двох однакових електродів, занурених у розчини одного й того ж електроліту різної концентрації. Схема концентраційного елемента з мідними електродами I-го роду має такий вигляд:



де a_1 і a_2 – активності іонів Cu^{+2} в обох розчинах, при чому $a_1 < a_2$.

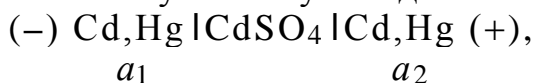
Під час роботи такого елемента негативний мідний електрод почне розчинятися. Іони Купруму будуть поступати в більш розбавлений розчин, одночасно в більш концентрованому розчині іони Cu^{+2} будуть розряджатися на поверхні позитивного мідного електроду. Поступово концентрації розчинів купрум(II) сульфату будуть вирівнюватися. Тобто, якщо електроди з'єднати дротом у ланцюгу потече електричний струм, який буде напрямлений від лівого електроду до правого, а через мембрану в зворотному напрямку будуть рухатися, тобто переноситися з одного розчину в інший, сульфат-іони. Після вирівнювання концентрацій в обох розчинах робота елемента припиниться.

Джерелом виникнення ЕРС у таких елементах є різниця концентрацій розчинів, і за стандартних умов її значення розраховують за рівнянням:

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_2}{a_1}. \quad (11.4)$$

Концентраційні елементи без переносу іонів складаються з двох електродів (твердих сплавів або амальгам), однакових за своєю природою, але з різним вмістом активної речовини. Обидва електроди занурені в один і той же розчин, що містить іони цієї активної речовини.

Прикладом такого елемента може бути кадмієвий амальгамний елемент:



де a_1 і a_2 – активності кадмію в амальгамах системи ($a_1 > a_2$).

Під час роботи такого елемента відбувається перенос кадмію від більш концентрованої амальгами до менш концентрованої.

11.3 Хімічні джерела електричної енергії

Хімічні джерела електричної енергії застосовують в сучасній техніці, як автономні джерела електричного струму. Усі вони поділяються на три групи.

Джерела одноразового користування – елементи.

Найбільш поширеними з них є манган-цинкові «сухі елементи»:



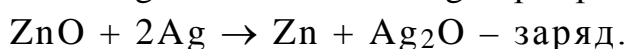
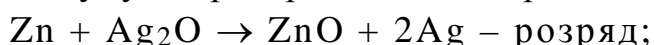
Негативний електрод – цинк, позитивний – графіт, запресований в порошкоподібний MnO_2 . Електроліт – амоній хлорид, загущений крохмалем. ЕРС елемента сягає 1,5 В. Елементи відрізняються достатньо високою ємністю – кількістю електрики, що віддається при їх розряді до кінцевої робочої напруги.

Джерела багаторазового користування – акумулятори.

Акумулятори – джерела електричної енергії, які після застосування (розряду) можна повернути у вихідний стан дією зовнішнього джерела енергії. Струм при цьому подається в напрямку, протилежному струму розряду. Найбільш сучасними на цей час є лужні акумулятори. В срібно-цинковому акумуляторі негативний електрод – цинк, позитивний – срібна пластина, покрита оксидом, електроліт – КОН:



В акумуляторі перебігають такі реакції:



Срібно-цинкові акумулятори відрізняються високою питомою енергією і довгим строком служби, який складає десятки тисяч циклів розряд-заряд.

Джерела безперервної дії – паливні елементи.

Паливні елементи генерують електричну енергію за рахунок окиснення киснем дешевих компонентів (природного газу або водню), які безперервно подаються в ці пристрої. У воднево-кисневому елементі електроди виготовляють з нікелю, активованого платиною. Електролітом є NaOH.

На водневому електроді відбувається реакція: $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- - 4e = 4\text{H}_2\text{O}$.

На кисневому електроді відбувається реакція: $\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$.

Сумарна реакція: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$.

Воднево-кисневі електрохімічні генератори успішно працюють на космічних станціях, де крім електричної енергії вони виробляють ще й воду.

Лекція № 12. Основні положення формальної кінетики

План лекції

1. Швидкість хімічних реакцій. Закон дії мас.
2. Кінетична класифікація хімічних реакцій.
3. Кінетичні рівняння хімічних реакцій I-го і II-го порядків.
4. Методи визначення порядку реакції.

Рекомендована література: [1] С.68-71, [2] С.14-21, [3] С.456-465, [4] С.61-67, [5] С.37-45.

12.1 Швидкість хімічних реакцій

Швидкість хімічної реакції визначається за зміною концентрації реагентів або продуктів реакції за одиницю часу.

$$V = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (12.1)$$

Швидкість хімічної реакції залежить від: концентрації реагуючих речовин; умов перебігу реакції (температури, тиску); природи реагентів (їх хімічної будови, агрегатного стану, структури поверхні тощо); наявності каталізаторів або інгібіторів.

Речовини можуть взаємодіяти між собою тільки в разі, коли їх часточки (атоми, молекули або іони) достатньо зблизяться в якійсь точці простору. Тому швидкість хімічних реакцій пропорційна числу зіткнень, яких зазнають часточки реагуючих речовин, тобто пропорційно їх концентрації. Залежність швидкості хімічних реакцій від концентрації реагуючих речовин підлягає **закону дії мас**: «Швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, зведених у ступені, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам».

Так, для абстрактної реакції:



швидкість хімічної реакції розраховують за рівнянням:

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (12.3)$$

де C_A і C_B – концентрації вихідних речовин; k – константа швидкості реакції.

Константа швидкості хімічної реакції – це фізична величина, яка дорівнює швидкості реакції, за умови, що концентрації всіх реагентів дорівнюють 1 моль/л. Константа швидкості реакції – основна кінетична характеристика реакцій, оскільки вона не залежить від концентрації реагентів.

Швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає з підвищенням температури. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури встановив голландський вчений Вант-Гофф: "При підвищенні температури на кожні 10 градусів швидкість реакцій зростає в 2...4 рази". **Правило Вант-Гоффа** носить виключно емпіричний характер і виконується в інтервалі температур 0...100 °С.

Теоретичну залежність швидкості хімічних реакцій від температури виражає *рівняння Арреніуса*:

$$k = B \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (12.4)$$

де k – константа швидкості реакції; B – коефіцієнт пропорційності; E_a – енергія активації, Дж; R – універсальна газова стала, 8,31 Дж/моль·К; T – температура, К.

Енергія активації – це мінімальна енергія, яку необхідно надати молекулам, щоб зробити їх активними, тобто здатними вступати в хімічну реакцію. Чим менша енергія активації, тим більше швидкість хімічної реакції.

12.2 Кінетична класифікація хімічних реакцій

У хімічних реакціях можуть брати участь іони, радикали або молекули. Відповідно до цього за механізмом перебігу розрізняють іонні, радикальні та молекулярні реакції. Молекулярні реакції залежно від кількості молекул, що приймають участь в елементарному акті хімічної взаємодії, поділяються на:

- мономолекулярні, наприклад $\text{J}_2 \rightarrow 2\text{J}^\bullet$;
- бімолекулярні, наприклад $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$;
- тримолекулярні $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$.

Чотиримолекулярні реакції практично не зустрічаються, бо ймовірність одночасного зіткнення в певній точці простору 4-х і більше молекул реагентів маловірогідна. Якщо в хімічній взаємодії приймають участь більше, ніж три часточки, то це складні реакції, які перебігають в декілька стадій.

Сума показників ступенів при концентраціях у кінетичному рівнянні реакції визначає **порядок реакції**. Прості реакції можуть бути I-го, II-го та III-го порядків, у складних реакцій порядок може бути величиною дробовою. Для простих реакцій порядок реакції і молекулярність часто чисельно співпадають. Але треба мати на увазі, що молекулярність характеризує механізм перебігу хімічної реакції, а порядок відображує кінетичну залежність швидкості реакції від концентрації.

Існує ще одна кінетична характеристика хімічних реакцій: **період піврозпаду** – час, за який реагує половина вихідної кількості реагенту.

12.3 Кінетичні рівняння хімічних реакцій I-го і II-го порядків

Для хімічних реакцій I-го порядку кінетичне рівняння має вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C}, \quad (12.5)$$

де k – константа швидкості реакції; C_0 – вихідна концентрація речовини; C – її концентрація на момент часу τ .

Для реакцій I-го порядку період піврозпаду не залежить від вихідної концентрації реагуючої речовини:

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2 = \frac{0,693}{k}, \quad (12.6)$$

Для хімічних реакцій II-го порядку кінетичне рівняння має вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}, \quad (12.7)$$

Для реакцій II-го порядку період піврозпаду визначають за формулою:

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{k \cdot C_0}. \quad (12.8)$$

12.4 Методи визначення порядку хімічних реакцій

Метод надлишку. Для визначення загального порядку реакції спочатку встановлюють порядок реакції за кожним з реагентів. Для визначення порядку реакції за окремим реагентом концентрації інших реагентів повинні бути настільки великими, щоб їх зміною з часом можна було знехтувати. Так, для реакції (12.2) порядок реакції n дорівнює сумі $a + b$. Якщо речовину A беруть у великому надлишку, швидкість хімічної реакції буде залежати тільки від концентрації речовини B :

$$V = k \cdot C_B^b. \quad (12.9)$$

Якщо в надлишку взяти речовину B , то закон дії мас матиме такий вигляд:

$$V = k \cdot C_A^a. \quad (12.10)$$

Користуючись наведеним нижче методом підстановки знаходять коефіцієнти a і b , і сумуючи одержані значення визначають загальний порядок реакції.

Метод підстановки. Суть методу полягає в тому, що через певні проміжки часу визначають концентрацію реагенту або продукту реакції. Визначені концентрації послідовно підставляють в кінетичні рівняння для реакцій I-го, II-го або III-го порядку. Рівняння, за яким одержали сталі значення константи швидкості, описує кінетику досліджуваної реакції. Якщо рівняння не призвели до одержання сталих значень константи швидкості, то досліджувана реакція є складною, і її порядок встановлюють за методом Вант-Гоффа.

Метод Вант-Гоффа дозволяє визначати як цілі, так і дробові значення порядків. Для визначення порядку реакції за методом Вант-Гоффа необхідно знати швидкість реакції за двох концентрацій реагенту.

Розглянемо хімічну реакцію, для якої закон дії мас має такий вигляд:

$$V = k \cdot C^n,$$

де n – порядок реакції.

Порядок реакції для такої реакції визначають за формулою:

$$n = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg C_1 - \lg C_2}, \quad (12.11)$$

де V_1 і V_2 – швидкість реакції за концентрацій реагенту C_1 і C_2 відповідно.

Лекція № 13. Складні хімічні реакції

План лекції

1. Паралельні і послідовні хімічні реакції.
2. Ланцюгові хімічні реакції.
3. Фотохімічні реакції. Основні закони фотохімії.

Рекомендована література: [1] С.71-74, [3] С.465-485, [4] С.70-71.

13.1 Паралельні і послідовні хімічні реакції

Складними називають хімічні реакції, перебіг яких не можна описати одним стехіометричним рівнянням. Більшість хімічних реакцій – це багатостадійні процеси. Теорія кінетики складних реакцій ґрунтується на принципі незалежності перебігу окремих стадій реакції, тобто кожна стадія має таку ж швидкість, з якою вона перебігала би за відсутності інших стадій.

Паралельними називають реакції, що одночасно перебігають за декількома напрямками з утворенням різних продуктів реакції. Розглянемо найпростіший тип паралельної реакції – розклад речовини A . Реакція складається з двох простих реакцій I-го порядку:

$A \xrightarrow{k_1} B$ – реакція перетворення речовини A в речовину B з константою швидкості k_1

$A \xrightarrow{k_2} D$ – реакція перетворення речовини A в речовину D з константою швидкості k_2

Швидкості обох паралельних реакцій визначається за рівняннями:

$$V_1 = k_1 \cdot C_A \quad \text{і} \quad V_2 = k_2 \cdot C_A.$$

Загальна швидкість паралельної реакції визначається загальною кількістю речовини A , що прореагувала, отже дорівнює сумі швидкостей двох реакцій:

$$\bar{V} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) \cdot C_A. \quad (13.1)$$

Більш швидку реакцію називають головною, а повільнішу – побічною. Якщо швидкості реакцій приблизно однакові, то головною реакцією вважають ту, що призводить до утворення необхідного нам продукту. Відношення кількості одержаних продуктів дорівнює відношенню констант швидкості реакцій, тобто:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B}{C_D}. \quad (13.2)$$

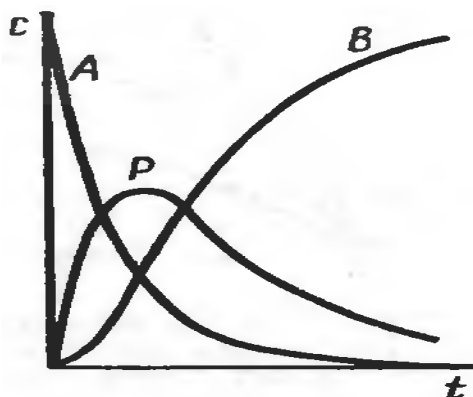
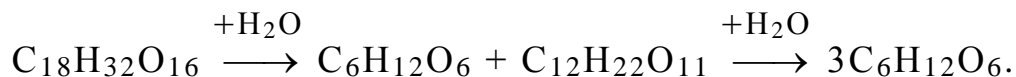
Послідовними називають реакції, що складаються з декілька стадій, які йдуть одна за одною, тобто з утворенням проміжних продуктів.

Розглянемо найпростіший тип послідовної реакції, що складається з двох простих реакцій I-го порядку:



Загальна швидкість послідовних реакцій визначається швидкістю найбільш повільної стадії. До послідовних реакцій відносять процеси дисоціації основ та слабких кислот, реакції омилення жирів, гідролізу солей і т.д.

Гідроліз вуглеводів-олігосахаридів також є послідовною реакцією:

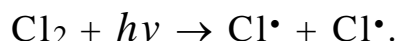


На рис. 13.1 наведено характер зміни концентрацій реагенту – *A*, проміжного продукту – *P* і продукту реакції – *B* під час перебігу послідовної реакції (13.3).

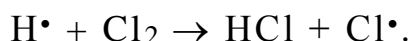
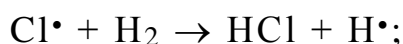
Рисунок 13.1 – Зміна концентрації реагентів і продуктів реакції під час перебігу послідовної реакції

13.2 Ланцюгові хімічні реакції

Ланцюговими називають реакції, що перебігають за участю активних часточок – радикалів, і складаються з великої кількості стадій, які безперервно повторюються. Прикладом ланцюгової реакції є процес синтезу HCl з простих речовин. Під час освітлення суміші водню і хлору квант світлової енергії перетворює молекулу Cl_2 на два радикали – активні атоми, які мають неспарені електрони. Ця реакція є процесом зародження ланцюгу:



Радикал Хлору взаємодіє з молекулою водню, утворюючи молекулу HCl і радикал Гідрогену. Останній, у свою чергу, взаємодіє з молекулою Cl_2 , при цьому в реакційному середовищі знову з'являється радикал Хлору:



Радикал Хлору, що утворився, реагує з молекулою H_2 і процес повторюється. В результаті спостерігається безперервний ланцюг однакових перетворень, який може сягати мільйони реакцій.

Одночасно в середовищі можуть перебігати процеси обриву ланцюгу, наприклад: $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightleftharpoons \text{Cl}_2$ або $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightleftharpoons \text{H}_2$ або $\text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightleftharpoons \text{HCl}$.

Якщо на стадії зародження ланцюгу утворюється більше, ніж одна активна часточка, то така ланцюгова реакція називається розгалуженою. Швидкість розгалужених реакцій зростає подібно лавині, і за достатньо великої кількості реагентів їх перебіг завершується вибухом.

13.3 Фотохімічні реакції

Фотохімічними називаються реакції, що перебігають під дією світлової енергії. Фотохімічні реакції поширені в природі, достатньо згадати фотосинтез, який відбувається в зелених рослинах. Фотохімічні реакції широко застосовуються в техніці, наприклад у фотографії, в фотометричних методах аналізу тощо.

Швидкість фотохімічних реакцій на відміну від звичайних термічних реакцій не залежить від температури. Енергія активація, яка необхідна для перебігу таких реакцій, надається під час поглинання молекулами квантів світла, тобто їх швидкість залежить від інтенсивності поглинутого реагентами світла.

Механізм фотохімічних реакцій складається з декількох стадій, одна з яких перебігає за участю світлових або ультрафіолетових променів. Під час перебігу фотохімічних реакцій можна спостерігати такі явища:

- збудження атомів $E + h\nu \rightarrow E^*$;
- дисоціація молекул на радикали $E_2 + h\nu \rightarrow 2E^*$;
- іонізація атомів або молекул $E + h\nu \rightarrow E^+ + e^-$.

Іноді енергія збуджених атомів, молекул або радикалів розсіюється у вигляді світлової енергії: часточки при цьому миттєво дезактивуються і повертаються в первісний стан. Таке випромінювання світла називається **флуоресценцією**. Флуоресценцію можна спостерігати під час окиснення фосфору. Деякі органічні сполуки під час освітлення їх ультрафіолетовими променями починають світитися характерним для них світлом. На цьому явищі ґрунтується люмінесцентний метод аналізу харчових продуктів.

Перебіг фотохімічних реакцій підлягає законам фотохімії.

Закон Гротгуса – “Активним, тобто здатним викликати фотохімічну реакцію, може бути тільки те випромінювання, яке поглинається реагуючими речовинами”.

Закон Бугера-Ламберта-Бера – “Здатність реакційної суміші поглинати світлову енергію прямо пропорційна кількості молекул, що поглинають світло, і товщині шару цієї суміші”. Здатність середовища поглинати сонячні промені характеризується оптичною густиною D .

Оптична густина розчинів визначається як логарифм інтенсивності поглинутого ними світла – I :

$$D = \lg I = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (13.4)$$

де l – товщина шару розчину; ε – молярний коефіцієнт поглинання речовинами світла за даної довжини хвилі; C – концентрація розчину, моль/л.

На вимірюванні значень оптичної густини розчинів ґрунтується фотокolorиметричний метод аналізу.

Закон Вант-Гоффа-Ейнштейна – “Швидкість фотохімічних реакцій прямо пропорційна інтенсивності поглинутого реагентами світла”. Швидкість фотохімічних реакцій визначатися за формулою:

$$V = \gamma \cdot \frac{\varepsilon \cdot I}{h\nu}, \quad (13.5)$$

де ε – молярний коефіцієнт поглинання, величина, що характеризує здатність речовин поглинати світлову енергію; $h\nu$ – енергія одного кванта світла; I – інтенсивність поглинутого реагентами світла; γ – квантовий вихід (відношення числа молекул, що вступили в реакцію, до числа поглинутих квантів світла).

Лекція № 14. Каталіз

План лекції

1. Загальні властивості каталізаторів.
2. Гомогенний каталіз. Енергетична діаграма каталітичних реакцій.
3. Гетерогенний каталіз. Кінетика гетерогенних каталітичних реакцій.
4. Ферментативний каталіз. Загальна характеристика ензимів.

Рекомендована література: [2] С.21-22, [3] С.485-495, [4] С.67-70.

14.1 Загальні властивості каталізаторів

Каталізатори – це речовини, які змінюють швидкість хімічних реакцій, а їх склад і кількість до кінця реакцій залишаються без змін. Механізм дії каталізаторів полягає в зменшенні енергії активації хімічних реакцій.

Каталізатори мають ряд загальних властивостей:

- каталізатори не впливають на загальну стехіометрію реакцій, в яких приймають участь, вони витрачаються на одній стадії і регенеруються на іншій;
- каталізатори характеризуються селективністю, тобто для кожної реакції бажано застосовувати свій конкретний каталізатор;
- існують каталізатори загальної дії, які прискорюють велику кількість хімічних реакцій, насамперед – це платина, нікель, іони гідрогену;
- кількість каталізатору повинна бути мінімальною, оскільки кожна його молекула змушує вступати в реакцію тисячі молекул реагентів за секунду;
- каталітичний процес перебігає тільки на активних центрах каталізатору;
- каталізатор не впливає на стан рівноваги в системі, він тільки скорочує час її досягнення.

Речовини, які знижують активність каталізаторів чи зовсім зупиняють їх дію, називають **каталітичними отрутами**. Каталітичні отрути діють специфічно. Типовими отрутами для каталізаторів є миш'як, фосфор, свинець, галогени.

Поряд з речовинами, що прискорюють реакції, існують також речовини, які їх уповільнюють. Такі речовини називають **інгібіторами**. Інгібітори реагують з активними часточками, утворюючи малоактивні сполуки, не здатні вступати в хімічну взаємодію. До інгібіторів відносять антиоксиданти, такі як лимонна та аскорбінова кислоти, які перешкоджають згіркненню жирів.

14.2 Гомогенний каталіз

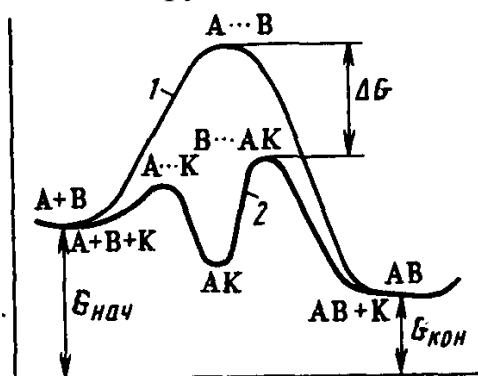
Каталізом називається зміна швидкості хімічних реакцій під дією каталізаторів. Якщо каталізатор і реагенти знаходяться в одній фазі, то такий каталіз називають **гомогенним**. Розглянемо найпростішу реакцію:



За теорією активного комплексу каталізатор утворює з одним з реагентів нестійку проміжну сполуку – AK (активний комплекс), яка надалі взаємодіє з іншим реагентом – B , а каталізатор – K при цьому регенерується:



На рис. 14.1 наведено енергетичну схему реакції (14.1) у присутності каталізатору. На схемі видно, що реакція за відсутності каталізатору перебігає з



дуже малою швидкістю внаслідок високої енергії активації. За наявності каталізатора ця реакція перебігає в дві стадії, але енергетичні бар'єри, на кожній з цих стадій значно менші, ніж для некаталітичного процесу, тому реакція перебігає з значно більшою швидкістю.

Рисунок 14.1 – Енергетична схема звичайної – 1 і каталітичної – 2 реакцій

14.3 Гетерогенний каталіз

У *гетерогенному каталізі* каталізатор утворює окрему фазу: тобто каталізатор перебуває в твердому стані, а реагенти є рідинами або газами. Хімічна реакція при цьому перебігає на поверхні каталізатора. Сучасні каталізатори мають дуже розвинену поверхню, тому їх звичайно виробляють у вигляді порошків, гранул з шорсткою поверхнею або поруватих тіл.

Гетерогенний каталіз – основний вид каталізу в хімічній, харчовій та інших галузях промисловості.

Кінетика гетерогенно-каталітичних реакцій дуже складна. Гетерогенний каталіз – це багатостадійний процес, основними стадіями якого є:

- дифузія реагентів до поверхні каталізатору;
- адсорбція (накопичення) реагентів на активних центрах каталізатора;
- хімічна взаємодія адсорбованих молекул реагентів;
- десорбція продуктів реакції з поверхні каталізатора;
- дифузія молекул продуктів реакції в глибину фази.

Перебіг усіх стадій в гетерогенному процесі здійснюється послідовно. Загальна швидкість процесу визначається найбільш повільною стадією.

Розглянемо кінетику реакції, коли такою стадією є процес дифузії реагентів до поверхні каталізатору. Процес дифузії необоротний: речовина переноситься з частини системи, де її концентрація більша, в частину, де її концентрація менша. Якщо в об'ємі реактора концентрація реагенту дорівнює C_0 , а біля поверхні каталізатору C_n , то перепад концентрації $C_0 - C_n$ реалізується в поверхневому шарі товщиною δ , який називають дифузійним шаром. Швидкість процесу дифузії до поверхні каталізатору – \mathcal{G} , тобто кількість реагенту, що підводиться до поверхні каталізатора площиною S за одиницю часу, згідно закону Фіка, можна визначити таким рівнянням:

$$\mathcal{G} = D \cdot S \cdot \frac{C_0 - C_n}{\delta}, \quad (14.4)$$

де D – коефіцієнт дифузії, величина якого визначається природою речовин і характеризує їх здатність до дифузії в даному середовищі.

З рівняння (14.4) видно, що каталітичні процеси, в яких найповільнішою стадією є дифузії, перебігають за I-м порядком. Швидкість таких реакцій залежить від товщини дифузного шару, який під час перемішування середовища зменшується, а швидкість процесу при цьому суттєво зростає.

Існує декілька теорій гетерогенного каталізу: теорія активних ансамблів, проміжних поверхневих сполук, мультиплетна теорія і т.д. Сучасні теорії гетерогенного каталізу ґрунтуються на квантово-хімічних розрахунках структури поверхневих комплексів. Все це ускладнює практичне застосування вищевказаних теорій під час розробки нових типів каталізаторів.

14.4 Ферментативний каталіз

Якщо каталізатор перебуває в дуже подрібненому стані з розмірами часточок – $10^2 \dots 10^4$ нм, то ми маємо справу з мікрогетерогенним каталізом. Якщо при цьому каталітичний процес перебігає в живому організмі або за допомогою живих організмів, то його називають **ферментативним**. До такого типу каталізу відносять біологічні процеси, що перебігають в клітинах організмів з величезною швидкістю. Усі вони зумовлені дією специфічних каталізаторів-ферментів або, як їх іноді називають, **ензимів**. В організмі людини одночасно перебігає понад 100000 складних хімічних процесів, які поділяються на елементарні стадії, практично всі вони контролюються ферментами. **Ферменти** – речовини білкової природи, молекули яких мають відносно великі розміри і дуже складну будову. В молекулах ферментів каталітичні функції виконують активні центри – низка функціональних груп білку, розташованих на поверхні ферменту. Під час реакції вони орієнтують молекули реагентів у певне положення, тобто активний центр ферменту подібний до матриці, в яку може увійти тільки молекула певної будови. Цим пояснюється дуже висока специфічність дії та селективність ферментів. Так, реакції гідролізу вуглеводів прискорюються ферментами – гідролазами, але для кожного з вуглеводів існує свій особливий фермент: для крохмалю – амілаза, для сахарози – сахараза, для мальтози – мальтаза. Для розщеплення білків існує окрема група ферментів – протеазів, а для їх синтезу інша група – лігази і т.д.

Фермент і реагент утворюють комплекс з високою реакційною здатністю: він миттєво розкладається з утворенням продуктів реакції і регенерацією ферменту. Так, одна молекула ферменту каталази, що контролює процес розкладання молекул H_2O_2 в клітинах тварин, за 1 хв. розщеплює ~ 3 млн. молекул H_2O_2 . Максимальну швидкість ферментативні процеси мають за температури $\sim 37 \dots 40$ $^{\circ}C$. За температур більше 40 $^{\circ}C$, а також у розчинах кислот, лугів і спиртів ферменти руйнуються, а їх структура денатурується.

Ферментативний каталіз відіграє значну роль в процесах переробки продовольчої сировини. Найбільше застосування знайшли ферменти, що виробляються мікроорганізмами. Ці ферменти зберігають свою активність, будучи видаленими з дріжджів, плісняв або бактерій. Ферментативному каталізу дуже легко піддаються процеси бродіння, які застосовують в технологіях хлібопечення, виробництві квасу, пива, спирту тощо.

Лекція № 15. Поверхнево-активні речовини

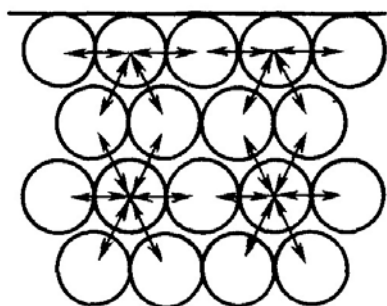
План лекції

1. Поверхневий натяг. Методи вимірювання поверхневого натягу.
2. Поверхнево-активні речовини (ПАР). Ізотерма поверхневого натягу.
3. Адсорбція молекул ПАР на поверхні рідин. Рівняння адсорбції Гіббса.

Рекомендована література: [1] С.85-88, [2] С.110-114, [3] С.348-358, [4] С. 52-55, 105-110, [5] С.48-55.

15.1 Поверхневий натяг

Поверхневий шар рідин за своїми властивостями суттєво відрізняється від її внутрішніх шарів. Кожна молекула, що знаходиться в об'ємі рідини, притягує до себе навколишні молекули й одночасно з такою ж силою притягується молекулами, що оточують її. Рівнодіюча сил міжмолекулярної взаємодії при цьому дорівнює нулю. В іншому стані перебувають молекули, що знаходяться в поверхневому шарі рідини. На них діють сили притягання тільки від молекул

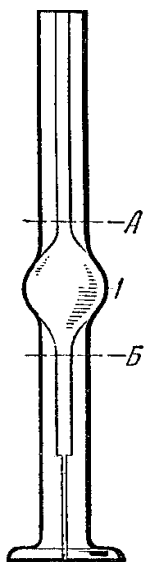


нижньої півсфери. Дією молекул газу, що знаходяться над поверхнею рідини, можна знехтувати. У цьому разі рівнодіюча міжмолекулярних сил направлена від поверхні в об'єм рідини. Тобто молекули, що розташовані в поверхневому шарі, перебувають під дією сили, яка намагається втягнути їх усередину рідини (рис. 15.1).

Рисунок 15.1 – Схема міжмолекулярних сил взаємодії на поверхні та в об'ємі рідини

Сила, що діє на одиницю довжини будь-якої межі поділу, називається **поверхневим натягом** або питомою поверхневою енергією – σ .

Вимірюється поверхневий натяг у $[\text{Дж}/\text{м}^2]$ або $[\text{Н}/\text{м}]$. Так, поверхневий натяг води за температури 298 К дорівнює $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$. При підвищенні температури поверхневий натяг зменшується і за критичної температури, коли зникає різниця між рідиною та її паром, дорівнює нулю.



Для вимірювання поверхневого натягу рідин існує низка методів: метод підняття в капілярі, метод лежачої краплі, метод відриву кільця, метод максимального тиску пухирця і т.д. Один з найпростіший з них – сталагмометричний. Сталагмометр являє собою скляну трубку, на якій нанесено дві позначки – А і Б; середня частина трубки має кулясте розширення (рис. 15.2). Нижній кінець сталагмометра відшліфований у вигляді плоского диску, що дозволяє під час витікання рідини одержувати однакові і правильні за формою краплі. Метод ґрунтується на визначенні маси краплі, що відривається від нижнього кінця капіляру, заповненого рідиною. Чим більша маса краплі рідини, тим більший поверхневий натяг має ця рідина.

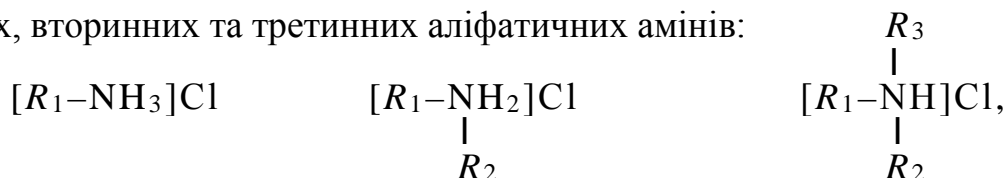
Рисунок 15.2 – Сталагмометр

15.2 Поверхнево-активні речовини

Поверхня розділу фаз у гетерогенних системах має надлишок поверхневої енергії за рахунок неврівноважених міжмолекулярних зв'язків. Це дозволяє адсорбуватися (накопичуватися) на межі поділу фаз поверхнево-активним речовинам (ПАР), поверхневий натяг на межі поділу при цьому знижується. Молекули ПАР мають дифільну будову і складаються з неполярного вуглеводневого радикалу і полярної гідрофільної функціональної групи. Вони поділяються на три групи.

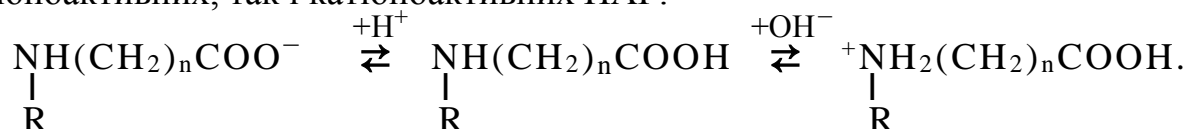
Аніоноактивні ПАР, які дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного аніону. До ПАР цього типу відносяться вищі карбонові кислоти та їх солі (мила) загальної формули $R-COOMe$, алкілсульфати – $R-OSO_2OMe$, де R – аліфатичний вуглеводневий радикал, а Me – лужний метал, та інші.

Катіоноактивні ПАР – сполуки, які дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного катіону. До катіоноактивних ПАР відносять солі первинних, вторинних та третинних аліфатичних амінів:

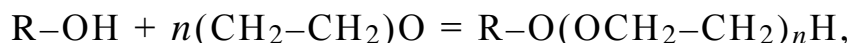


де R_1, R_2, R_3 – вуглеводневі радикали.

Амфолітні ПАР – сполуки, які містять дві функціональні групи, одна з яких носить кислотний, а інша основний характер. До амфолітних ПАР відносять амінокислоти, які містять карбоксильну та амонійну групи. Залежно від pH середовища амінокислоти можуть виявляти властивості як аніоноактивних, так і катіоноактивних ПАР:



Неіоногенні ПАР, які під час розчинення не дисоціюють на іони, а поверхнево-активні властивості виявляє вся молекула ПАР. Молекули таких ПАР одержують шляхом приєднання молекул оксиду етилену – $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$ до спиртів, карбонових кислот, амінів. Наприклад, оксиетиловані аліфатичні спирти утворюються за такої реакції:



де n – число оксиетиленових груп у молекулі ПАР.

Для визначення поверхневого натягу розчинів ПАР користуються емпіричним **рівнянням Шишковського**:

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bC), \quad (15.1)$$

де σ і σ_0 – поверхневий натяг розчину і розчинника відповідно; C – концентрація розчину ПАР; a і b – емпіричні коефіцієнти (значення « a » є

однаковим для всього гомологічного ряду ПАР, а «*b*» має певне значення для кожного члена цього гомологічного ряду).

Графічна залежність поверхневого натягу розчинів ПАР від концентрації приведена на рис. 15.3. Зменшення поверхневого натягу розчину залежно від концентрації в ньому ПАР – $\partial\sigma/\partial C$ є мірою **поверхневої активності ПАР**.

Для визначення поверхневої активності речовини проводять дотичну до кривої " $\sigma-C$ " і розраховують тангенс кута нахилу: $\text{tg}\alpha = \partial\sigma/\partial C$.

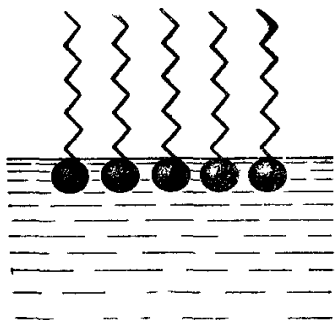


Поверхнева активність ПАР залежить від будови їх молекул. У свій час **Дюкло** і **Траубе** встановили, що в гомологічному ряду органічних кислот і спиртів подовження вуглеводневого радикалу на кожену групу CH_2 призводить до збільшення їх поверхневої активності в 3,0...3,5 рази.

Рисунок 15.3 – Ізотерми поверхневого натягу розчинів кислот: 1 – оцтової; 2 – пропіонової; 3 – масляної; 4 – валер'янової; 5 – капронової

15.3 Адсорбція ПАР на поверхні рідин

Адсорбція – це самочинний процес накопичення речовини на поверхні рідини. Адсорбція ПАР відбувається в поверхневому шарі рідини, який називають адсорбційним. Вивчення будови адсорбційних шарів показало, що



вони складаються з одного ряду молекул, орієнтованих певним чином. У полярних розчинниках, таких як вода, функціональні групи розміщуються на поверхні розчину, а вуглеводневі радикали повернені в бік повітря (рис. 15.4). У неполярних розчинниках орієнтація молекул ПАР протилежна: радикали повернені в бік рідини, а функціональні групи – в бік повітря.

Рисунок 15.4 – Адсорбція молекул ПАР на поверхні полярної рідини

Адсорбція ПАР на поверхні рідин розраховується за термодинамічним **рівнянням Гіббса**:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial\sigma}{\partial C}, \quad (15.2)$$

де Γ – адсорбція, моль/м²; C – концентрація розчину ПАР, моль; R – універсальна газова стала; T – температура, К; $d\sigma/dC$ – поверхнева активність.

Лекція № 16. Адсорбція

План лекції

1. Теорія фізичної адсорбції Ленгмюра.
2. Сорбенти. Класифікація сорбентів.
3. Іонообмінна адсорбція. Іоніти.
4. Хроматографія. Теоретичні основи хроматографії.

Рекомендована література: [1] С.88-93, [2] С.114-117, [3] С.358-374, [4] С.110-118.

16.1 Теорія фізичної адсорбції Ленгмюра

Поверхня твердих тіл має надлишок поверхневої енергії за рахунок неврівноважених зв'язків у поверхневих атомів кристалічних ґраток. Це дозволяє таким речовинам, їх називають **адсорбентами**, накопичувати (адсорбувати) на своїй поверхні інші речовини з навколишнього середовища. На величину адсорбції впливають природа і геометрія поверхні сорбенту. Вимірюють величину адсорбції в [моль/м²] або в [моль/г].

У 1916 році Ленгмюр сформулював **теорію фізичної адсорбції**:

- адсорбція молекул відбувається тільки на активних центрах адсорбенту, як правило, на нерівностях (виступах) поверхні;
- на кожному активному центрі адсорбується тільки одна молекула;
- адсорбція відбувається за рахунок міжмолекулярних сил взаємодії;
- процес адсорбції оборотний (молекули адсорбтиву періодично відриваються від поверхні сорбенту, а їх місце займають інші молекули);
- взаємодія між сусідніми адсорбованими молекулами відсутня.

На основі таких положень Ленгмюр вивів рівняння, яке має такий вигляд:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{kC}{1 + kC}, \quad (16.1)$$

де Γ_{∞} – максимальна адсорбція, відповідає моменту, коли на поверхні сорбенту утворюється мономолекулярний шар адсорбтиву; k – стала Ленгмюра.

Залежність величини адсорбції від концентрації розчину наведено на рис. 6.1.

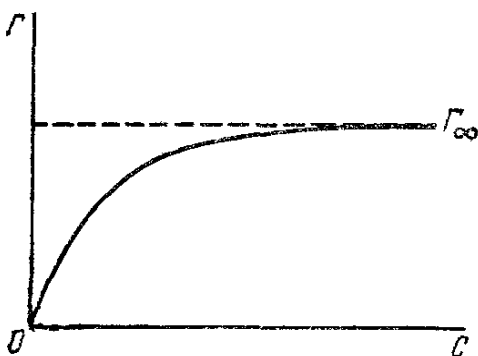


Рисунок 16.1 – Ізотерма адсорбції Ленгмюра

Теорія Ленгмюра не бездоганна: вона не може пояснити процеси адсорбції в капілярних системах; не враховує взаємодію між молекулами адсорбтиву.

Часто нагромадження адсорбтиву на поверхні сорбенту продовжується і після утворення на ній мономолекулярного шару.

У таких випадках ізотерма адсорбції має вигляд, наведений на рис. 16.2 а. Крива починаючи від точки А (точки перегину S-образної ізотерми) круто підіймається вгору. Пояснення такої форми ізотерми адсорбції надали вчені Брунауер, Еммет і Тейлор. Ними була запропонована теорія полімолекулярної

адсорбції, яка дістала назву – «теорія БЕТ». Автори зберегли основні положення теорії Ленгмюра. Додатковим припущенням було їх уявлення, що кожна молекула з I-го ряду адсорбованих молекул може бути центром адсорбції для молекул II-го шару, молекули II-го шару в свою чергу є центрами адсорбції для молекул III-го і так далі. На рис. 16.2 б показана можлива схема адсорбції речовин під час полімолекулярній адсорбції.

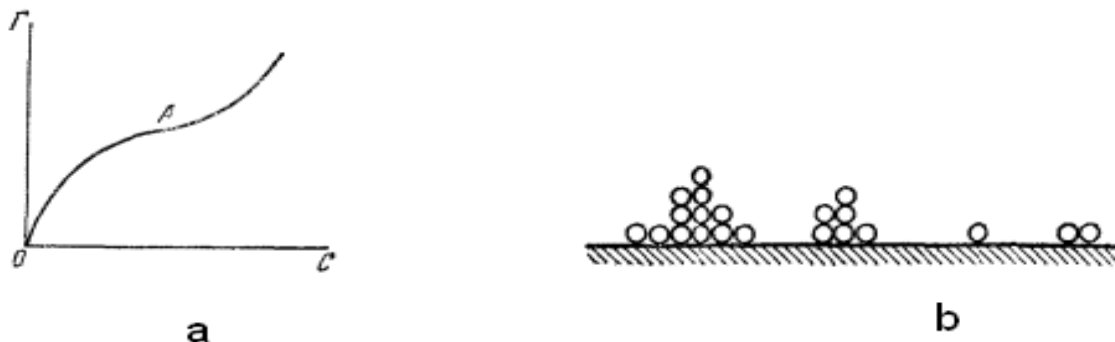


Рисунок 16.2 – Ізотерма адсорбції – а та модель адсорбційного шару – б під час полімолекулярній адсорбції

У випадках, коли сорбент являє собою порошок або пористе тіло, величину адсорбції звичайно визначають за емпіричним **рівнянням Фрейндліха**:

$$G = \beta \cdot C^n, \quad (16.2)$$

де G – адсорбція; C – молярна концентрація адсорбтиву в розчині; β і n – емпіричні коефіцієнти, сталі для кожної пари адсорбтив-сорбент.

Якщо адсорбтив і матеріал сорбенту мають високу хімічну спорідненість, то стає можливою хімічна взаємодія між ними. Таке явище називають **хемосорбцією**. Хемосорбція – процес екзотермічний і необоротний, тому з підвищенням температури він посилюється. Під час хемосорбції на поверхні сорбенту утворюються продукти хімічної реакції між адсорбтивом і сорбентом.

16.2 Сорбенти

Сучасна класифікація поділяє сорбенти на мінеральні, вуглецеві та полімерні. До **мінеральних сорбентів** звичайно відносять алюмосилікати (цеоліти) і силікагель. Останній одержують осадженням полімерної силікатної кислоти з розчинів силікатів. На поверхні силікагелю розташована велика кількість функціональних груп $\equiv \text{Si}-\text{OH}$, завдяки чому він добре адсорбує воду та інші полярні речовини, які здатні утворювати водневі зв'язки.

Найбільш поширеним **вуглецевим сорбентом** є активоване вугілля. Одержують його з кам'яного або деревного вугілля. Під час випалювання вугілля в присутності води вигоряють смолисті речовини; при цьому всередині матеріалу розвивається пористість і збільшується питома поверхня. Активоване вугілля добре адсорбує неполярні органічні речовини.

Серед **полімерних сорбентів** на цей час найбільш поширені іонообмінні смоли – іоніти. **Іоніти** – органічні полімери, що містять активні іоногенні групи. Іоніти мають пористу матричну структуру, до складу якої входять фіксовані іони. Іоніти застосовують в процесах іонообмінної адсорбції для очистки харчових продуктів і води від надлишкових або шкідливих іонів.

16.3 Іонообмінна адсорбція

Процес іонообмінної адсорбції ґрунтується на обміні іонами між поверхнею сорбенту-іоніту та розчином. Іоніти, що обмінюються з розчином катіонами, називаються катіонітами, а іоніти, що обмінюються аніонами – аніонітами. Катіоніти містять функціональні групи $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SH}$, аніоніти $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$ тощо. Іонообмінну адсорбцію проводять в колонках, виготовлених з скляних трубок, заповнених подрібненою іонообмінною смолою. Перед початком аналізу іоніт активують: катіоніт переводять в *H*-форму, аніоніт – в *OH*-форму. Для цього через колонку пропускають розчин кислоти або луґу. Під час аналізу або очистки досліджуваного розчину його пропускають через колонку з швидкістю 3-4 краплі за секунду. При цьому з розчину вилучають необхідні або зайві іони. Після перебігу іонообмінних реакцій склад розчину визначають традиційними аналітичними методами.

16.4 Хроматографія

Хроматографія – фізико-хімічний метод розділення речовин, який базується на розподілі компонентів між двома фазами – нерухомою та рухомою. Нерухомою фазою служить твердий сорбент чи плівка рідини на його поверхні. Рухома фаза – це рідина чи інертний газ, які протікають через сорбент.

Сорбенти поглинають речовини послідовно і виборче. Тобто різні речовини знаходяться на поверхні сорбенту неоднаковий час. Якщо суміш газів пропускати вздовж поруватого шару сорбенту, то спочатку з колонки будуть виходити компоненти, які не адсорбуються на сорбенті, потім ті, що адсорбуються погано і нарешті ті, що добре адсорбуються на цьому сорбенті. Чим довший шар сорбенту, тим краще відбувається розділення компонентів. На рис. 16.3 наведено схему хроматографу і одержану на ньому хроматограму.

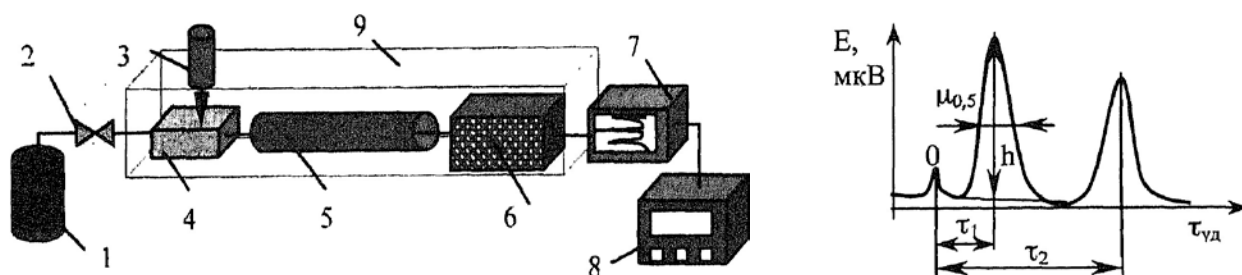


Рисунок 16.3 – Схема газового хроматографу: 1 – балон з газом-носієм; 2 – редуктор; 3 – система вводу проби; 4 – випарник; 5 – хроматографічна колонка, заповнена сорбентом; 6 – детектор; 7 – система реєстрації; 8 – інтегратор; 9 – термостат

Показники детектора реєструються у вигляді **хроматограм** – графічних залежностей сигналу детектору від часу. Кожний пік на хроматограмі відповідає компоненту проби і відображує зміну з часом концентрації цього компоненту в газі-носії. Площа поверхні піків характеризує відносний вміст компонентів у пробі.

Хроматографічний метод дозволяє розділяти багатокомпонентні суміші, в тому числі харчові продукти, визначати їх кількісний та якісний склад.

Лекція № 17. Поверхневі явища

План лекції

1. Адгезія і когезія. Розтікання.
2. Змочування. Крайовий кут змочування.
3. Флотація. Масляна і пінна флотація.
4. Адсорбція в поруватих тілах. Капілярна конденсація.

Рекомендована література: [1] С.93-96, [2] С.117-118, [3] С.358-361, [4] С.113-16.

17.1 Адгезія і когезія

У гетерогенних системах розрізняють міжмолекулярну взаємодію, що відбувається в межах однієї фази і взаємодію між окремими фазами. Взаємодія часточок в межах однієї фази називають *когезією* або зчепленням. Найбільша когезія має місце в твердих тілах, найменша – в газах. Кількісно когезія визначається енергією, що витрачається на розрив тіла по площині рівній 1 м^2 . Через те, що при розриві твердого тіла утворюються дві нові поверхні, площа яких складає дві одиниці, величина когезії дорівнює подвоєному значенню поверхневого натягу на межі тверде тіло-газ: $W_k = 2\sigma$.

Міжмолекулярна взаємодія між поверхнями тіл, що приведені в контакт називається *адгезією* або прилипанням. Адгезія буває трьох типів: між твердими поверхнями (*T-T*); між твердою і рідкою поверхнею (*T-P*); між рідкими поверхнями (*P-P*). Адгезія – це самочинний процес. Величина адгезії визначається енергією, що витрачається на подолання сил зчеплення між двома контактуючими поверхнями. Найбільшу адгезію мають фарби, клеї то що.

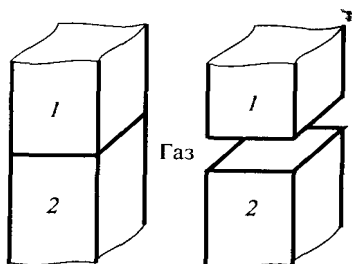


Рисунок 17.1 – До визначення енергії адгезії

Енергію адгезії між двома поверхнями визначають за *рівнянням Дюпре*:

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}, \quad (17.1)$$

де σ_1 – поверхневий натяг на поверхні поділу перша речовина-повітря; σ_2 – поверхневий натяг на поверхні поділу друга речовина-повітря; σ_{12} – поверхневий натяг на поверхні поділу між двома конденсованими фазами.

При контакті двох рідин спостерігається явище *розтікання*, яке характеризується співвідношенням між когезією цих рідин та їх адгезією. Припустимо, що на поверхню води нанесли краплю якоїсь рідини. Якщо сили притягання між молекулами цієї рідини (когезія) більші, ніж сили притягання між молекулами рідини і води (адгезія), то рідина збереже форму краплі і розтікання не буде. Навпаки, якщо когезія рідини менша за її адгезію по відношенню до води, відбудеться розтікання рідини по поверхні води тонким шаром. Критерієм розтікання є різниця між величинами адгезії – W_a і когезії – W_k . Цю величину називають коефіцієнтом розтікання.

$$W_p = W_a - W_k \quad (17.2)$$

На практиці відомо, що рідина, поверхневий натяг якої менший, розтікається по поверхні тієї рідини, поверхневий натяг якої більше. Як правило, неполярна рідина добре розтікаються по поверхні більш полярної.

17.2 Змочування

Змочування – це сукупність явищ, що виникають під час контакту твердого тіла та рідини. Якщо краплину рідини нанести на тверду поверхню, то можна спостерігати такі випадки: краплина розтікається по поверхні тонким шаром; краплина частково розтікається по поверхні, утворюючи з нею певний крайовий кут θ (рис. 17.2 а); краплина залишається на поверхні у вигляді кульки (рис. 17.2 б). Змочування твердого тіла рідиною має місце у випадку, коли краплина рідини розтікається на його поверхні.

Критерієм, за яким визначають здатність поверхні змочуватися рідиною, є косинус крайового кута $\cos\theta$. Якщо $\cos\theta > 0$ – рідина змочує поверхню; якщо $\cos\theta < 0$ – змочування не відбувається. Визначають $\cos\theta$ за рівнянням Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{2,1}}, \quad (17.3)$$

де $\sigma_{2,3}$, $\sigma_{3,1}$, $\sigma_{2,1}$ – поверхневий натяг на межі поділу "тверде тіло-рідина"; "тверде тіло-газ" і "рідина-газ" відповідно (рис. 17.3).

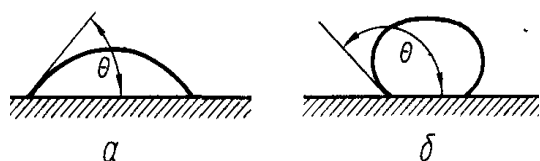


Рисунок 17.2 – Змочування поверхні твердого тіла краплями рідин

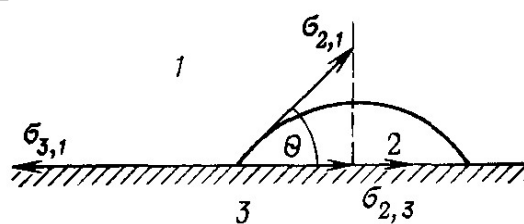


Рисунок 17.3 – Розтікання краплі рідини відповідно закону Юнга

Вода і водні розчини змочують речовини з іонним або полярним ковалентним зв'язками. Поверхню таких речовин називають гідрофільною. Такі речовини як парафін або жири, поверхня яких не змочується водою відносять до гідрофобних. Чим краще розчинник змочує сорбент, тим гірша адсорбція розчинених речовин з цього розчинника. Так, активоване вугілля, яке не змочується водою, є найкращим сорбентом для водних розчинів, у той же час глину – гідрофільну речовину застосовують як сорбент у неполярних рідинах.

17.3 Флотація

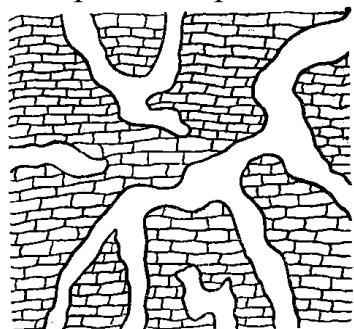
Флотація – метод розділення гідрофільних та гідрофобних порошоків, який ґрунтується на їх вибіркового змочуванні рідинами. Флотація буває двох типів: масляна і пінна. Так, щоб розділити крейду і сажу їх поміщують в склянку з водою, поверх якої налито шар неполярної рідини – масла. Після інтенсивного перемішування гідрофільний порошок (крейда) перейде у воду, а гідрофобний (сажа) – в масло. Якщо порошок недостатньо гідрофобний, його піддають гідрофобізації додаючи в розчин ПАР, які адсорбуються на поверхні часточок. Метод широко застосовується в процесах збагачення руд.

Часто замість масла на поверхні води утворюють шар піни, пропускаючи повітря через водний розчин ПАР. Гідрофобні часточки порошку прилипають до бульбашок повітря і видаляються разом з піною до відстійника.

17.4 Адсорбція в поруватих тілах

Значна кількість сорбентів є пористими тілами. Пористим називають тверде тіло, що містить у своєму скелеті достатню кількість пустот, розміри яких малі порівняно з розмірами тіла. Ці пустоти називають порами незалежно від того, яку форму вони мають. Відносно довгі пори називають капілярами. Пори можуть сполучатися між собою, утворюючи поруватий простір.

Характеристиками поруватих тіл є їх пористість, розміри пор і питома поверхня. Пористість визначають як відношення об'єму пористого простору до



загального об'єму твердого тіла, а питому поверхню – як відношення загальної площини пористого простору до об'єму поруватого тіла. За розмірами пор усі пористі сорбенти розрізняються на: мікропористі (розмір пор до 15 нм) і макропористі (розмір пор більше 15 нм). Найбільш висока адсорбційна здатність характерна для мікропористих сорбентів (рис. 17.4).

Рисунок 17.4 – Схема пористого полімерного сорбенту

Сорбцією називають процес поглинання газів і пари пористими сорбентами. Поняття “пара” і “газ” умовно розмежовують, вважаючи, що пара конденсується під час поглинання сорбентом, тоді як газ не зріджується. Сорбція – це багатостадійний процес, першою стадією якого є фізична адсорбція молекул газу на поверхні пористого простору. Для фізичної адсорбції характерна відносно велика швидкість і оборотність. У пористих сорбентах вона закінчується за декілька хвилин. Одночасно з адсорбцією може перебігати інший процес – абсорбція. **Абсорбція** – поглинання газу скелетом пористого сорбенту з утворенням твердого розчину даного газу. Дифузія газів у твердих тілах відбувається дуже повільно і потребує значного часу для завершення.

Під час сорбції пари спостерігається **капілярна конденсація** – процес переходу пари в рідину за тисків менших ніж тиск насиченої пари, і заповнення пор рідиною. Залежно від природи сорбенту і пари можливі два випадки під час контакту рідини і матеріалу сорбенту: рідина змочує стінки капіляру (увігнутий меніск); рідина не змочує стінки капіляру (випуклий меніск). Капілярна конденсація в пористих сорбентах відбувається у випадках, коли рідина, що конденсується, змочує стінки капілярів, над якими конденсується пара. Спочатку конденсується адсорбційний шар, а потім рідина заповнює всю пору.

Сорбція газів знайшла практичне значення в процесі **рекуперації** – вилучення пари летких розчинників з їх суміші з повітрям або іншими газами. Рекуперацію здійснюють шляхом поглинання пари пористими сорбентами під час капілярної конденсації, і видалення рідини, що утворилася, з сорбентів за підвищених температур. Так здійснюють рекуперацію пари етанолу з газоподібних відходів бродильних чанів.

Лекція № 18. Фізико-хімічні властивості дисперсних систем

План лекції

1. Класифікація дисперсних систем. Ліофобні та ліофільні золі.
2. Методи одержання дисперсних систем.
3. Методи очистки золів. Діаліз, електродіаліз, ультрафільтрація.
4. Молекулярно-кінетичні властивості золів.
5. Оптичні властивості дисперсних систем.

Рекомендована література: [1] С.101-107, [2] С.84-88, 96-103, [3] С.496-505, 525-528, [4] С.121-130, [5] С.57-58.

18.1 Класифікація дисперсних систем

Дисперсні системи – це системи, в яких одна з речовин знаходиться в подрібненому стані, тобто розподілена в гомогенному середовищі у вигляді часточок певного розміру. Сукупність часточок називають **дисперсною фазою**, а середовище, в якому вони розподілені – **дисперсійним середовищем**.

Фаза вважається дисперсною, якщо речовина, що її складає, подрібнена, хоча б в одному напрямку. Якщо вона подрібнена по висоті, то утворюються плівки (тканини, пластини). Якщо речовина подрібнена по висоті і ширині, то утворюються волокна, нитки, капіляри. Нарешті, якщо речовина подрібнена по всім напрямкам, то утворюються порошки, суспензії і т.д.

Дисперсні системи за розмірами часточок поділяються на: грубо-дисперсні ($a > 100$ нм); колоїднодисперсні ($a = 1...100$ нм); молекулярно-дисперсні ($a < 1$ нм), де a – розмір часточок.

Дисперсні системи класифікують також за агрегатним станом. Відповідна класифікація наведена в табл. 18.1, де агрегатний стан речовин позначено літерами: G – газоподібний, P – рідкий і T – твердий.

За інтенсивністю взаємодії між часточками дисперсної фази і молекулами середовища дисперсні системи поділяють на ліофобні і ліофільні. У ліофільних системах молекули середовища інтенсивно взаємодіють з часточками дисперсної фази, утворюючи навколо них сольватні оболонки. До ліофільних систем відносять розчини ПАР, харчових барвників, танідів.

У ліофобних золях міжмолекулярна взаємодія незначна. До таких систем відносять розбавлені розчини малорозчинних солей, оксидів і гідроксидів.

18.2 Методи одержання дисперсних систем

Дисперсні системи одержують двома методами: шляхом подрібнення речовин – **методами диспергування** або шляхом об'єднання молекул та іонів у часточки колоїдного ступеню дисперсності – **методами конденсації**.

Механічне диспергування полягає в розмелюванні речовини, що буде утворювати дисперсну фазу системи. Для цього застосовують млини різних типів. **Електричне диспергування** застосовують для добування ліофобних золів металів. Електроди з металу, золь якого мають добути, занурюють у рідину і подають на них напругу. Виникає "вольтова дуга", в зоні дії якої від електродів відриваються шматочки металу, які розподіляючись в рідкому середовищі утворюють золь. **Ультразвукове диспергування** –

метод руйнування неміцних речовин типу крохмалю, або желатини. Механізм дії ультразвуку полягає в тому, що звукові хвилі створюють в об'ємі речовини порожнини, які по чергово стикаючись і розширюючись призводять до подрібнення матеріалу.

Конденсаційні методи поділяються на фізичні і хімічні. До фізичних відносять методи конденсації пари і заміни розчинника. **Метод конденсації пари** призводить до утворення аерозолів, якщо під час зниження температури тиск пари над рідиною стає вище її насиченого тиску. При цьому в газовій фазі виникає нова фаза – туман. **Методом заміни розчинника** утворюють ліозолі шляхом додання до розчину іншого розчинника, в якому розчинена речовина погано розчиняється. **Метод хімічної конденсації** зводиться до утворення під час перебігу хімічних реакцій малорозчинних речовин, молекули яких злипаються між собою, утворюючи колоїдні часточки.

Таблиця 18.1 – Класифікація дисперсних систем

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Назва системи	Приклади
<i>G</i>	<i>G</i>	Гомогенна	Суміш газів, повітря
<i>G</i>	<i>P</i>	Рідка піна	Мильна або пивна піна
		Газова емульсія	Газовані напої
<i>G</i>	<i>T</i>	Тверда піна	Зефір, пемза, хліб
<i>P</i>	<i>G</i>	Аерозоль	Туман, хмари
<i>P</i>	<i>P</i>	Емульсія	Молоко, м'ясний бульйон
<i>P</i>	<i>T</i>	Тверда емульсія	Бісквіт, вологий ґрунт
<i>T</i>	<i>G</i>	Аерозоль	Дим або пил у повітрі
<i>T</i>	<i>P</i>	Суспензія, золь	Пісок або мул у воді
<i>T</i>	<i>T</i>	Твердий золь	Сплави металів, емалі

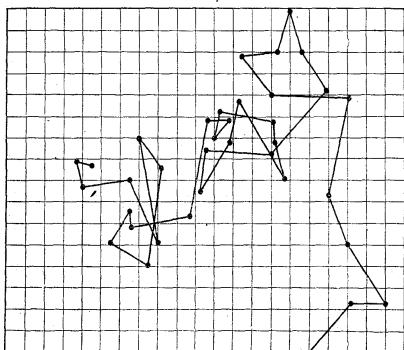
18.2 Методи очистки золів

Золі часто містять небажані низькомолекулярні домішки, які призводять до їх руйнації. Існують такі методи очистки золів від домішок.

Діаліз – процес очищення золів від низькомолекулярних сполук за допомогою напівпроникних мембран, крізь які вільно проходять молекули та іони, але затримуються більші за розміром часточки дисперсної фази. **Електродіаліз** – процес очистки золів від електролітів. Електродіалізатор складається з трьох частин: двох бічних і однієї середньої, які відокремлюють мембранами. У бічних частинах розміщені електроди і циркулює вода. Золь розміщують в середній частині, де знаходиться мішалка. Під час проходження електричного струму іони, від яких очищують золь, переміщуються до відповідних електродів, проходять через мембрану і виносяться водою. **Ультрафільтрація** – процес поділу дисперсних систем на окремі фази. Мембрани при цьому закріплюють на твердій поруватій підкладці в ультрафільтрах. Під фільтром створюють розрідження або діють тиском на золь. Тому мембрани повинні бути міцними та інертними до компонентів золю.

18.3 Молекулярно-кінетичні властивості золів

Броунівський рух являє собою хаотичний рух часточок дисперсної фази під дією ударів молекул середовища. Він властивий будь-яким часточкам: чим вони менші, тим він інтенсивніший. Теорію броунівського руху розробили Ейнштейн і Смолюховський, які встановили, що точний шлях переміщення



часточки в золях встановити неможливо: за 1 с часточка змінює напрям свого руху до 10^{12} разів. Замість швидкості руху часточки автори застосували поняття "зсув часточки" – відрізок прямої, що з'єднує вихідну точку руху часточки з її положенням у момент часу τ (через 1...3 с) на площині горизонтальної проекції. На рис. 18.1. показана діаграма броунівського руху колоїдних часточок.

Рисунок 18.1 – Діаграма броунівського руху

Для часточок сферичної форми їх середній зсув розраховують за рівнянням **Ейнштейна-Смолюховського**:

$$\Delta \bar{X} = \sqrt{\frac{RT\tau}{3\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_a}}, \quad (18.1)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища; r – радіус часточок; N_a – число Авогадро; R – універсальна газова стала; T – температура.

Дифузія в золях – це самочинний процес вирівнювання концентрації часточок золю внаслідок їх броунівського руху. Рівняння, що зв'язує середній зсув часточок і швидкість їх дифузії, має такий вигляд: $\Delta \bar{X} = \sqrt{2D\tau}$.

Швидкість дифузії – це величина обернено пропорційна розмірам часточок. У золях інтенсивність дифузії в тисячі разів менша, ніж у розчинах. У розчинах коефіцієнти дифузії – D мають значення $\sim 10^{-6}$, в золях $\sim 10^{-8}$ см²/с.

18.4 Оптичні властивості дисперсних систем

Під час проходження світла через дисперсні системи спостерігається **розсіювання світла** – зміна променями світла свого початкового напрямку внаслідок огинання часточок дисперсної фази. Дослідив явище розсіювання світла Тиндаль, який спостерігав появу в золях молочно-білого світлового конусу, що з'являється під час пропускання через них промінів світла. Інтенсивність розсіяного світла – I визначають за рівнянням Релея:

$$I = \frac{K \cdot I_0 \cdot n \cdot V^2}{\lambda^4}, \quad (18.2)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла; K – коефіцієнт, який залежить від співвідношення показників заломлення фази і середовища; V – середній об'єм часточок; n – концентрація часточок у золі; λ – довжина хвилі падаючого світла.

Найсильніше розсіюються короткі хвилі, тому розсіяне світло завжди блакитного кольору. З розсіюванням світла пов'язане явище **опалесценції** золів – появи каламутності та зміни забарвлення золів у відбитому світлі.

Лекція № 19. Будова ліофобних золів

План лекції

1. Електрокінетичні явища. Електрофорез і електроосмос.
2. Будова міцел ліофобних золів.
3. Подвійний електричний шар на поверхні часточок.
4. Електрокінетичний потенціал.

Рекомендована література: [1] С.107-110, [2] С.89-91, [3] С.507-512, [4] С.118-121, [5] С.59-60.

19.1 Електрокінетичні явища

Наявність електричних зарядів у часточок дисперсної фази була доказана проф. Рейсом за допомогою простого досліду. У шматок сирій глини він помістив дві заповнені водою скляні трубки, насипав туди пісок і встановив електроди (рис.19.1). Під час пропускання електричного струму в анодній трубці почали підніматися піщинки, а в катодній – піднявся рівень води на висоту h . Рейс зробив висновок, що і часточки і пористі тіла накопичують на своїй поверхні електричні заряди за рахунок адсорбції іонів з дисперсійного середовища.

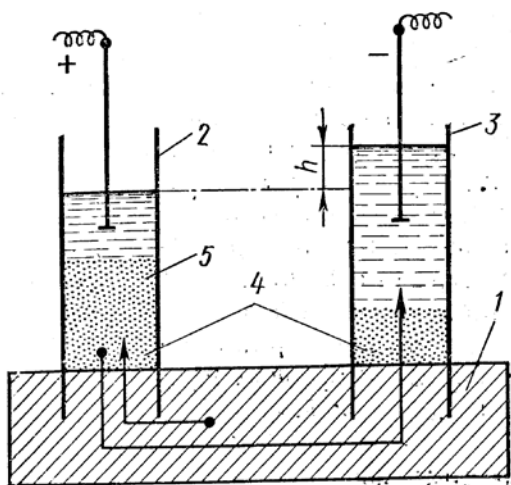


Рисунок 19.1 – Схема досліду Рейса: 1 – глина; 2, 3 скляні трубки; 4 – пісок.

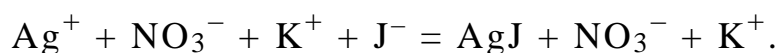
На цей час відомі такі електрокінетичні явища.

Електрофорез – переміщення часточок золю в електричному полі. **Електроосмос** – перенос рідини крізь капілярно-поруваті тіла під дією електричного поля. **Потенціал седиментації** – виникнення різниці потенціалів між двома електродами, розташованими на різній висоті в золі під час осідання часточок. **Потенціал течії** – виникнення різниці потенціалів на електродах, розташованих на кінцях капіляру, або на протилежних сторонах пористої перегородки під час протікання через них рідини.

Електрокінетичні явища мають велике практичне значення. За допомогою електрофорезу поділяють на фракції та ідентифікують білки та інші ВМС, на метали наносять корозійно-захисні полімерні покриття. За допомогою електроосмосу зневоднюють вологі пористі маси і драглі.

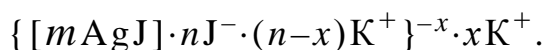
19.2 Будова міцел ліофобних золів

Виникнення зарядів на часточках золю зумовлено вибірковою адсорбцією іонів на їх поверхні. Часточки дисперсної фази називають міцелами. **Міцела** – це складний агрегат молекул та іонів. Розглянемо будову міцели золю AgJ , одержаного реакцією між розбавленими розчинами $AgNO_3$ та KJ . Рівняння реакції в іонній формі має такий вигляд:

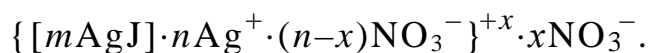


Якщо один з реагентів, наприклад KJ, узято в надлишку, то він виконує роль стабілізатору золю. За таких умов тисячі молекул AgJ конденсуючись утворюють ядро міцели $[mAgJ]$, де m – число молекул, що злиплися. На поверхні ядра адсорбується n іонів J^- , оскільки вільні іони Ag^+ у розчині після реакції відсутні. Іони J^- , які щільно прилягають до ядра, називають **потенціалвизначаючими**. Ядро при цьому заряджається, і до нього з розчину притягаються протилежно заряджені іони K^+ , які утворюють адсорбційний шар **протиіонів** – $(n-x)K^+$.

Ядро міцели і адсорбційний шар разом утворюють негативно заряджену гранулу: $\{[mAgJ] \cdot nJ^- \cdot (n-x)K^+\}^{-x}$. Решта протиіонів – xK^+ знаходиться на деякій відстані від поверхні гранули, утворюючи дифузійний шар протиіонів. Загалом міцела нейтральна, заряд несе на собі лише гранула. Одержана міцела має таку формулу:



Якщо добути золь AgJ за тією ж обмінною реакцією, але за наявності в розчині надлишку $AgNO_3$, роль потенціалвизначаючих іонів виконують іони Ag^+ . Міцела золю в такому випадку має вигляд:



На рис. 19.2 зображені схеми обох міцел золю AgJ.

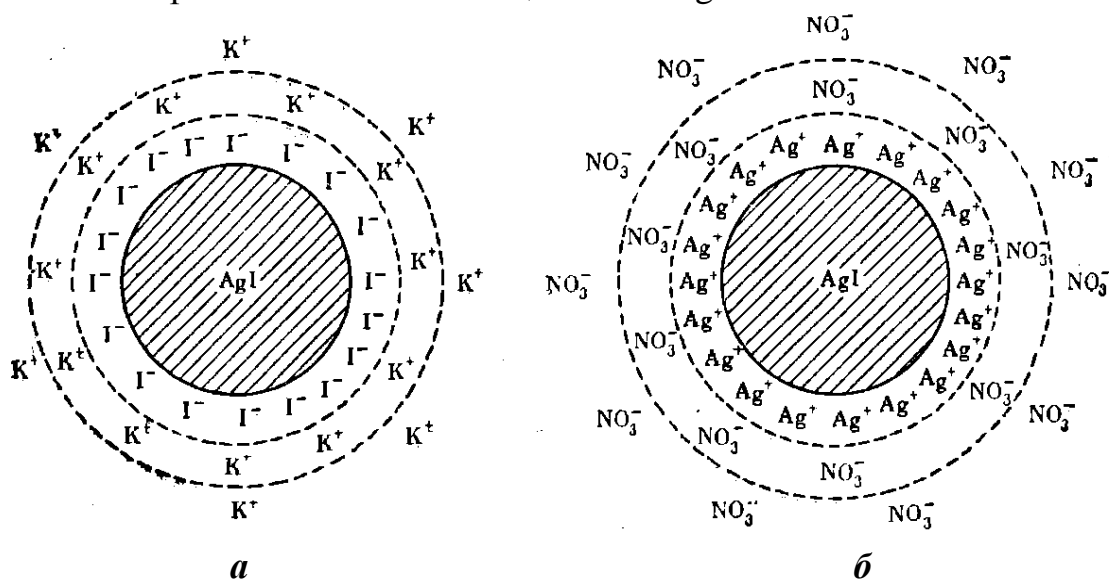


Рисунок 19.2 – Будова міцел золю AgJ, добутого: *a* – за надлишку у розчині KJ; *б* – за надлишку у розчині $AgNO_3$

19.3 Подвійний електричний шар на поверхні часточок

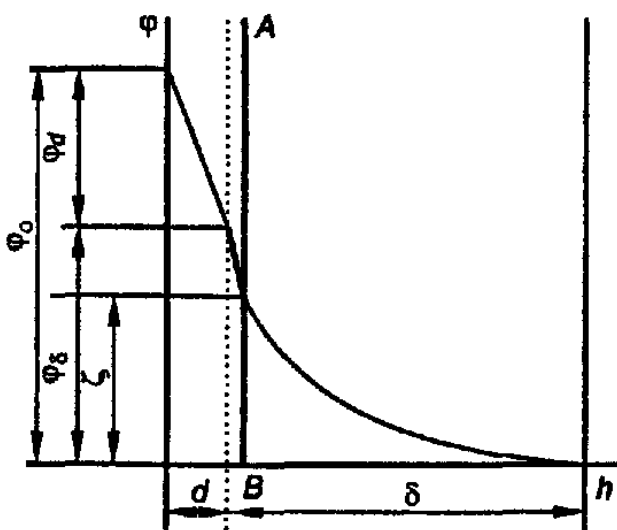
У золях біля поверхні часточок дисперсної фази завжди виникає подвійний електричний шар іонів (ПЕШ). Кожна точка електричного поля ПЕШ, утвореного потенціалвизначаючими іонами та протиіонами, характеризується певним значенням потенціалу – φ_0 .

Сучасні уявлення про будову ПЕШ сформовані на основі таких положень.

- ПЕШ утворено потенціалвизначаючими іонами, що знаходяться на поверхні твердої часточки і еквівалентною кількістю протиіонів, які знаходяться в дисперсійному середовищі поблизу поверхні часточки.
- ПЕШ має плоскопаралельну структуру. Потенціалвизначаючі іони рівномірно розподілені по поверхні часточок. Шар протиіонів складається з двох частин: щільного (адсорбційного) шару та дифузного шару.
- Адсорбційний шар протиіонів щільно примикає до поверхні твердої часточки золю; він має товщину порядку діаметру гідратованих іонів – d .
- В адсорбційному шарі падіння потенціалу φ_a відбувається лінійно.
- Дифузний шар має товщину δ , його утворюють протиіони, що знаходяться від поверхні часточки на відстані більшій ніж d .
- Протиіони дифузного шару зазнають електростатичного притягання до зарядженої поверхні часточки і одночасно піддаються тепловому руху. Внаслідок цього протиіони розташовуються в дифузному шарі нерівномірно, і падіння потенціалу в ньому – φ_δ відбувається плавно по кривій. Зміна потенціалу ПЕШ колоїдних часточок показано на рис. 19.3.

19.4 Електрокінетичний потенціал

В електричному полі, наприклад під час електрофорезу, гранула разом з частиною протиіонів рухається до одного з електродів, а інші протиіони переміщуються до другого електроду. Місце розриву міцели під час переміщення часточок називають межею ковзання. На рис. 19.3 межа ковзання позначена лінією AB . Потенціал, що відповідає межі ковзання, носить назву – електрокінетичний потенціал – ζ (дзета-потенціал). Звичайно межа ковзання не збігається з границею між адсорбційним та дифузним шарами. Це пов'язано з



тим, що розташування межі ковзання визначається не тільки дією електричних та адсорбційних сил, а й гідродинамічними властивостями розчину навколо міцели. Тобто під час свого руху гранула захоплює якусь частину дифузного шару – середовища, в якому міститься надлишок протиіонів. Дзета-потенціал – це найважливіша характеристика ПЕШ; його величина зумовлює швидкість руху часточок золю, його стабільність і т.д.

Рисунок 19.3 – Будова ПЕШ біля поверхні часточок ліофобних золів

Лекція № 20. Коагуляція і стабілізація ліофобних золів

План лекції

1. Явище коагуляції золів.
2. Правила електролітної коагуляції.
3. Захист золів від коагуляції. Сенсibiliзація.
4. Пептизація.

Рекомендована література: [1] С.109-112, [2] С.92-93, [3] С.512-516, [4] С.134-138, [5] С.60-64.

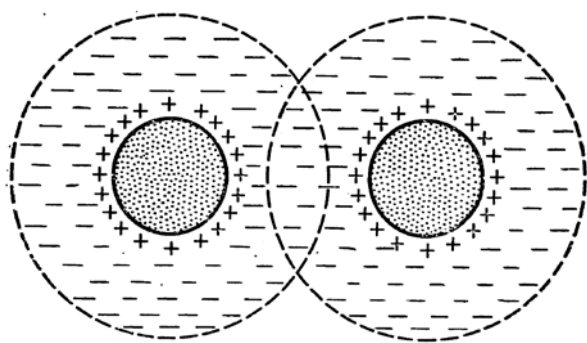
20.1 Явище коагуляції золів

Дисперсні системи мають велику питому поверхню поділу, а значить і значну поверхневу енергію. Згідно законам термодинаміки вони повинні бути нестійкими. Деякі колоїдні системи існують лише секунди після їх утворення, але значна кількість золів можуть зберігатися в стабільному стані роками. Дослідження процесів, що призводять до руйнації золів є однією з найважливіших задач колоїдної хімії.

Коагуляцією називають процес злипання часточок золю з утворенням відносно крупних агрегатів. Унаслідок коагуляції система втрачає стабільність: часточки золю досягають відносно великих розмірів і починають осідати. Фактично коагуляція це самочинний процес руйнації золів. Будь-яка зовнішня дія (нагрівання, збовтування, діаліз тощо) може викликати коагуляцію золів. Момент початку коагуляції визначають за зміною забарвлення золю або появи в ньому каламуті. Золь втрачає прозорість, коли розміри часточок стають більшими за довжину хвиль видимого світла.

20.2 Правила електролітної коагуляції

Більшість золів здатна протидіяти коагуляції. Зближенню часточок на необхідну для їх злипання відстань запобігає електростатичне відштовхування ПЕШ міцел, дифузійні шари яких мають однаковий заряд. Відповідно теорії



ДЛФО сили електростатичного відштовхування виникають лише під час перекриття іонних атмосфер (дифузійних шарів ПЕШ) двох колоїдних часточок (рис.20.1).

Рисунок 20.1 – Перекривання дифузійних шарів колоїдних часточок

Чим більша товщина дифузійної шару та більші значення ζ -потенціалу, тим вища стабільність системи. При доданні до золю електроліту в середовище поступає значна кількість вільних іонів. Товщина дифузійних шарів поступово зменшується, і починається коагуляція золю. Критерієм стабільності золів є ζ -потенціал. При $\zeta \leq 0,03$ В товщина дифузійного шару практично дорівнює нулю: всі протиіони при цьому розміщуються в адсорбційному шарі, що призводить до миттєвої коагуляції системи.

Дослідним шляхом визначені основні правила електролітної коагуляції:

- коагуляцію спричиняє іон з зарядом, протилежним заряду гранули;
- для початку коагуляції необхідно, щоб концентрація електроліту (ммоль/л) перевищила мінімальну величину, яку називають порогом коагуляції;
- коагулююча здатність іонів посилюється при збільшенні їх зарядів.

Коагулююча здатність іонів – p , як величина зворотна порогоу коагуляції, дає таке співвідношення для іонів з різними зарядами:

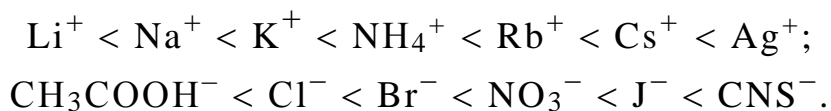
$$p_{\pm 1} : p_{\pm 2} : p_{\pm 3} = 1 : 64 : 729$$

Співвідношення порогів коагуляції одно-, дво- і тризарядних іонів відомо як правило Шульце-Гарді:

$$\gamma_{\pm 1} : \gamma_{\pm 2} : \gamma_{\pm 3} = 1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 = 1 : 0,016 : 0,0015.$$

Труднощі під час одержання золів з однаковими характеристиками і недотримання однакових умов при визначенні порогів коагуляції часто не дає можливості одержати вказані вище співвідношення.

Досліди показали, що коагулююча здатність іонів з однаковими зарядами посилюється при збільшенні радіусів іонів. За цією ознакою іони розташовують у так звані *ліотропними* ряди. Ліотропні ряди однозарядних катіонів і аніонів мають такий вигляд:



20.3 Захист золів від коагуляції

Стабільність золів підвищують шляхом утворення міцної захисної структури на поверхні часточок або в дисперсійному середовищі. На поверхні часточок адсорбуються молекули ПАР або ВМС, які утворюють механічну перепону, що не дозволяє гранулам наблизитися на “близьку”, необхідну для їх злипання відстань. Під час адсорбції молекул ВМС з довгими ланцюгами більша частина цих ланцюгів знаходиться в дисперсійному середовищі. Стабілізація золів відбувається внаслідок взаємного відштовхування гнучких ланцюгів молекул. Під час зближення часточок спостерігається лише пружне зіткнення адсорбованих молекул, а безпосередній контакт гранул при цьому неможливий (рис. 20.2).

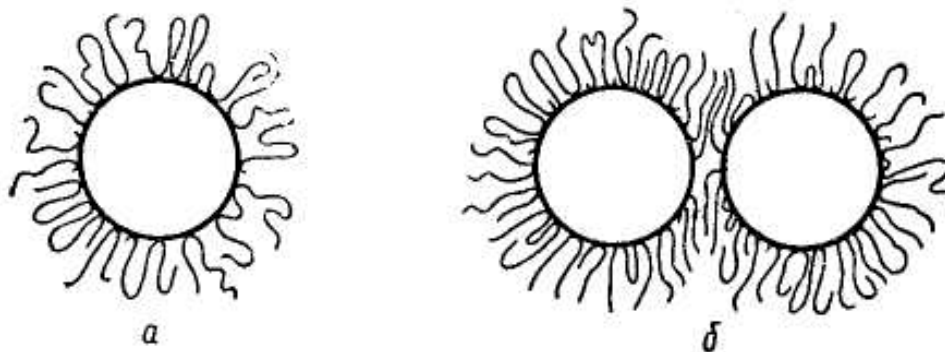


Рисунок 20.2 – Адсорбція макромолекул ланцюгових ВМС на:
a – окремій колоїдній часточці; *б* – на часточках, що зблизилися

Під час додання до золів певної кількості ВМС у дисперсійному середовищі утворюються просторові структури, які призводять до застигання золів. Рух часточок у таких системах суттєво обмежується і може навіть припинитися. Контакт колоїдних часточок при цьому стає маловірогідним – дисперсна система стабілізується.

Мірою захисної дії ВМС є *захисне число*, яке визначається масою сухого полімеру в мг, яка достатня для захисту від коагуляції 10 мл золю. Назва захисного числа походить від назви золю, який захищають. Так, «залізне» захисне число визначає кількість ВМС, яку необхідно додати до 10 мл золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Найбільш ефективними стабілізаторами золів є білки і полісахариди. Для желатину «залізне» число дорівнює 3...5 мг, для декстрину – 20...25 мг. Значення захисних чисел певною мірою є умовними, оскільки на захисну дію ВМС впливає ряд факторів: дисперсність золю, значення pH середовища, молярна маса ВМС і т.д.

Необхідність захисту золів від коагуляції пов'язана з тим, що значне число харчових продуктів виготовляється в подрібненому (диспергованому) стані. Цінні речовини у таких виробках повинні рівномірно розподілятися в об'ємі системи, щоб поступово розчиняючись, справляти необхідну дію.

Якщо кількість полімеру, що додають до золю, недостатня, то можливий зворотний ефект – зниження стійкості золю під час додання ВМС. Таке явище називається *сенсibilізацією*. Сенсibilізація пояснюється тим, що макромолекул ВМС не вистачає для утворення суцільного захисного адсорбційного шару. Гнучкі ланцюги макромолекул адсорбуються на часточках тільки окремими ділянками. Найдовші ланцюги ВМС при цьому утворюють так звані «містки», які зв'язують колоїдні часточки між собою, притягуючи їх одна до одної і, таким чином, сприяють коагуляції.

20.4 Пептизація

Пептизацією називається перехід у колоїдний розчин осадів, що утворилися під час коагуляції. Розщеплення продуктів коагуляції золів і повторне утворення золю можливе, якщо не змінилася структура часточок у коагуляті, і вони не зрослися одна з одною. Для пептизації коагулят необхідно ретельно промити водою, щоб позбавитись від електроліту, який викликав коагуляцію, і додати речовину-стабілізатор, яка містить потенціалвизначаючі іони. При цьому на поверхні часточок знову виникає подвійний електричний шар, а навколо них – сольватні оболонки. Все це призводить до подолання сил зчеплення між колоїдними часточками. Часточки, що стали вільними, під дією броунівського руху рівномірно розподіляються по об'єму рідини. Таким чином, пептизація є процесом, зворотним коагуляції. Перемішування і підвищення температури сприяє пептизації.

Пептизація широко застосовується у техніці, коли необхідно розчинити осади і переводити їх у колоїдний стан.

Лекція № 21. Властивості ліофільних колоїдних систем

План лекції

1. Колоїдні поверхнево-активні речовини.
2. Міцелоутворення в ліофільних системах.
3. Гідрофільно-ліпофільний баланс.
4. Солюбілізація.

Рекомендована література: [2] С.128-132.

21.1 Колоїдні поверхнево-активні речовини

Ліофільні дисперсні системи є стабільними системами, які здатні утворюватися самочинно. Часточки дисперсної фази в таких системах зв'язують значну кількість молекул розчинника, утворюючи навколо себе сольватні оболонки. Ліофільні системи можуть існувати у вигляді істинних розчинів (гомогенних систем), золів (дисперсних систем) та драглів (структурованих систем). Перехід систем з одного стану в інший здійснюється при зміні концентрації, температури або pH розчину. Типовими представниками ліофільних дисперсних систем є розчини колоїдних ПАР, ВМС, танідів (дубильних речовин), харчових барвників тощо.

Відомо, що молекули ПАР мають дифільну будову і складаються з неполярного вуглеводневого радикалу і полярної функціональної групи. Якщо в радикалах молекул ПАР кількість атомів Карбону перевищує 8 одиниць, то такі речовини відносять до колоїдних ПАР. Від інших ПАР їх відрізняє дуже висока поверхнева активність. Так, натрій стеарат $CH_3-(CH_2)_{16}-COONa$ зменшує поверхневий натяг води з $72,5 \cdot 10^{-3}$ до $28 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² за його концентрації в розчині рівній 0,001 моль/л.

За певної концентрації колоїдних ПАР, коли на поверхні розчину досягнуто максимальної адсорбції Γ_{∞} , їх молекули, не маючи можливості розташовуватися на поверхні, утворюють в об'ємі розчину міцели.

21.2 Міцелоутворення в ліофільних системах

Першу кульову модель будови міцел ПАР запропонував Гартлі. Відповідно цій моделі в полярних розчинниках гідрофільні групи молекул ПАР розташовуються на поверхні міцел, а неполярні ланцюги повернені в їх об'єм. Таким чином, внутрішня частина міцел являє собою «краплину» неполярної рідини (рис. 21.1). У неполярних розчинниках вуглеводневі радикали молекул ПАР навпаки знаходяться на поверхні міцел, а полярні групи – в їх об'ємі. Число агрегації, тобто кількість молекул ПАР в кульовій міцелі, звичайно сягає 30...150 одиниць. В межах одного гомологічного ряду при збільшенні довжини вуглеводневого радикалу зростає і число агрегації. Так, у ряду солей жирних кислот число агрегації складає: $C_{11}H_{23}COONa$ – 50, $C_{13}H_{27}COONa$ – 95, $C_{15}H_{31}COONa$ – 170.

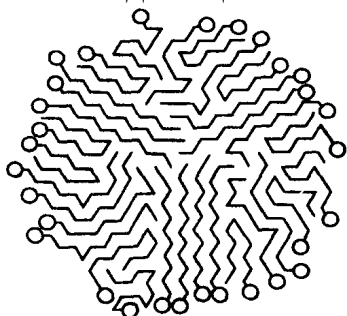


Рисунок 21.1 – Форма кульової міцели ПАР у полярному розчиннику

Концентрація ПАР, за якої в розчині починають утворюватися міцели, називається **критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ)**. Для більшості колоїдних ПАР значення ККМ становлять $10^{-5} \dots 10^{-3}$ моль/л.

Величина ККМ залежить від будови і природи ПАР: найменші значення ККМ мають ПАР з довгими вуглеводневими радикалами, які у воді дисоціюють незначною мірою. З харчових ПАР найменші значення ККМ мають естери сахарози (пальмітати та стеарати), які відрізняються надзвичайно високою поверхневою активністю. Вони широко застосовуються як стабілізатори емульсій під час виготовлення маргарину, морозива, шоколаду тощо.

При збільшенні концентрації ПАР міцелярна система проходить ряд рівноважних станів, які відрізняються за числом агрегації, розмірами і формами міцел. Після досягнення певної концентрації кульові міцели починають взаємодіяти між собою, що призводить до їх деформації. Міцели прагнуть прийняти дископодібну або циліндричну форми (рис. 21.2).

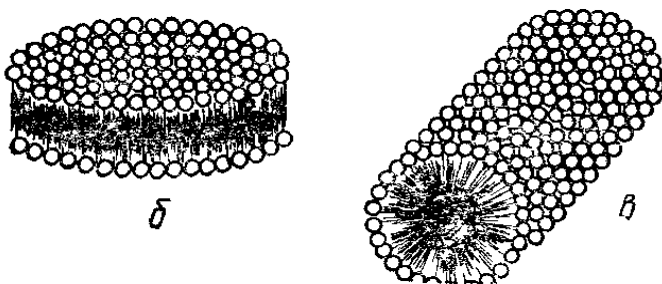


Рисунок 21.2 – Форма міцел ПАР:
а – дископодібна; *б* – циліндрична

Фізико-хімічні властивості розчинів ПАР зазнають різких змін при переході від низьких концентрацій, менших за ККМ, до більш високих. Так, за рахунок більших розмірів часточок дисперсної фази міцелярні системи значно інтенсивніше розсіюють світло, ніж молекулярні розчини, що впливає на всі оптичні характеристики розчинів колоїдних ПАВ (показники заломлення, оптичну густину і т.д.).

За концентрацій розчинів ПАР, менших за ККМ, їх поверхневий натяг при збільшенні концентрації помітно зменшується, а після досягнення ККМ його значення стабілізуються. Це пояснюється тим, що додання в міцелярний розчин нових поверхнево-активних молекул призводить лише до збільшення кількості міцел, а число вільних молекул ПАР на поверхні розчину залишається незмінним. Для колоїдних ПАР характерна обернено пропорційна залежність між поверхневою активністю і величиною ККМ.

За концентрацій приблизно в 10...50 разів більших за ККМ міцелярна структура розчинів ПАР знову змінюється. У розчинах утворюються пластинчасті міцели, в яких дифільні молекули набувають чіткої ланцюгової орієнтації, обертаючись радикалами одна до одної. При цьому утворюється рідкокристалічна структура, яка при подальшому видаленню з неї розчинника перетворюється на драгли.

21.3 Гідрофільно-ліпофільний баланс

Властивості колоїдних ПАР визначаються співвідношенням в їх молекулах полярної функціональної групи (гідрофільна частина молекули) і

вуглеводневого радикалу (ліпофільна частина молекули). Це співвідношення називають гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ). За шкалою, розробленою Гріффіном, ГЛБ колоїдних ПАР змінюється в інтервалі від 1 до 40 умовних одиниць. Чим краще ПАР розчиняється у воді, тим вище значення її ГЛБ і, навпаки, чим нижче ГЛБ, тим краще речовина розчиняється в неполярних рідинах. Значення ГЛБ будь-якої речовини можна визначити експериментально або розрахувати за спеціальними формулами. ГЛБ є величиною адитивною, його значення розраховується як сума групових чисел: кожна функціональна група має певне значення ГЛБ. Так, для групи $-\text{COONa}$ ГЛБ дорівнює 19,1; для групи $-\text{COOH}$ – 2,4; для групи $-\text{OH}$ – 1,9. Значення ГЛБ вуглеводневого радикалу зростає на 0,475 при збільшенні його довжини на кожену групу $-\text{CH}_2$.

Для розрахунків ГЛБ органічних речовин застосовують таку формулу:

$$\text{ГЛБ}_{\text{ПАР}} = 7 + \text{ГЛБ}_{(\text{полярної групи})} - \text{ГЛБ}_{(\text{радикалу})}$$

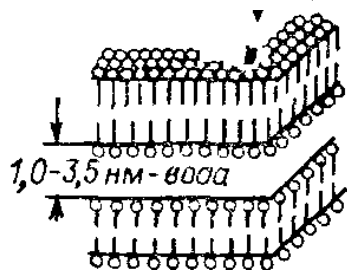
За значеннями ГЛБ визначають галузі застосування ПАР. Так, ПАР-змочувачі повинні мати ГЛБ рівним 7...9, емульгатори – 3...5 або 8...13 (залежно від типу емульсії), миючі засоби – 13...15, солюбілізатори – 15...18.

21.4 Солюбілізація

Солюбілізацією або колоїдним розчиненням називається самочинне розчинення у водних розчинах ПАР речовин, які в чистій воді не розчиняються. Насамперед це олії, ліпіди, вуглеводні. Результатом солюбілізації є утворення стабільних прозорих розчинів неполярних речовин у воді.

Солюбілізація сполук у водних розчинах ПАР здійснюється завдяки розчиненню неполярних молекул у вуглеводневій частині міцели. Так, неполярні вуглеводні розчиняються в ядрі міцели, а полярні органічні речовини (спирті, аміни) розташовуються так, щоб їх вуглеводневі ланцюги були напрямлені в об'єм міцели, а полярні групи – у водну фазу.

Кількість солюбілізованої речовини збільшується пропорційно концентрації розчинів ПАР і різко зростає після утворення в розчинах пластинчатих міцел (рис.21.3). Під час розчинення в пластинчатих міцелах



молекули неполярних речовин проникають в об'єм міцели, розсовуючи шари молекулярних ланцюгів колоїдних ПАР. Встановлено, що чим довші радикали ПАР, тим краще йдуть процеси солюбілізації в її розчинах. При зменшенні молярної маси речовин їх колоїдна розчинність зростає.

Рисунок 21.3 – Будова пластинчастих міцел

Оборотна солюбілізація – колоїдне розчинення води в оліях і жирах у присутності жиророзчинних ПАР має велике значення для харчової промисловості, наприклад, у процесах виробництва маргарину, майонезу тощо.

Процес солюбілізації – це одна з перших стадій засвоєння організмом людини жирів, олій, жиророзчинних вітамінів *A* і *E*. Найбільш високу здатність до солюбілізації жирів мають біологічно-активні колоїдні ПАР – холати і дезоксіхолати натрію, жовчні кислоти.

Лекція № 22. Емульсії

План лекції

1. Класифікація емульсій.
2. Методи визначення типу емульсії.
3. Емульгатори. Одержання, гомогенізація і стабілізація емульсій.
4. Руйнування емульсій. Обернення фаз емульсій.
5. Застосування емульсій в харчовій промисловості.

Рекомендована література: [2] С.105-106, [3] С.528-532, [4] С.139-145.

22.1 Класифікація емульсій

Емульсії – дисперсні системи, що складаються з взаємно нерозчинних рідин, одна з яких знаходиться у вигляді краплинок певного розміру. До емульсій відносять низку харчових продуктів, таких як молочні вироби, бульйони, майонез тощо.

Рідини, що утворюють емульсію повинні відрізнятися за своєю полярністю. Залежно від природи рідин емульсії бувають двох типів:

– емульсії типу М/В ("масло у воді"), в яких дисперсна фаза – неполярна рідина (олія, гас тощо), а середовище – вода або інші полярні рідини.

– емульсії типу В/М ("вода в маслі"), в яких дисперсна фаза – крапельки полярної рідини, що розподілені в неполярному середовищі.

Залежно від вмісту дисперсної фази емульсії поділяються на розбавленні ($\omega < 1\%$), концентровані ($1\% < \omega < 74\%$) і желатиновані ($\omega > 74\%$), де ω – об'ємна частка дисперсної фази.

Желатиновані емульсії мають комірчасту структуру. Краплі таких емульсій деформуються і перетворюються на неправильні багатогранники, оточені тонкими плівками рідини, які виконують роль дисперсійного середовища (рис. 22.1). Желатиновані емульсії, такі як вершкове масло, здатні зберігати свою форму.

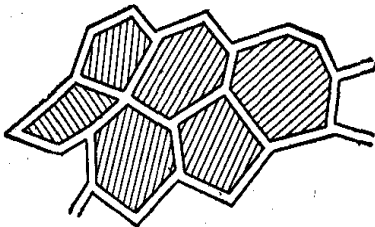


Рисунок 22.1 – Схема желатинованої емульсії

22.2 Методи визначення типу емульсій

Емульсії В/М і М/В кардинально відрізняються за своїми властивостями, але візуально визначити тип емульсії дуже важко. Існує декілька дослідних методів визначення типу емульсій. **Кондуктометричний метод** ґрунтується на вимірюванні електропровідності емульсії. Емульсія типу М/В проводить електричний струм, емульсія В/М – ні. **Флуоресцентний метод** ґрунтується на визначенні кольору емульсій під час їх опромінювання ультрафіолетовим світлом: емульсія В/М змінює своє забарвлення, емульсія М/В – не флуоресцює. **Мікроскопічний метод** ґрунтується на розчинності барвників у полярних і неполярних розчинниках. При застосуванні цього методу до емульсії додають барвник і в мікроскопі спостерігають розподіл кольору в об'ємі емульсії. Середовище емульсій М/В забарвлюється гідрофільними барвниками; в емульсіях В/М середовище забарвлюється гідрофобними

барвниками. **Метод змочування поверхні** – ґрунтується на спостереженні процесів розтікання крапель емульсій типу В/М на поверхні парафіну або спостереженні розтікання крапель емульсії М/В на гідрофільній поверхні.

22.3 Емульгатори

Емульсії добувають звичайно механічним, ультразвуковим або електричним диспергуванням, яке в цих випадках називають **емульгуванням**. У кулінарній практиці рідини, що емульгують інтенсивно струшують, або перемішують в міксерах. При цьому утворюються полідисперсні емульсії, які відрізняються відносно великими і різними за розміром часточками дисперсної фази. Такі емульсії розшаровуються під час зберігання. Зменшення і вирівнювання розмірів крапель емульсій називають **гомогенізацією**. Гомогенізацію проводять шляхом продавлення емульсії під значним тиском через регульовані зазори. Останнім часом застосовують ультразвукові струминні генератори або ротаційно-пульсаційні гомогенізатори. Гомогенізація суттєво підвищує стабільність емульсій.

Для одержання емульсії недостатньо тільки змішати рідини, бо через деякий час крапельки дисперсної фази починають зливатися між собою, і система розшарується на дві окремі рідини з мінімальною поверхнею поділу. Щоб запобігти зливанню крапельок під час одержання емульсій в систему додають **емульгатори** – речовини, які адсорбуючись на поверхні крапель стабілізують емульсію. Механізм дії емульгаторів полягає в зменшенні поверхневого натягу і утворенні міцних адсорбційних плівок на поверхні крапель емульсії, які перешкоджають їх зливанню.

На практиці застосовуються емульгатори трьох типів: ПАР, ВМС і порошки, розміри часточок яких значно менші за розмір крапель емульсії.

Досвід показує, що найбільш ефективними стабілізаторами емульсій є ПАР, у радикалах яких міститься 10...18 атомів Карбону. Для одержання стабільної емульсії емульгатор має бути подібний до тієї рідини, яка утворює дисперсійне середовище. Якщо ПАР краще розчиняється у воді, ніж у маслі, то утворюється пряма емульсія М/В, якщо розчинність ПАР краща в маслі, то утворюється зворотна емульсія – В/М. На практиці для одержання емульсії типу М/В масляну фазу порціями додають до водного розчину емульгатора і безперервно помішують; для одержання емульсії В/М невеличкі порції води поступово додають в масляний розчин емульгатору.

При оптимальних значеннях ГЛБ, молекули ПАР-емульгаторів розташовуються на поверхні крапель, де орієнтуються гідрофільними групами до полярної рідини, а вуглеводневим радикалом – до неполярної (рис. 22.2). Значення ГЛБ емульгаторів повинні знаходитись в інтервалі 3...6 (для емульсій типу В/М) і 8...13 (для емульсій типу М/В). Якщо ПАР більш гідрофільні, їх молекули переходять у водну фазу, а молекули ПАР з довгими радикалами, в яких переважають ліпофільні властивості, втягуються до об'єму масла.

У харчовій промисловості з емульгаторів для емульсій типу В/М застосовують холестерин, стеарат сахарози, оксиетиловані естери, для емульсій типу М/В – білки (альбумін, казеїн тощо).

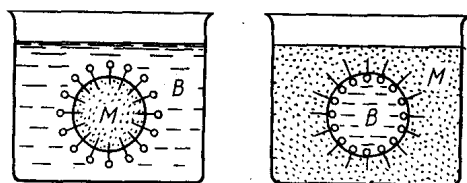


Рисунок 22.2 – Стабілізація емульсій типу М/В і В/М молекулами ПАР

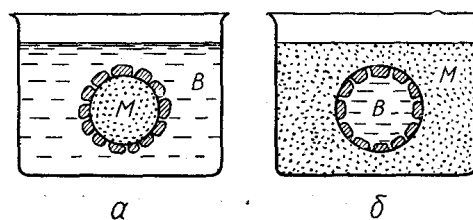


Рисунок 22.3 – Емульсія М/В, стабілізована гідрофільним порошком – а і емульсія В/М, не стабілізована ним – б

Як емульгатори застосовують також високодисперсні порошки. Якщо порошок добре змочується рідиною, яка утворила дисперсійне середовище, то порошок перебуває на зовнішньому боці краплинок емульсії, утворюючи на них суцільні захисні оболонки (рис. 22.3 а). Гідрофільні емульгатори (борошно, крейда, глина) стабілізують емульсії типу М/В, тоді як гідрофобний порошок вугілля стабілізує емульсії типу В/М.

22.4 Руйнування емульсій

Якщо зруйнувати захисні адсорбційні шари емульгаторів на поверхні крапель емульсії, то почнеться процес *деемульгування* – розшарування емульсії на окремі фази. Існують такі методи руйнування емульсій. *Хімічне руйнування* здійснюється шляхом додання до емульсії сильних електролітів – розчинів кислот або лугів. *Механічне руйнування* емульсій здійснюють шляхом їх інтенсивного перемішування, наприклад під час сколочення вершків у виробництві масла. *Термічне руйнування* емульсій спостерігається під час їх тривалого нагрівання, наприклад у процесах виготовлення топленого масла. Руйнування емульсій здійснюють також шляхом додання до них деемульгаторів – речовин, які мають більшу, порівняно з емульгаторами, поверхневу активність, але не здатні утворювати захисні адсорбційні шари.

Явище переходу емульсії з одного типу до іншого називається *оберненням фаз емульсії*. Оборнення фаз емульсії можна викликати зміною природи емульгатора. Так, якщо до емульсії М/В додати гідрофобний емульгатор, то під час подальшого перемішування такої системи утворюється емульсія типу В/М.

22.5 Застосування емульсій в харчовій промисловості

Значна кількість харчових продуктів є емульсіями. Це пов'язано з тим, що жири, нерозчинні у водному середовищі складова частина їжі, засвоюються лише в емульсованому стані. Якщо жир попадає в організм у вільному стані, наприклад у вигляді свинячого сала, то для його перетравлення необхідно спочатку розтопити жир, а потім провести його емульгування. Здійснюється таке емульгування в шлунку та дванадцятипалій кишці, куди поступає жовч, що містить холеві кислоти – гарні емульгатори. Зрозуміло, що все це потребує від організму додаткових затрат енергії. Уникнути цього можна застосовуючи в їжі вже готові емульсії – майонез, соуси і т.д.

Лекція № 23. Піни, суспензії, аерозолі

План лекції

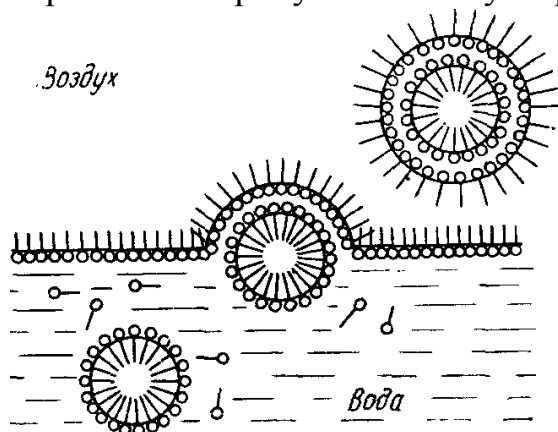
1. Піни. Піноутворювачі. Тверді піни.
2. Суспензії. Седиментаційний аналіз.
3. Аерозолі. Класифікація, одержання і властивості аерозолів.
4. Порошки. Класифікація і фізико-хімічні властивості порошоків.

Рекомендована література: [2] С.104-108, 231-241, [3] С.505-507, [4] С.145-149.

23.1 Піни

Піни – це дисперсні системи, в яких дисперсна фаза являє собою сукупність бульбашок газу, оточених тонкими плівками рідини. Власно до пін належать системи, в яких газоподібна фаза становить основну частину об'єму, а бульбашки газу мають форму криволінійних багатогранників.

Для одержання піни рідину збовтують в закритій судині або застосовують барботаж – пропускання газу в рідину через перфоровану перегородку. Для



одержання стійкої піни в рідину необхідно додати ПАР-піноутворювач. Механізм утворення рідких пін полягає в тому, що бульбашки газу спливають до поверхні рідини, на якій є адсорбційний шар піноутворювача. Бульбашки газу оточуються цим шаром, який розтягується, утворює двобічну плівку (рис. 23.1). Сукупність бульбашок газу утворюють пухирці піни.

Рисунок 23.1 – Схема утворення пухирця піни, стабілізованого ПАР

Піни – нестійкі системи. Стабільність пін визначається за часом існування окремої плівки на каркасі дроту або за часом руйнування половини стовпа піни в мірному циліндрі. У пінах, не стабілізованих ПАР, рідин швидко витікає з плівок, товщина яких поступово зменшується до мінімуму, і піна руйнується. За наявності в рідині ПАР або ВМС у плівках утворюється драглеподібний каркас, який запобігає витіканню рідини, забезпечуючи відносну стійкість піни. На стабільність пін впливають природа піноутворювача, а також температура, в'язкість і pH рідини.

Руйнування пін (гашення) здійснюють шляхом продуванням повітря над поверхнею піни, або доданням у рідину речовин, які витісняють піноутворювачі з адсорбційного шару плівок. Ефективними піногасниками є спирти, олії тощо.

Якщо плівки рідких пін здатні тверднути, то утворюється безмежно стійкі **тверді піни**. Тверді піни одержують під час нагрівання полімерів разом з утворювачами газів, наприклад карбонатами. Після охолодження полімерів в їх об'ємі утворюється структура, що містить несполучені між собою комірки, заповнені газом. Так одержують пінопласти – тепло- та звукоізолюючі матеріали. До рідких пін відносять збиті вершки, креми і муси, до твердих пін – такі харчові продукти, як хліб, печиво, зефір.

23.2 Суспензії

Суспензіями називають дисперсні системи з твердою дисперсною фазою і рідким середовищем. Залежно від розміру часточок суспензії поділяють на: грубі суспензії (розмір часточок $a > 100$ мкм), тонкі суспензії – ($0,5 < a < 100$ мкм) і каламуті ($0,1 < a < 0,5$ мкм). Суспензії одержують методами диспергування або конденсації. На практиці суспензії одержують шляхом збовтування в рідкому середовищі попередньо одержаного порошку.

За своїми властивостями суспензії значною мірою нагадують золі. Вони коагулюють, поглинають і розсіюють світло, але на відміну від золів залишаються каламутними за будь-якого освітлення. Суспензії – не стійкі системи, які піддаються **седиментації**. Седиментація – це процес осідання часточок на дно або їх спливання до поверхні залежно від співвідношення густини часточок і середовища. Для прискорення процесів седиментації застосовують центрифугування.

Розподіл часточок у суспензії за висотою підлягає **закону Лапласа**: при збільшенні висоти стовпа суспензії в арифметичній прогресії концентрація часточок змінюється в геометричній прогресії. Седиментація прискорюється при збільшенні розмірів часточок і зменшенні в'язкості середовища.

Висококонцентровані суспензії, які мають певну структуру, називають **пастами**. Структура паст – це просторова сітка, утворена часточками дисперсної фази, в петельках сітки знаходиться дисперсійне середовище. Тобто все рідке середовище в пастах зв'язане в сольватних плівках, які розділяють тверді часточки. Одержують пасти під час седиментації звичайних суспензій або шляхом розтирання порошків у в'язких рідинах. Пасти мають значну в'язкість, певну міцність і пластичність, вони здатні зберігати свою форму.

Багато харчових продуктів є суспензіями: плодово-ягідні соки, соуси, шоколадна і томатна пасти, гірчиця і т.д. Практично будь-яке харчове виробництво пов'язане з утворенням, переробкою або руйнуванням суспензій.

23.3 Аерозолі

Аерозолями називають дисперсні системи з газоподібним середовищем. Аерозоль з рідкою дисперсною фазою називають туманом, з твердою – димом, пилом або порошком. Для одержання аерозолів застосовують пульверизатори, за допомогою яких у газовому середовищі розбризкують рідину або порошок. Аерозолі можна одержати також під час перебігу хімічних реакцій.

Особливості молекулярно-кінетичних властивостей аерозолів пов'язані з низькою в'язкістю і густиною газового дисперсійного середовища. Броунівський рух, дифузія і седиментація в аерозолях перебігають набагато інтенсивніше ніж у лізолях.

Аерозолі виявляють електричні властивості, які пов'язані з наявністю зарядів на аерозольних часточках. На поверхні часточок адсорбуються іони, які утворюються в повітрі внаслідок іонізації газів під дією ультрафіолетових або космічних променів. Під час осідання заряджених часточок в аерозолях виникає потенціал седиментації. У великих об'ємах аерозолів, таких як земна

атмосфера, під час переміщення крапель води виникають дуже великі електричні поля, що призводить до появи блискавок.

23.4 Порошки

Порошки можна розглядати як аерозолі з твердою дисперсною фазою, які піддали коагуляції і утворили з них осад. Залежно від розмірів часточок для порошків прийняті такі назви: пудра ($a < 2$ мкм), пил ($a = 2,0 \dots 20$ мкм), пісок ($a > 20$ мкм). Порошки звичайно одержують подрібненням твердих тіл за допомогою млинів.

Більшість порошків неоднорідні за розміром часточок. Сукупність часточок певного розміру складають фракцію. Для визначення фракційного складу пудри або пилу в лабораторіях застосовують мікроскопічний та седиментаційний методи. Для визначення складу порошків з розмірами часточок більше 50 мкм широко застосовують ситовий аналіз. Ситовий аналіз здійснюють шляхом просіювання порошків через набір стандартних сит з квадратними отворами, розміри яких послідовно зменшують зверху вниз. Зважуючи масу порошку, що залишився на кожному ситі, будують гістограму розподілу часточок порошку (рис. 23.2) і визначають його фракційний склад. Для цього на вісі абсцис відкладають розміри часточок, які відповідають розмірам отворів відповідних сит, а на вісі ординат масу порошків, що залишилася на цих ситах.

Часточки порошку завжди знаходяться в контакті між собою. Ця особливість визначає технологічні характеристики порошків, насамперед їх насипну густину і текучість. Для визначення насипної густини в попередньо зважений мірний циліндр маленькими порціями, легенько по ньому постукуючи, насипають порошок. Після чого циліндр знову зважують. Насипна густина визначається як маса одиниці об'єму порошку, вільно насипаного в мірну ємність.

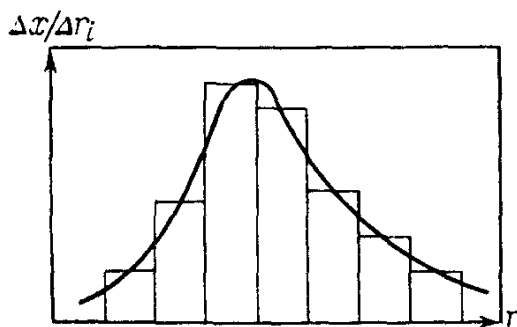


Рисунок 23.2 – Гістограма розподілу часточок порошку за розмірами

Текучість порошків визначають за швидкістю його висипання через калібрований отвір діаметром 1,5...4,0 мм. Оцінку текучості порошку також роблять за допомогою кута природного відхилення – кута, утвореного порошком, насипаним у вигляді конусу, і горизонтальною площиною. Чим менший кут відхилення, тим більша текучість порошку. На текучість порошків впливає їх густина і вологість, розмір, форма і стан поверхні порошинок.

Під час пересипання деякі порошки розпилюються, що призводить до їх неминучих втрат і засміченню приміщень. Щоб запобігти цьому явищу порошки гранулюють. **Гранулюванням** називають процес переведення порошків у гранули – агрегати різноманітної (найчастіше сферичної) форми значно більші за розміром, ніж порошинки. Гранули менше розпилюються, більш стійкі під час зберігання, їх зручно фасувати і дозувати.

Лекція № 24. Будова і фізичний стан полімерів

План лекції

1. Класифікація ВМС.
2. Фізичний стан полімерів.
3. Фракціонування ВМС.

Рекомендована література: [1] С.115-117, [2] С.120, 125-126, [3] С.551-586, [4] С.149-153, [5] С.66.

24.1 Класифікація ВМС

Високомолекулярними сполуками (ВМС) називають речовини, молекули яких складаються з великої кількості атомів (десятки і сотні тисяч), а молярна маса сягає $10^4 \dots 10^6$ г/моль і більше. Молекули ВМС називають макромолекулами, їх розміри знаходяться в інтервалі – 1...100 нм. Унаслідок значної молярної маси ВМС нелеткі і не здатні до перегонки. Під дією зовнішніх факторів (температури, кисню, вологості) макромолекули легко піддаються деструкції, тобто змінюють свою форму і розпадаються. Більшість ВМС під час нагрівання поступово розм'якшуються, тобто не мають чіткої температури плавлення. Температура розкладання цих речовин нижча за їх температуру кипіння. ВМС не можуть знаходитися в газоподібному стані.

ВМС, молекули яких побудовані шляхом багаторазового повторення тих чи інших структурних одиниць, називають **полімерами**.

За походженням ВМС поділяються на природні і синтетичні. Особливо велику роль у життєдіяльності людини займають природні ВМС, до яких належать білки і полісахариди – основні поживні речовини, а також нуклеїнові кислоти, натуральний каучук та інші біополімери.

Білки або протеїни – найскладніші за будовою сполуки в природі. Молярна маса деяких білків перевищує 1 млн. г/моль. Макромолекули білків побудовані з залишків α -амінокислот. Виняткова властивість протеїнів – самоорганізація будови, тобто вони здатні самочинно створювати певну властиву тільки даному типу білків просторову структуру. Білки є основою будь-якого живого організму, вони входять до складу м'язів, хрящів, сухожиль та шкіри, складають основу біомембран – найважливіших частин клітин. Білки відіграють ключову роль в метаболізмі клітин, складаючи матеріальну основу їх хімічної діяльності. Біологічні функції білків вкрай різноманітні. В організмі людини вони виконують різноманітніші функції: каталітичні (ферменти), регуляторні (гормони), структурні (колаген, фіброїн), рухові (міозин), транспортні (гемоглобін, міоглобін), захисні (імуноглобуліни, інтерферони), запасні (казеїн, альбумін) тощо. Уся діяльність організму тварин (розвиток, рух, функціональна діяльність) пов'язані з білками. Білки – найважливіша складова частина їжі людини: постачальник необхідних їм амінокислот.

Білки мають амфотерні властивості, вони розчиняються в розчинах лугів і кислот. З водних розчинів білки виділять за допомогою спиртів, сильних електролітів тощо. Білки нестійкі до дії температури. Під час нагрівання відбувається денатурація білків, і вони переходять в нерозчинну форму.

Найбільш поширеними в природі **полісахаридами** є крохмаль і целюлоза. Макромолекули крохмалю складаються з ланок α -глюкози і мають різну довжину. Крохмаль – найважливіший харчовий продукт, він складає основну поживну частину хліба, картоплі, різноманітних круп. Фактично природний крохмаль є сумішшю полісахаридів, які відрізняються не тільки розміром макромолекул, але й будовою. У воді крохмаль набрякає, утворюючи однорідну густу рідину – клейстер. Піддаючи крохмаль гідролізу одержують декстрин, патоку і глюкозу.

Целюлоза або клітковина – основна частина рослин, яка надає їм міцності та еластичності. Макромолекули клітковини складаються з ланок β -глюкози і мають значно більшу довжину, ніж макромолекули крохмалю.

До переваг **синтетичних ВМС** відносять те, що їх можна одержати з заданими властивостями – міцністю, еластичністю, хімічною і термічною стійкістю. Синтетичні ВМС одержують двома методами: полімеризацією і поліконденсацією. Сучасна промисловість синтезує тисячі типів ВМС. Найбільш поширеними з них є поліетилен, полістирол, поліаміди тощо.

За будовою полімери поділяються на лінійні, розгалужені і просторові (рис. 24.1). Лінійні ВМС складаються з окремих ланцюгів, не зв'язаних між собою хімічними зв'язками. Довжина ланцюга при цьому перебільшує його поперечні розміри в тисячі разів. Висока гнучкість лінійних ланцюгів дозволяє макромолекулам скручуватися в клубки. Частина ланцюгу, в якій здійснюється його повний поворот, називається сегментом. У найбільш гнучких полімерах, таких як каучук, у сегментах міститься не більше 20 атомів Карбону.

В просторових полімерах наявність хімічних зв'язків між ланцюгами призводить до утворення сітчастого каркасу. Просторова структура може утворюватися безпосередньо під час одержання ВМС або внаслідок спеціальних реакцій. При цьому погіршується еластичність полімеру і збільшується його твердість. Розгалужені полімери за своїми властивостями займають проміжне положення між лінійними та сітчастими.

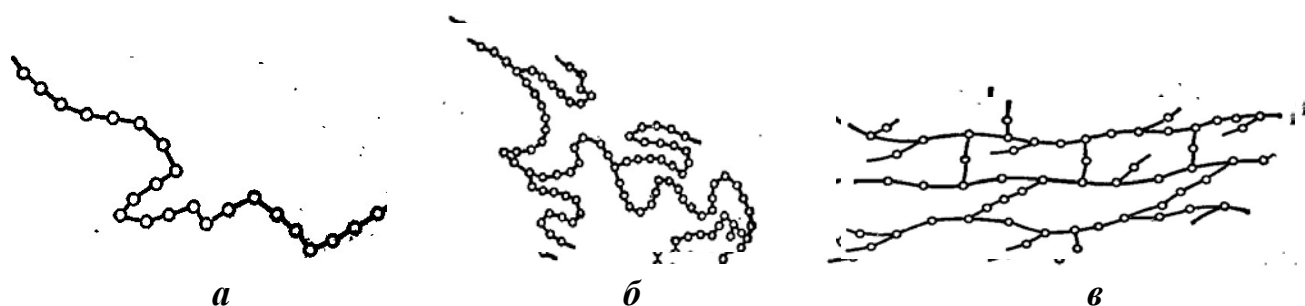


Рисунок 24.1 – Будова макромолекул полімерів: *a* – лінійна; *б* – розгалужена; *в* – просторова.

За формою макромолекул розрізняють глобулярні і фібрилярні ВМС. У глобулярних ВМС, таких як білки, молекули згорнуті в кулясті утворення – **глобули**. Під впливом зовнішніх сил глобулярні ВМС можуть розгортатися і переходити в фібрилярну форму. Фібрилярні ВМС, такі як целюлоза, складаються з випрямлених лінійних або слабо розгалужених макромолекул, які об'єднані в окремі пачки молекул – **фібрили**.

24.2 Фізичний стан полімерів

Більшість ВМС – аморфні речовини. ВМС можуть знаходитись у трьох фізичних станах: склоподібному, в'язкотекучому та високоеластичному. У кожному з цих станів ВМС мають певний комплект фізичних властивостей.

За низьких температур швидкість переміщення макромолекул лінійних або розгалужених ВМС стає мінімальною, їх ланцюги практично не змінюють свого взаємного розташування. Такий стан ВМС називається *склоподібний*. Прикладом ВМС у склоподібному стані можуть бути штучні волокна. Можливість ВМС знаходитися у *високоеластичному* стані зумовлена високою гнучкістю довгих ланцюгових молекул. У такому стані в полімерах змінюється тільки взаємне розташування окремих сегментів ланцюгу макромолекули, а сама вона практично не рухається відносно інших макромолекул. За більш високих температур стає можливим взаємне переміщення молекул полімеру відносно одна одної. За цих умов лінійні ВМС здатні текти, тому такий стан називають *в'язкотекучим*.

Температура є основним фактором, що впливає на процеси переходу полімеру з одного стану в інший. Температуру, за якої охолоджуваний полімер переходить з високоеластичного стану в склоподібний називають температурою склування, а момент переходу ВМС у в'язкотекучий стан характеризується температурою текучості.

24.3 Фракціонування ВМС

У реакціях полімеризації або поліконденсації внаслідок незначних відхилень в умовах, за яких формуються полімери, утворюються макромолекули різної довжини. Тому більшість ВМС є полідисперсною сумішшю полімергомологів. Для одержання ВМС більш однорідних за ступенем полімеризації проводять їх фракціонування. Фракціонування найчастіше проводять методом розчинення. При збільшенні молярної маси полімерів у гомологічному ряді, їх здатність до розчинення в одному й тому розчиннику знижується. Низькомолекулярні члену ряду можуть необмежено розчинятися в рідині, з якою високомолекулярні члени того ж ряду навіть не змішуються.

Для розділення полідисперсного полімеру на окремі фракції його занурюють у розчинник, який розчиняє тільки низькомолекулярні члени гомологічного ряду цього полімеру. Потім проводять обробку зразка ВМС, що залишився, іншим розчинником, в якому розчиняються більш високомолекулярні члени ряду і т.д. Видаляючи відгонкою леткі розчинники з одержаних розчинів одержують низку зразків ВМС з різною молярною масою.

Для прискорення процесу фракціонування можна користуватися методом екстракції: полімер занурюють у суміш двох рідин, одна з яких є хорошим розчинником для полімеру, а в іншій він розчиняється погано. Декілька разів змінюючи співвідношення рідин у суміші проводять розділення полімеру на фракції. Наприклад, для фракціонування каучуку застосовують суміші спирту і бензолу в різних співвідношеннях компонентів.

Лекція № 25. Набрякання ВМС

План лекції

1. Механізм процесу набрякання ВМС.
2. Характеристики процесу набрякання. Ступінь набрякання.
3. Термодинаміка процесів набрякання. Теплоота набрякання.

Рекомендована література: [1] С.117-120, [2] С.123-124, [3] С.590-592, [4] С.153-157, [5] С.66-68.

25.1 Механізм процесу набрякання ВМС

ВМС мають вибірккову розчинність. Полімери, утворені з полярних мономерів, добре розчиняються в полярних розчинниках і, навпаки, неполярні полімери розчиняються в неполярних розчинниках. Повністю розчинитися можуть лише лінійні та розгалужені полімери. Процес розчинення полімерів має особливість: перш ніж розчинитися полімер набрякає, тобто поглинає розчинник, збільшуючись за масою і об'ємом. Набрякання супроводжується зміною структури полімеру.

Якщо полімер і розчинник приводять у контакт, то починається проникнення рухомих молекул розчинника в об'єм полімеру: вони розсувають кільця ланцюгів полімеру, розпушуючи його. Це пов'язано з тим, що в аморфних ВМС макромолекули упаковані не щільно, і внаслідок теплового руху гнучких ланцюгів між ними з'являться шпари, в які можуть проникнути малі за розміром молекули розчинника. Фактично ми маємо дифузю молекул розчинника в об'єм полімеру. Таке явище називають *набряканням*. Під час набрякання лінійних полімерів через деякий час відстань між макромолекулами збільшується настільки, що макромолекули починають відриватися одна від одної і розподілятися в об'ємі розчинника, утворюючи гомогенний розчин ВМС. Цей процес називається необмеженим набряканням і закінчується він повним розчиненням полімеру.

Для сітчастих полімерів характерне обмежене набрякання. Наявність хімічних зв'язків між макромолекулами не дає їм можливості відриватися від зразка і переходити в розчин. Набрякання сітчастих полімерів закінчується утворенням драглів. Чіткої межі між обмеженим і необмеженим набряканням не існує. Так, під час нагрівання обмежене набрякання желатину у воді переходить в необмежене.

25.2 Характеристики процесу набрякання

Ступінь набрякання визначається кількістю рідини, що поглинається одиницею маси або об'єму сухого зразка полімеру. Визначають ступінь набрякання ваговим або об'ємним методами. Ваговий метод полягає в зважуванні зразка полімеру до і після набрякання. Розраховують ступінь набрякання за формулою:

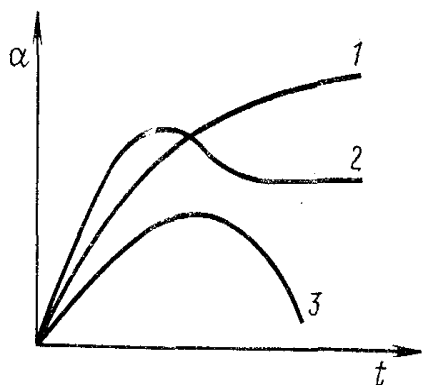
$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (25.1)$$

Об'ємний метод визначення ступеня набрякання ґрунтується на вимірюванні об'єму полімеру до і після набрякання:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \times 100\%, \quad (25.2)$$

де m_0 і V_0 – маса і об'єм зразка полімеру до набрякання; m і V – маса і об'єм полімеру після набрякання.

На рис. 25.1 показані криві, що показують зміну ступеню набрякання полімеру з часом. Під час обмеженого набрякання ступінь набрякання ВМС



досягає максимального значення, після чого залишається сталим. Під час необмеженого набрякання крива $\alpha = f(t)$ проходить через максимум, після чого ступінь набрякання зменшується практично до нуля внаслідок поступового розчинення зразка полімеру.

Рисунок 25.1 – Кінетичні криві набрякання ВМС: 1,2 – обмежене набрякання; 3 – необмежене набрякання.

На ступінь набрякання ВМС впливає низка факторів.

Ступінь набрякання полімерів значною мірою залежить від **будови макромолекул**. Для каучуку – лінійного полімеру характерне необмежене набрякання в бензині ($\alpha = 0$); а після його вулканізації, коли за рахунок сульфідних зв'язків утворюється сітчастий полімер – гума, спостерігається вже обмежене набрякання з $\alpha \approx 1000\%$; якщо ж під час вулканізації каучуку утворюється просторовий полімер з великою кількістю поперечних сульфідних зв'язків (ебоніт), то його ступінь набрякання не перевищує 150%.

Впливає на ступінь набрякання також **гнучкість ланцюгів** полімерів. ВМС з гнучкими ланцюгами легше відділяються від зразка і швидше дифундують в розчинник, оскільки дифузія здійснюється послідовним переміщенням сегментів їх ланцюгів. ВМС з гнучкими ланцюгами набрякають необмежено.

На процес набрякання впливає також **форма макромолекул**. ВМС з молекулами кулястої форми (гемоглобін) під час розчинення практично не набрякають. Це пов'язано з тим, що сферичні макромолекули мають незначну питому поверхню, порівняно з лінійними, і відповідно слабкі когезійні сили. Такі макромолекули легко залишають зразок полімеру, тобто ВМС не набрякає, а розчиняється. У той же час ВМС з витягнутими макромолекулами (целюлоза та її похідні) набрякають дуже сильно, утворюючи в'язкі розчини.

Ступінь набрякання значною мірою залежить від **хімічної природи полімеру і розчинника**. Чим більша хімічна спорідненість розчинника і полімеру тим краще останній набрякає в цьому розчиннику. Так, полістирол у

стиролі має ступінь набрякання – 1200 %, у толуолі – 1000 %, у циклогексані – 150 %, у гексанолі тільки – 4 %, у воді він не набрякає зовсім.

Кінетику набрякання ВМС описують рівнянням реакції I-го порядку:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau}}, \quad (25.3)$$

де ω – швидкість набрякання; α_{τ} – ступінь набрякання зразка ВМС у момент часу τ ; α_{∞} – максимальний ступінь набрякання зразка; k – константа швидкості набрякання – величина, що залежить від природи полімеру та розчинника.

Геометрично швидкість набрякання визначають за величиною тангенсу кута нахилу дотичної до кривої " α – τ ".

На швидкість набрякання ВМС впливає низка факторів.

- **Температура.** З підвищенням температури прискорюється дифузія молекул розчинника в об'єм полімеру, і відповідно збільшується швидкість набрякання останнього.

- **Розміри зразка полімеру.** Підвищення ступеню дисперсності полімеру призводить до збільшення поверхні контакту ВМС і розчинника, збільшення кількості молекул розчинника, що проникають в полімер і, відповідно, до збільшення швидкості процесу набрякання.

- **Вік полімеру.** Під дією кисню повітря, світла, нагрівання та інших чинників полімери за звичайних умов зберігання зазнають хімічних перетворень, що спричиняє зміну їх будови і властивостей. Чим менший вік полімеру тим більші його ступінь та швидкість набрякання.

- **Молярна маса полімеру.** Чим більша молярна маса полімеру, тим повільніше йдуть процеси його набрякання і розчинення в одному й тому ж розчиннику. Це пов'язано з тим, що для відділення від зразка ВМС довгих ланцюгів необхідно затратити більше енергії, ніж для розсування коротких.

25.3 Термодинаміка процесів набрякання ВМС

Набрякання полімерів є самочинним екзотермічним процесом. Тепловий ефект, що супроводжує процес набрякання 1 кг сухого полімеру називається **теплотою набрякання**. Теплоту набрякання визначають дослідним шляхом для кожної пари "полімер-розчинник". Так, під час набрякання у воді желатину виділяється ~28 кДж/кг, крохмалю ~32 кДж/кг.

Встановлено, що під час набрякання ВМС теплота виділяється тільки при поглинанні сухим зразком полімеру перших порцій рідини, а подальше набрякання тепловим ефектом не супроводжується. Це означає, що на першій стадії набрякання має місце міжмолекулярна взаємодія макромолекул ВМС і молекул розчинника, інше кажучи йде екзотермічний процес сольватації ВМС.

На другій стадії набрякання має місце звичайна дифузія молекул розчинника в об'єм полімеру. Відповідно розрізняють дві форми існування розчинника, наприклад води, в полімерах – це зв'язана вода і вільна (капілярна) вода. В харчових біополімерах завжди міститься зв'язана вода: чим вища гідрофільність полімеру, тим більше в ньому зв'язаної води.

Лекція № 26. Поліелектроліти

План лекції

1. Класифікація поліелектролітів.
2. Поліамфоліти.
3. Властивості розчинів поліелектролітів.
4. Висолювання і денатурація білків.

Рекомендована література: [2] С.122, [4] С.158-163, [5] С.68-69.

26.1 Класифікація поліелектролітів

ВМС, що містять функціональні групи, які здатні дисоціювати під час розчинення, називають **поліелектролітами**. Залежно від природи іоногенних груп поліелектроліти поділяють на три групи:

– кислотні поліелектроліти, які містять значну кількість карбоксильних груп ($-\text{COOH}$) або сульфат-груп ($-\text{SO}_3\text{H}$); прикладом кислотних поліелектролітів є поліальгінати, агар-агар тощо;

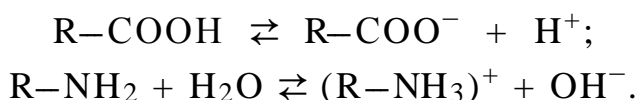
– основні поліелектроліти, що містять функціональні групи, які виявляють основні властивості, наприклад аміногрупи ($-\text{NH}_2$);

– амфотерні поліелектроліти або **поліамфоліти**, що містять одночасно як кислотні, так і основні функціональні групи; прикладом поліамфолітів є білки.

Поліелектроліти широко застосовуються в промисловості, як флокулянти, коагулянти та іоніти. **Флокулянти** – речовини, що здатні утворювати пухкі пластівчасті агрегати з часточок дисперсної фази. Флокулянти застосовують в процесах очистки води, виробництві кормових білків, ліків, харчових добавок.

26.2 Поліамфоліти

Під час розчинення поліамфолітів, наприклад білків, відбувається дисоціація їх функціональних груп:



де R – радикали поліпептидного ланцюгу білку.

Просторова будова макромолекул білків значною мірою залежить від характеру радикалів у залишках амінокислот. Неполлярні радикали амінокислот звичайно розташовуються усередині глобул білків і зумовлюють їх гідрофобні властивості. У той же час полярні радикали, які містять іоногенні групи, розташовуються на поверхні макромолекул і зумовлюють їх електростатичну взаємодію. Полярні неіоногенні радикали, що містять гідроксильні або амідні групи, можуть розташовуватися як на поверхні, так і усереднені макромолекул. Вони приймають участь в утворенні водневих зв'язків.

Заряд макромолекули білка залежить від співвідношення в ній числа кислотних і основних груп, їх ступенів дисоціації і *pH* середовища. В кислому середовищі посилюється дисоціація аміногруп і уповільнюється дисоціація карбоксильних груп. Тому макромолекули білків у кислому середовищі заряджаються позитивно, а в лужному середовищі навпаки – негативно.

Змінюючи pH розчину можна створити умови, за яких заряд макромолекул буде дорівнювати нулю. Такий стан молекул називають ізоелектричним. Значення pH розчину, за якого молекула ВМС стає незарядженою, називається **ізоелектричною точкою** (ІЕТ).

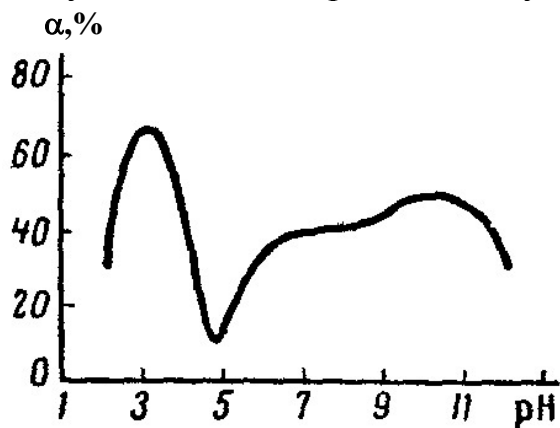
26.3 Властивості розчинів поліелектролітів

Білки здатні зв'язувати воду, тобто виявляють гідрофільні властивості. При цьому вони частково розчиняються і набрякають. Гідрофільність окремих білків залежить від їх будови. Полярні функціональні групи білків, насамперед аміногрупи $-NH_2$, карбоксильні групи $-COOH$ і пептидні групи $-CO-NH-$ притягають до себе молекули води, орієнтуючи їх певним чином на поверхні макромолекул. При цьому утворюється гідратна оболонка, яка оточує глобули білку і запобігає їх агрегації і осадженню, тобто сприяє стабільності розчинів білків.

В ізоелектричній точці білки мають найменшу здатність зв'язувати воду. При зміні значень pH середовища від ізоелектричної точки здатність білків до гідrataції поступово зростає. Глобулярні білки, такі як казеїн, при цьому повністю розчиняються у воді, утворюючи розбавлені розчини.

Фізико-хімічні властивості білків, тобто їх здатність набрякати, утворювати драгли, стабілізувати емульсії і піни, широко використовують в харчовій промисловості. Білки застосовують як емульгатори і піноутворювачі під час виготовлення пастили, зефіру, суфле і т.д.

Залежність фізико-хімічних властивостей розчинів поліамфолітів від pH носить складний характер: поблизу ІЕТ завжди спостерігається їх різка зміна. На рис. 26.1 наведено залежність ступеню набрякання розчину желатину від pH . Можна бачити, що найменше значення ступеню набрякання розчину відповідає ізоелектричній точці желатину – 4,75. Проникнення молекул розчинника в зразки ВМС, що складаються з незаряджених макромолекул, вельми утруднено. При збільшенні або зменшенні pH ступінь набрякання зростає, оскільки внаслідок розпрямлення ланцюгів макромолекул у зразках ВМС відкриваються відносно великі за розмірами шпари. В дуже кислому або сильно лужному середовищах ступінь набрякання знову зменшується: за таких значень pH дисоціація іоногенних груп ВМС придушуються, і макромолекули знову починають згортатися в клубок.



Аналогічну форму залежності від pH мають значення осмотичного тиску, в'язкості та інші фізико-хімічні властивості розчинів ВМС.

Рисунок 26.1 – Залежність ступеню набрякання розчину желатини від pH

26.4 Висолювання і денатурація білків

Розчини ВМС на відміну від золів, які легко коагулюють під час додання незначної кількості електроліту, є стабільними системами. ВМС можна видалити з розчинів у вигляді осадів, але для цього необхідно додати до розчинів значно більшу кількість електроліту. Звичайно для цього застосовують концентровані розчини солей, тому процес називається *висолюванням*. Висолювання – це зворотний процес: високомолекулярні сполуки, виділені з розчину шляхом висолювання, після відмивання від електроліту можна знову перевести в розчин. За своєю здатністю до висолювання ВМС катіони і аніони розташовані в так звані ліотропні ряди. Нижче наведено приклади таких рядів:



Найбільшу здатність висолювати білки з їх розчинів має літій тартрат, а роданіди взагалі не здатні до висолювання ВМС.

Денатурація білків – це складний процес руйнації просторової структури макромолекули під впливом фізико-хімічних чинників (температури, механічної дії, хімічних реактивів, іонізуючих променів, ультразвуку тощо). Ступінь денатурації залежить від інтенсивності впливу чинників. При слабкій дії розгортається третинна структура, якщо вплив сильніший – порушується вторинна структура і макромолекула білку переходить до своєї первинної структури – поліпептидного ланцюгу.

Денатурація супроводжується зміною фізико-хімічних властивостей білків. Знижується розчинність білків, їх здатність до гідратації, втрачається біологічна активність, збільшується в'язкість їх розчинів і т.д.

У технології харчових виробництв і кулінарії особливе значення має теплова денатурація білків. Глобулярні білки, з яких складаються харчові продукти, являють собою клубки поліпептидних ланцюгів, згорнутих у складки. Під час нагрівання хімічні зв'язки між сусідніми ланцюгами або їх складками розриваються, і ланцюги розгортаються. Ступінь теплової денатурації білків залежить від температури, тривалості нагріву і вологості. Все це слід пам'ятати під час розробки режимів термообробки продовольчої сировини або готових харчових продуктів. Дуже важливу роль процеси теплової денатурації відіграють під час бланшування рослинної сировини, сушці зерна, випічці хліба, приготування макаронних виробів. Харчові продукти, що містять денатуровані білки, мають значно більші строки зберігання.

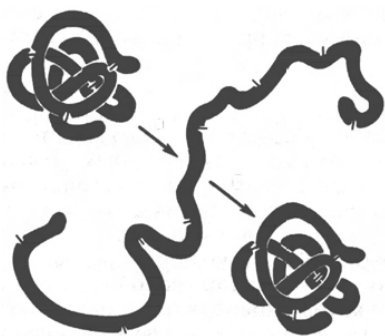


Рисунок 26.2 – Денатурація рибонуклеази: розгортання і повторне згортання

Лекція № 27 Реологічні властивості розчинів ВМС

План лекції

1. Закон Ньютона. В'язкість розчинів ВМС.
2. Віскозиметрія. Основні типи віскозиметрів.
3. В'язкість структурованих систем.
4. Драгли. Синерезис драглів.

Рекомендована література: [1] С.121-126, [2] С.133-135, [3] С.173-174, 592-593, [4] С.55-56, 163-167.

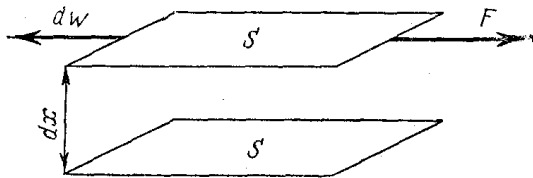
27.1 Закон Ньютона

Наука, що вивчає закономірності деформації твердих тіл та течії рідин під дією механічного навантаження називається реологією. **Закон в'язкої течії рідин** відкрив Ньютон: "Сила внутрішнього тертя, що виявляється під час взаємного переміщення шарів рідини, прямо пропорційна градієнту відносної швидкості цього переміщення і площині поверхні шарів".

Математично закон записується так:

$$F = \eta S \frac{dw}{dx}, \quad (27.1)$$

де F – сила тертя, що діє на поверхню шару рідини в напрямку протилежному його руху; w – відносна швидкість двох шарів рідини площиною S , що знаходяться на відстані x ; η – в'язкість рідини (рис.27.1).



В'язкість можна визначити, як опір рідини взаємному переміщенню її шарів. Вимірюють в'язкість у пуазах, 1 Пз = Н/м·с.

Рисунок 27.1 – До формулювання закону Ньютона

27.2 Віскозиметрія

Розділ реології, що вивчає в'язкість рідин називається **віскозиметрією**. Прилади для вимірювання в'язкості називаються віскозиметрами. Існує ціла низка віскозиметрів, принципи роботи яких ґрунтуються на вимірюванні швидкості таких процесів:

- вільного падіння в рідині кульки певного об'єму або маси (метод Стокса);
- затухання в рідині ультразвукових коливань (метод Кулона);
- кутового обертання робочих поверхонь, що занурені в посудину з рідиною (ротаційні віскозиметри);
- витікання рідини через капілярну трубку (віскозиметри Освальда).

Для характеристики реологічних властивостей розчинів ВМС застосовують такі величини:

- відносна в'язкість – відношення в'язкості розчину до в'язкості розчинника, $\eta_B = \eta / \eta_0$;
- питома в'язкість – відношення збільшення в'язкості розчину порівняно з розчинником до в'язкості самого розчинника, $\eta_{num} = \eta_B - 1$;

– приведена в'язкість – питома в'язкість приведена до одиниці концентрації розчину ВМС, $\eta_{пр} = \eta_{num} / C$;

– характеристична в'язкість являє собою приведену в'язкість за нескінченного розбавлення розчину ВМС, $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{пр}$

Дослідження в'язкості розбавлених розчинів ВМС дає непряму інформацію про їх молярну масу. Залежність характеристичної в'язкості розчинів ВМС від їх молярної маси характеризується **рівнянням Марка-Хаувінка**:

$$[\eta] = k \cdot M^\alpha, \quad (27.2)$$

де k – константа, характерна для кожного гомологічного ряду ВМС; α – коефіцієнт, що враховує ступінь гнучкості ланцюгів ВМС.

Значення α змінюються в інтервалі від 0,5...0,9. Для часточок, що мають сферичну форму вони мінімальні, а для макромолекул витягнутої паличкоподібної форми – максимальні.

27.3 В'язкість структурованих систем

За своїми реологічними властивостям рідини поділяються на дві групи: ньютонівські або ідеально-в'язкі і неньютонівські, для яких закон Ньютона не виконується. До перших відносяться низькомолекулярні розчинники та розчини на їх основі. Їх в'язкість – це величина стала, яка не залежить від напруги зсуву і швидкості течії рідини.

Витягнені і гнучкі макромолекули ВМС здатні злипатися між собою внаслідок міжмолекулярної взаємодії. В результаті утворюються довгі ланцюги, що пронизують весь об'єм рідини. Такі системи, їх називають **структурованими**, подібні до тривимірної просторової сітки, яка містить в собі нерухому рідину (рис. 27.2). Утворення зв'язків між макромолекулами впливає на реологічні властивості розчинів ВМС: їх в'язкість не є величиною сталою і залежить від швидкості течії рідини. За малої швидкості руху рідини, зчеплення між макромолекулами встигає відновитися і в'язкість системи виявляється дуже значною. Висока швидкість руху рідини перешкоджає відновленню зв'язків між макромолекулами ВМС, зменшуючи в'язкість системи.

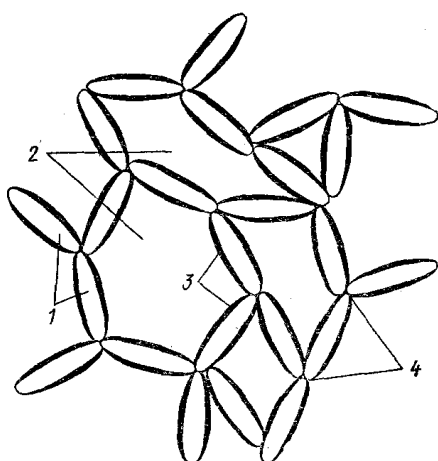


Рисунок 27.2 – Структурований розчин ВМС: 1 – макромолекули; 2 – рідина; 3 – захисні шари; 4 – ділянки позбавлені захисних шарів

На реологічних кривих для таких систем спостерігають дві ділянки з сталою величиною в'язкості. Одна з них відповідає незруйнованій структурі макромолекул ВМС, друга – повністю зруйнованій (рис.27.3). За наявності великого числа зв'язків між макромолекулами ВМС течія їх розчинів стає

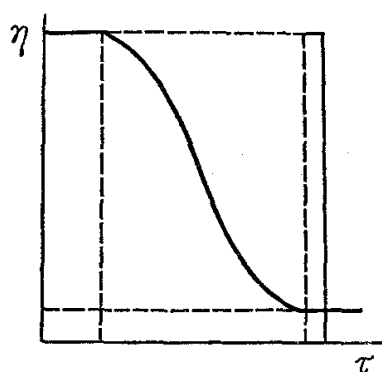
зовсім неможливою. Під дією зовнішніх сил у структурованих системах спостерігається лише пружна деформація, тобто вони ведуть себе подібно твердим тілам. Загальноприйнята назва таких систем – драгли.

27.4 Драгли

Драгли – це структуровані розчини ВМС з властивостями еластичних твердих тіл. Драгли одержують двома методами:

- шляхом застиганням розчинів полімерів, яке полягає в об'єднанні макромолекул у формі сітки;
- обмеженим набряканням сухих ВМС у відповідних розчинниках.

На процес утворення драглів істотно впливає природа ВМС, концентрація, температура, наявність в розчинах домішок інших речовин. У концентрованих розчинах здатність ВМС драглити посилюється внаслідок



зменшення відстані між макромолекулами. Здатність драглити збільшується і при зниженні температури, оскільки при цьому уповільнюється рух макромолекул, полегшуючи їх зчеплення. Процес утворення драглів навіть за низької температури потребує певного часу (від хвилин до тижнів) для формування комірчастої об'ємної сітки. В технології харчових виробництв час, потрібний для утворення структури драглів, називають періодом визрівання.

Рисунок 27.3 – Залежність в'язкості розчинів ВМС від напруги зсуву

Драгли можуть виявляти властивості характерні, як для твердих тіл, так і для рідин. Подібно твердим тілам вони здатні зберігати свою форму, виявляти пружні та еластичні властивості. Більшість драглів здатні розріджуватися і переходити в розчин під час механічної дії на них. Цей процес зворотний, оскільки в стані спокою через певний проміжок часу розчин знову драглиє. Властивість драглів багаторазово ізотермічно розріджуватися під час механічній дії і драглити в стані спокою називають *тиксотронією*.

Через те, що до складу драглів входить значна кількість розчинника, вони виявляють властивості рідкого тіла. Так, у драглях можуть відбуватися процеси дифузії низькомолекулярних сполук, які за своїм механізмом і швидкістю практично не відрізняються від дифузії цих сполук у відповідних розчинниках.

Під час тривалого зберігання драгли зазнають суттєвих змін, оскільки процес структурування в драглях не припиняється після їх утворення. При цьому на поверхні драглів з'являються окремі краплини рідини, які зливаючись утворюють розбавлений розчин ВМС. Самочинний процес поділу драглів на дві фази, що супроводжується зменшенням об'єму драглів, називають *синерезисом*. Драгли, стискаючись у процесі синерезису, зберігають форму посудини, в яку були налиті рідини до застигання. Синерезис – це оборотний процес за умов, що з часом у драглях не відбулося хімічних перетворень. Іноді досить незначного нагрівання, щоб драгли, що зазнали синерезису, повернулися у вихідний стан.

Рекомендована до дисципліни література

Основна література

1. Савгіра, Ю. О. Фізична та колоїдна хімія [Текст]: Навчальний посібник / Ю.О. Савгіра [та ін.]. – Харків : ХДУХТ, 2006.– 162 с.
2. Скоробагатий, Я. П. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження. [Текст]: Навчальний посібник / Я. П. Скоробагатий, В. Ф. Федорко. – Львів, Компакт-ЛВ, 2005.– 248 с.
3. Киреев, В. А. Курс физической химии [Текст] / В. А. Киреев. – 6-е изд. – М.: Высшая школа, 1985. – 620 с.
4. Ліпатніков, В. Є. Фізична та колоїдна хімія [Текст] / В. Є. Ліпатніков, К. М. Казаков. – Київ: Вища школа, 1993. – 197 с.
5. Фізична та колоїдна хімія харчових систем. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт. / Укл. Ю. О. Савгіра, С. О. Самойленко. – Харків: ХДУХТ, 2011. – 76 с.

Додаткова література

6. Салем, Р. Р. Физическая химия. Термодинамика / Москва, Физматлит. – 2004.– 352 с.
7. Гельфман, М. И. Коллоидная химия / СПб, Лань, 2004. – 336 с.
8. Миринович, Л. М. Колоїдна хімія. Конспект лекцій / Л. М. Миринович, І. Г. Воробйова. – Суми, СумДУ, 2009. – 69 с.

Навчальне видання

Укладач:

Самойленко Сергій Олексійович

КОРОТКИЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

ХІМІЧНІ ОСНОВИ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Фізична та колоїдна хімія

для студентів напряму підготовки

6.051701 «Харчові технології та інженерія»

піднапряму „Харчова інженерія”

Підп. до друку Формат 60×84 1/16 Папір газет. Друк. офс.

Обл.- вид.арк Умов.друк.арк. Тираж прим.

Зам.

Харківська державний університет харчування і торгівлі
610051, Харків - 51, вул. Клочківська, 333.

ДОД ХДУХТ. Харків-51, вул. Клочківська, 333