

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ

## КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

ДЛЯ СТУДЕНТІВ-БАКАЛАВРІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ  
161 «ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ІНЖЕНЕРІЯ».

ДИСЦИПЛІНА "ФІЗИЧНА ХІМІЯ".

РОЗДІЛИ: «РОЗЧИНИ», «ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ»,  
«ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА», «АДСОРБЦІЯ»

ЧАСТИНА 2

Затверджено на засіданні  
кафедри фізичної хімії.  
Протокол № 1 від 8.01.2023

Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2023 р.

Конспект лекцій для студентів-бакалаврів спеціальності 161 «Хімічна технологія та інженерія». Дисципліна «Фізична хімія». Розділи: «Розчини», «Електрохімія», «Поверхневі явища», «Адсорбція». Частина 2. / Укл.: Д.В. Гиренко, Т.В. Лук'яненко . – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2023. – 130 с.

Укладачі: Д.В. Гиренко, д.х.н.  
Т.В. Лук'яненко, д.х.н.

Відповідальний за випуск А.Б. Веліченко, д.х.н.

#### Навчальне видання

Конспект лекцій для студентів-бакалаврів спеціальності 161 «Хімічна технологія та інженерія». Дисципліна «Фізична хімія». Розділи: «Розчини», «Електрохімія», «Поверхневі явища», «Адсорбція». Частина 2.

Укладачі: ГИРЕНКО Дмитро Вадимович  
ЛУК'ЯНЕНКО Тетяна Вікторівна

Редактор Л.М. Тонкошкур  
Комп'ютерна верстка Т.М. Кижло

Підписано до друку 04.02.23. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф. Умов. друк. арк. 1,59. Обл.-вид. арк. 1,65. Тираж 50 прим. Зам. № 42. Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

---

УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.

---

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

## ЗМІСТ

|  |    |
|--|----|
| 1. Розчини неелектролітів. Ідеальні розчини .....  | 6  |
| 1.1. Способи вираження концентрацій розчинів .....                                       | 7  |
| <i>Моляльна концентрація або моляльність</i> .....                                       | 7  |
| <i>Молярна концентрація або молярність</i> .....   | 7  |
| <i>Молярна частка</i> .....  | 7  |
| <i>Відсоткова концентрація</i> .....   | 8  |
| 1.2. Закон Рауля .....   | 8  |
| 1.3. Кріо- і ебуліоскопічні ефекти .....   | 10 |
| 1.4. Розчинність газів у рідинах. Закон Генрі.....                                       | 13 |
| 1.5. Осмос .....   | 15 |
| 1.6. Закон розподілу. Екстракція .....   | 18 |
| 2. АНАЛІЗ ДІАГРАМ КИПІННЯ. ПЕРЕГОНКА .....   | 21 |
| 2.1. Відхилення від закону Рауля.....  | 21 |
| <i>Діаграма кипіння рідин, що необмежено розчиненні одна в одній без азеотропу</i> ..... | 23 |
| <i>Діаграма кипіння рідин, що необмежено розчинні одна в одній з азеотропом</i> .....    | 27 |
| <i>Діаграма кипіння нерозчинених одна в одній рідин</i> .....                            | 28 |
| <i>Діаграма кипіння рідин, що обмежено розчинні одна в одній</i> .....                   | 29 |
| <i>Перегонка</i> .....   | 31 |
| 3. Розчини електролітів.....   | 34 |
| 3.1. Електроліти .....   | 34 |
| 3.2. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса .....                                   | 36 |
| <i>Загальні положення теорії Арреніуса:</i> .....  | 36 |
| <i>Недоліки теорії електролітичної дисоціації Арреніуса</i> .....                        | 39 |
| 3.3. Причини електролітичної дисоціації .....  | 39 |
| 3.4. Механізм електролітичної дисоціації .....   | 40 |
| 3.5. Іонна сила розчину .....  | 42 |
| 3.6. Іонний добуток води. рН .....   | 43 |
| 3.7. Іон-іонна взаємодія у розчинах електролітів .....                                   | 44 |
| 3.8. Теорія сильних електролітів Дебая-Гюккеля .....                                     | 47 |
| 3.9. Електрична провідність розчинів. Числа переносу .....                               | 48 |
| 3.10. Питома електропровідність.....   | 52 |
| 3.11. Молярна (еквівалентна) електропровідність.....                                     | 54 |
| 4. Рівноважні електродні процеси .....   | 58 |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.1. Електрохімічний потенціал.....                                 | 58        |
| 4.2. Електрохімічні кола .....                                      | 62        |
| 4.3. Контактна різниця потенціалів .....                            | 63        |
| 4.4. Гальванічні кола .....   | 65        |
| 4.5. Рівноважний електродний потенціал. Причини виникнення ПЕШ..... | 67        |
| 4.6. Будова ПЕШ.....  | 69        |
| 4.7. Стандартний електродний потенціал .....                        | 70        |
| 4.8. Гальванічний елемент .....                                     | 72        |
| 4.9. Термодинаміка гальванічного елемента .....                     | 75        |
| 4.10. Класифікація електродів.....                                  | 76        |
| <i>Електроди 1-го роду.....</i>                                     | <i>76</i> |
| <i>Електроди 2-го роду.....</i>                                     | <i>77</i> |
| <i>Окисно-відновні електроди.....</i>                               | <i>79</i> |
| <i>Газові електроди.....</i>  | <i>80</i> |
| 4.11. Методи визначення рН .....                                    | 81        |
| <i>Визначення рН за допомогою водневого електрода.....</i>          | <i>81</i> |
| <i>Визначення рН за допомогою скляного електрода.....</i>           | <i>82</i> |
| <i>Визначення рН за допомогою хінгідронного електрода.....</i>      | <i>82</i> |
| 4.12. Закони електролізу.....                                       | 83        |
| 5. Поверхневі явища.....  | 84        |
| 5.1. Поверхневий натяг .....  | 84        |
| 5.2. Ліофільна та ліофобна взаємодія.....                           | 86        |
| 5.3. Термодинаміка поверхневого шару .....                          | 87        |
| 5.4. Довільне зменшення поверхневої енергії.....                    | 91        |
| 5.5. Тиск під викривленою поверхнею. Рівняння Лапласа .....         | 93        |
| 5.6. Змочування і розтікання рідин.....                             | 94        |
| 5.7. Когезія, адгезія, коефіцієнт розтікання.....                   | 97        |
| 5.8. Капілярні явища .....  | 99        |
| 5.9. Тиск насиченої пари над викривленою поверхнею.....             | 103       |
| 6. Адсорбція.....   | 104       |
| 6.1. Кількісне описання адсорбції .....                             | 105       |
| 6.2. Адсорбційне рівняння Гіббса.....                               | 108       |
| 6.3. Адсорбція на межі розчин–газ.....                              | 111       |

|  |     |
|--|-----|
| 6.4. Енергетичні параметри адсорбції.....                            | 113 |
| 6.5. Ізотерми мономолекулярної адсорбції.....                        | 115 |
| <i>Ізотерма Генрі</i> .....  | 115 |
| <i>Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра</i> .....              | 115 |
| <i>Ізотерма Шишковського</i> .....                                   | 118 |
| <i>Поверхневі плівки, визначення їх стану та характеристик</i> ..... | 118 |
| <i>Типи поверхневих плівок та визначення їх характеристик</i> .....  | 120 |
| <i>Рівняння ізотерми Фрейндліха</i> .....                            | 123 |
| 6.6. Теорія полімолекулярної адсорбції БЕТ.....                      | 124 |
| 6.7. Молекулярна адсорбція з розчинів.....                           | 126 |
| 6.8. Правило вирівнювання полярностей Ребіндера.....                 | 128 |
| Рекомендована література.....  | 130 |

## 1. РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ. ІДЕАЛЬНІ РОЗЧИНИ

Істинним розчином називається однофазна система, утворена не менш як двома компонентами. Склад розчину можна змінювати безперервно у певних межах. Істинний розчин відрізняється від колоїдного і механічної суміші тим, що останні являють собою багатокомпонентні гетерогенні системи. Розчини можуть існувати у трьох агрегатних станах: газоподібні (суміш газів), тверді (тверді розчини) і у рідкому. В рідких розчинах розрізняють розчинник і розчинену речовину. **Розчинник** – рідкий компонент розчину, що є в надлишку порівняно з іншими компонентами, які знаходяться у розчині в меншій кількості і називаються розчиненими речовинами. Розчинені речовини можуть бути у твердому, рідкому і газоподібному станах. Рідини і рідкі розчини мають елементи кристалічної структури, проміжну будову між газом і твердою речовиною. Молекули рідини знаходяться у хаотичному тепловому русі, кожна молекула оточена іншими молекулами на деяких відстанях, зберігається так званий ближній порядок, що має статистичний характер.

Між часточками (атомами, молекулами, іонами) у рідині і у розчині діють фізичні (Ван-дер-Ваальсові) та хімічні сили. Часточки розчиненої речовини, що знаходяться у розчині, взаємодіють одна з одною і з молекулами розчинника. Під дією цих сил відбувається дисоціація та асоціація часточок, утворення хімічних сполук різної стійкості і складу. Так, наприклад, в процесі розчинення іонної кристалічної речовини у воді відбувається зближення іонів з диполями води, потенційна енергія системи при цьому зменшується і виділяється теплота. Розчинення супроводжується стисканням, яке розглядається як ущільнення розчинника навколо іонів і утворення біля кожного іона шару тісно зв'язаних з іоном молекул розчинника. Взаємодія між молекулами розчинника і розчиненої речовини – сольватація. Розрізняють первинну сольватну оболонку – вплив іона на найближчі молекули розчинника, які при цьому втрачають незалежний рух і переміщуються разом з іоном та вторинну сольватну оболонку, коли відбувається дія на більш віддалені молекули розчинника, що впливають на макроскопічні властивості розчину. Властивості розчину суттєво залежать від його складу. Важливіша характеристика – концентрація компонентів.

## 1.1. Способи вираження концентрацій розчинів

Введемо наступні позначення: індекс 1 відноситься до розчинника; індекс 2 відноситься до розчиненої речовини.

### Моляльна концентрація або моляльність

**Моляльність** – це кількість речовини (в моль), розчиненої в 1 кг розчинника:

$$m_2 = \frac{n_2 [\text{моль}]}{g_1 [\text{кг}]}.$$

$$\text{Розмірність } [m] = \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Моляльна концентрація не залежить від температури.

### Молярна концентрація або молярність

**Молярність** – кількість речовини (в моль), розчиненої в одиниці об'єму розчину:

$$C_2 = \frac{n_2}{V_{\text{розчину}}}$$

$$\text{Розмірність } [C] = \frac{\text{моль}}{\text{л}} \text{ або } \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}; 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 1000 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}.$$

Молярна концентрація залежить від температури.

### Молярна частка

Молярна частка – це відношення кількості даного компонента (в моль) до загальної кількості молів речовин у системі:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Якщо система двокомпонентна, то

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ і } x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$

Молярна частка безрозмірна. Сума мольних часток всіх компонентів у розчині (системі) дорівнює одиниці:

$$\sum x_i = 1.$$

## Відсоткова концентрація

Буває масовою, молярною, об'ємною.

Масова відсоткова концентрація:  $\omega = \frac{g_i}{\sum g_i} \cdot 100\%$ ;  $[\omega] = \text{мас.}\%$ .

Молярна відсоткова концентрація:  $\omega = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%$ ;  $[\omega] = \text{мол.}\%$ .

Об'ємна відсоткова концентрація:  $\omega = \frac{V_i}{V_{\text{розчину}}} \cdot 100\%$ ;  $[\omega] = \text{об.}\%$ .

## 1.2. Закон Рауля

Будь-яка рідина характеризується рівноважною концентрацією пари над її поверхнею при даній температурі, яка виражається у вигляді тиску насиченої пари (Табл. 1.1).

Величина тиску насиченої пари визначається природою рідини (її молекулярною масою та енергією міжмолекулярної взаємодії) і температурою. Чим менше молекулярна маса і слабше сила міжмолекулярної взаємодії, тим рідина більш летка і, як наслідок, вона характеризується більш високим тиском насиченої пари.

Таблиця 1.1 Залежність тиску насиченої пари від температури для деяких рідин ( $P_{0,1}$ , мм.рт.ст.)

| №п/п  | Рідина              | Температура, °С |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |       |
|---|---------------------|-----------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
|   |                     | 20              | 30   | 40   | 50   | 60    | 70   | 80   | 90   | 100  | 120  | 130  | 150   |
| 1   | Вода                | 17,5            | 31,9 | 55,4 | 92,6 | 149,5 | 233  | 355  | 526  | 760  | 1489 | 2025 | 3568  |
| <b>НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ</b>                        |                     |                 |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |       |
| 2   | Пентан              | 422             | 612  | 864  | 1191 | 1605  | 2121 | 2754 | 3518 | 4429 | 6750 | 8189 | 11693 |
| 3   | Гексан              | 120             | 186  | 278  | 403  | 570   | 787  | 1064 | 1410 | 1838 | 2981 | 3719 | 5587  |
| 4   | Гептан              | 35              | 58   | 92   | 141  | 209   | 302  | 426  | 587  | 792  | 1369 | 1757 | 2779  |
| 5   | Октан               | 10,4            | 18,3 | 30,9 | 50   | 78    | 118  | 174  | 250  | 350  | 645  | 853  | 1422  |
| <b>АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ ТА ЇХ ПОХІДНІ</b>        |                     |                 |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |       |
| 6   | Бензол              | 74,7            | 118  | 181  | 269  | 389   | 547  | 754  | 1016 | 1344 | 2238 | 2825 | 4347  |
| 7   | Толуол              | 25,5            | 39,5 | 64   | 98   | 147   | 204  | 299  | 408  | 571  | 973  | 1350 | 2058  |
| 8   | Хлорбензол          | 8,8             | 15,5 | 26   | 42   | 65,5  | 97,9 | 145  | 208  | 293  | 543  | 719  | 1211  |
| 9   | м-Ксилол            | 6,1             | 11,0 | 18,8 | 30,9 | 49,1  | 75,4 | 113  | 164  | 232  | 440  | 589  | 1006  |
| <b>СПИРТИ І ОРГАНІЧНІ КИСЛОТИ</b>                 |                     |                 |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |       |
| 10  | Бутиловий спирт     | 4,4             | 9,5  | 18,6 | 33,7 | 59,2  | 112  | 165  | 255  | 386  | 833  | 1150 | 2140  |
| 11  | Ізопропиловий спирт | 32,4            | 59,1 | 106  | 177  | 289   | 455  | 692  | 1021 | 1460 | 2790 | 3800 | 6906  |
| 12  | Метиловий спирт     | 96              | 160  | 261  | 406  | 625   | 927  | 1341 | 1897 | 2621 | 4751 | 6242 | 10486 |
| 13  | Мурашина кислота    | 33,1            | 52,2 | 82,6 | 126  | 190   | 280  | 398  | 552  | 753  | 1310 | 1699 | 2749  |
| 14  | Оцтова кислота      | 11,7            | 20,6 | 34,8 | 56,6 | 88,9  | 136  | 202  | 294  | 417  | 784  | 1068 | 1844  |
| 15  | Етиловий спирт      | 43,9            | 78,8 | 135  | 222  | 353   | 543  | 813  | 1187 | 1692 | 3223 | 4320 | 7601  |
| <b>ЕТЕРИ, КЕТОНИ, СІРКО- І ХЛОРВМІСНІ СПОЛУКИ</b> |                     |                 |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |       |
| 16  | Ацетон              | 185             | 283  | 422  | 613  | 861   | 1190 | 1611 | 2142 | 2797 | 4547 | 5670 | 8558  |
| 17  | Дихлоретан          | 60,5            | 97,7 | 152  | 229  | 338   | 480  | 664  | 906  | 1220 | 2050 | 2580 | 4122  |
| 18  | Діетиловий ефір     | 437             | 641  | 914  | 1271 | 1728  | 2301 | 3009 | 3870 | 4901 | 7550 | 9205 | 13260 |
| 19  | Хлороформ           | 106             | 246  | 366  | 526  | 740   | 1019 | 1403 | 1865 | 2429 | 3926 | 4885 | 6747  |



Якщо розчин складається з декількох летких компонентів, то кожний з них вносить свій вклад в загальний тиск насиченої пари. Загальний тиск пари складається з парціальних тисків пари.

**Закон Рауля: парціальний тиск пари леткого компонента прямо пропорційний його молярній частці у розчині.**

$$P_i = P_{0,i} \cdot x_i \quad (1.1)$$

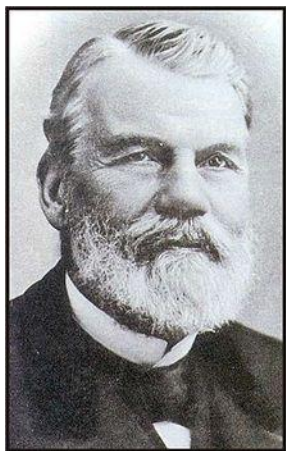
Якщо у розчині два летких компоненти А і В, то  $x_A + x_B = 1$  і закон Рауля буде виглядати:

$$P_A = P_{0,A} \cdot x_A \text{ і } P_B = P_{0,B} \cdot x_B.$$
$$P_A = P_{0,A} \cdot (1 - x_B) \quad (1.2)$$

Якщо в леткому розчиннику (1) розчинена нелетка речовина (2), то тиск насиченої пари розчинника буде також пропорційним молярній частці розчинника у розчині:

$$P_1 = P_{0,1} \cdot (1 - x_2)$$

$$P_1 = P_{0,1} - P_{0,1} \cdot x_2$$



**Франсуа Марі Рауль** (1830-1901) – французький хімік і фізик, член-кореспондент Паризької академії наук. Наукова діяльність Рауля почалась у 1863 р.; його перші дослідження відносились до переходу хімічної енергії в енергію електричного струму. В своїх дослідженнях Рауль намагався пояснити відмінність між кількістю теплоти, виділеною в гальванічному елементі і вчисленою за законом Джоуля-Ленца, різними вторинними процесами. Головною заслугою Рауля стали виконані ним дослідження щодо зниження температури замерзання і зниження пружності пари (підвищення температури кипіння) розчинника при введенні у нього розчиненої речовини. Перша частина цих досліджень була опублікована в 1882 р., і належить до одних з перших блискучих досліджень в області фізичної хімії розчинів. Рауль провів численні вимірювання температур замерзання і кипіння водних і неводних розчинів різних речовин і прийшов до висновку: кількості різних речовин, які визивають однакове (порівняно з чистим розчинником) зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння, залежать тільки від їх молекулярних мас. Закони Рауля дали можливість визначати молекулярні маси за зниженням температури замерзання або за підвищенням температури кипіння розбавлених розчинів. Рауль ввів у хімію термін "кріоскопія"; сконструював для газового аналізу газову горілку (1876), яку пізніше вдосконалив Р. В. Бунзен. Відкрив закон зниження стисливості розчинів зі збільшенням їх концентрації, виявив тіофен в технічному бензолі.

**Відносне зниження тиску насиченої пари над розчином нелеткого компонента дорівнює його молярній частці у розчині:**

$$\frac{P_{0,1} - P_1}{P_{0,1}} = x_2 \quad (1.3)$$

Розчини, для яких виконується закон Рауля, називаються **ідеальними**. **Властивості розчинів**, які залежать від числа часточок розчиненої речовини, але не залежать від їх природи, називаються **колігативними властивостями**.

### 1.3. Кріо- і ебуліоскопічні ефекти

При введенні у леткий розчинник нелеткої речовини (наприклад, при розчиненні глюкози у воді) відповідно до закону Рауля, тиск насиченої пари зменшиться пропорційно зменшенню молярної частки розчинника при утворенні розчину.

На схематичній діаграмі стану (Рис. 1.1) лінія залежності тиску насиченої пари від температури для чистого розчинника (лінія ОА) зсувається вниз (лінія О'А'), тиск насиченої пари над розчином у всьому діапазоні температур зменшується. При зовнішньому тиску  $P_{\text{зовніш}}$  температура кипіння чистого розчинника складає  $T_{\text{к},0}$ . При температурі  $T_{\text{к},0}$  розчин кипіти не буде, тому що перестає виконуватись умова кипіння рідини ( $P_{\text{нас.парі}} = P_{\text{зовніш}}$ ). Для того, щоб розчин закипів необхідно його нагріти до температури  $T_{\text{к}}$ . При температурі  $T_{\text{к}}$  тиск насиченої пари стає рівним зовнішньому тиску (виконується умова кипіння рідини), розчин починає кипіти.

**Ебуліоскопічний ефект** (від лат. *ebullio* – «кипіти» і др.-грец. *σκοπέω* – «спостерігаю») – це ефект підвищення температури кипіння розчину порівняно з температурою кипіння чистого розчинника.

Величина ебуліоскопічного ефекту (1.4) дорівнює різниці між температурою кипіння розчину і температурою кипіння чистого розчинника при даному тиску:

$$\Delta T_{\text{Кип}} = T_{\text{к}} - T_{\text{к},0} \quad (1.4)$$

Як впливає з рис. 1.1, при утворенні розчину відбувається зсув потрійної точки і лінії плавлення (ОВ). Температура кристалізації розчину ( $T_{\text{кр}}$ ) при зовнішньому тиску  $P_{\text{зовніш}}$  зсувається у негативну область порівняно з температурою кристалізації чистого розчинника ( $T_{\text{кр},0}$ ).

**Кріоскопічний ефект** (от грек. *κρύο* – «холод» і *σκοπέω* – «спостерігаю») – це ефект зниження температури кристалізації розчину порівняно з температурою кристалізації чистого розчинника.

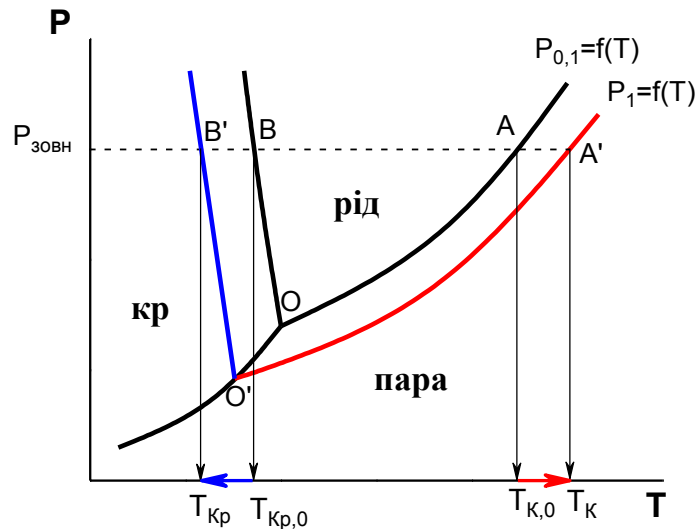


Рис. 1.1. Схематична діаграма щодо ілюстрації знаходження величин ебуліо- і криоскопічних ефектів

Величина криоскопічного ефекту (1.5) дорівнює різниці між температурою кристалізації чистого розчинника і температурою кристалізації розчину при даному тиску:

$$\Delta T_{Kp} = T_{Kp} - T_{Kp,0}. \quad (1.5)$$

При введенні сторонньої речовини у розчинник відбувається зменшення хімічного потенціалу розчинника у розчині (Рис. 1.2). Лінія залежності хімічного потенціалу розчинника від температури зсувається вниз:

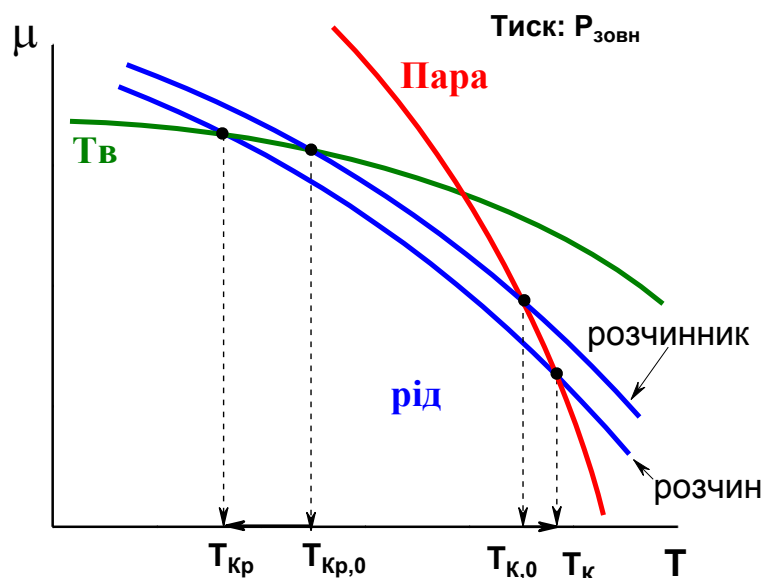


Рис. 1.2. Схематична діаграма, що ілюструє зміну хімічного потенціалу чистого розчинника і розчинника у розчині в залежності від температури.

Величина крио- і ебуліоскопічних ефектів прямо пропорційна моляльній концентрації розчиненого нелеткого компонента:

$$\Delta T_{Kp} = K \cdot m_2; \quad (1.6)$$

$$\Delta T_{Kun} = E \cdot m_2, \quad (1.7)$$

де  $m_2$  – моляльна концентрація розчиненого компонента, моль/кг;  $K$  – кріоскопічна постійна;  $E$  – ебуліоскопічна постійна.

Кріоскопічна постійна чисельно дорівнює зниженню температури кристалізації одномоляльного розчину порівняно з температурою кристалізації чистого розчинника.

Ебуліоскопічна постійна чисельно дорівнює підвищенню температури кипіння одномоляльного розчину порівняно з температурою кипіння чистого розчинника.

Розмірність кріоскопічної і ебуліоскопічної констант:

$$[K; E] = \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}.$$

Кріоскопічна і ебуліоскопічна константи не залежать від природи розчиненої речовини (колігативна властивість), а залежать тільки від природи розчинника. Ці константи ( $K$  і  $E$ ) можуть бути розраховані теоретично (1.8), (1.9):

$$K = \frac{R \cdot T_{Kp,0}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{Kp} \cdot 1000}, \quad (1.8)$$

де,  $T_{Kp,0}$  – температура кристалізації чистого розчинника, К;  $\Delta H_{Kp}$  – молярна теплота кристалізації чистого розчинника, Дж/моль;  $M_1$  – молекулярна маса розчинника, г/моль;

$$E = \frac{R \cdot T_{Kun,0}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{Вип.} \cdot 1000}, \quad (1.9)$$

де,  $T_{Kun,0}$  – температура кипіння чистого розчинника, К;  $\Delta H_{Вип.}$  – молярна теплота випаровування чистого розчинника, Дж/моль;  $M_1$  – молекулярна маса розчинника, г/моль.

Для води:  $K=1,86$  кг·К/моль;  $E=0,512$  кг·К/моль.

На підставі зазначених ефектів розроблені методи вивчення розчинів – кріоскопія і ебуліоскопія.

***Кріоскопія – метод дослідження розчинів, ґрунтований на вимірі зниження температури замерзання розчину порівняно з температурою замерзання чистого розчинника.***

***Ебуліоскопія – метод дослідження розчинів, ґрунтований на вимірі підвищення їх температури кипіння порівняно з чистим розчинником.***

Ці методи використовуються для визначення молекулярної маси розчиненої речовини, активності розчинника, ступеня дисоціації та ізотонічного коефіцієнта.

Знаючи, наприклад, кріоскопічну постійну розчинника можна знайти молекулярну масу (1.10) невідомої речовини (неелектроліту):

$$M_2 = \frac{1000 \cdot K \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta T_{кр}}, \quad (1.10)$$

де  $M_2$  – молекулярна маса невідомої речовини, г/моль;  $K$  – кріоскопічна константа розчинника;  $g_2$  – маса наважки невідомої речовини, г;  $g_1$  – маса розчинника, г;  $\Delta T_{кр}$  – величина кріоскопічного ефекту.

#### 1.4. Розчинність газів у рідинах. Закон Генрі

Розчинністю газу в рідині називається його концентрація в насиченому розчині, який знаходиться у рівновазі з газовою фазою.

Якщо розчинена речовина характеризується більшим тиском насиченої пари порівняно з тиском насиченої пари розчинника ( $P_B \gg P_A$ ) і при цьому обидва компоненти розчину хімічно інертні, то розчинення такої газоподібної речовини у рідині підпорядковується **закону Генрі**. (1.11):

**Закон Генрі: при постійній температурі тиск легкого (газоподібного) компонента  $P_B$  прямо пропорційний його молярній частці  $x_B$  у розчині:**

$$P_B = K_{\Gamma} \cdot x_B, \quad (1.11)$$

де  $K_{\Gamma}$  – константа Генрі.

Значення констант Генрі ( $K_{\Gamma}$ ) деяких газів для водних розчинів при 298К, наведені у таблиці 1.2:

Таблиця 1.2. Значення констант Генрі ( $K_{\Gamma}$ ) для розчинів деяких газів у воді при  $T=298$  К

| Газ                            | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> S | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |
|--------------------------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|----------------|-----------------|
| $K_{\Gamma} \cdot 10^{-6}, Па$ | 7159,4         | 4185,6          | 55,19            | 8757,8         | 4438,9         | 165,3           |
| $K_{\Gamma}, мм.рт.ст$         | 53,7           | 31,40           | 0,414            | 65,70          | 33,30          | 1,24            |

**Інше формулювання закону Генрі: при постійній температурі та невисокому тиску розчинність газу в даній рідині прямо пропорційна тиску цього газу над розчином.**

$$x_B = \frac{P_B}{K_{\Gamma}}.$$

**Вільям Генрі** (1774 – 1836) – британський хімік. Народився у Манчестері, Англія. Вільям Генрі був відданий у навчання Томасу Персивалю, а потім працював із Джоном Ферріаром у лікарні Манчестера. Він почав вивчати медицину в Единбурзі у 1795 році, став лікарем у 1807 році, але з причини поганого здоров'я перервав свою практику лікаря і присвятив увесь свій час головним чином хімічним дослідженням, особливо тим, що пов'язані з газами. Одна з його самих відомих робіт (опублікована у Філософських трудах королівського товариства, 1803 рік) описує експерименти з кількістю газів, що поглинаються водою при різних температурах і різних тисках. Його результати відомі сьогодні як закон Генрі. Його інші дослідження були пов'язані з аналізом газів: вогнетривким газом, світільним газом, вивченням складу соляної кислоти і аміаку та дезінфекцією за допомогою високих температур. Його твір *Elements of Experimental Chemistry* (1799) користувався великою популярністю у той час, витримав одинадцять видань впродовж 30 років. Генрі був одним із засновників Інституту механіки, який згодом став Університетом Манчестерського інституту науки і технології.



Розчинення суміші газів у рідинах підпорядковується закону Дальтона:

**Закон Дальтона:** при розчиненні суміші газів у рідині розчинність кожного компонента пропорційна його парціальному тиску.

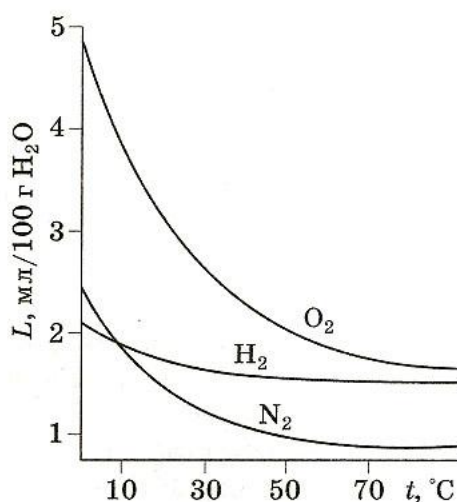


Рис. 1.3. Залежність розчинності деяких газів у воді від температури

Для абсолютної більшості газів розчинення у воді є екзотермічним процесом. При підвищенні температури константа Генрі зростає, а розчинність газів у рідинах зменшується (Рис. 1.3).

| Газ            | $\Delta H$ , кДж/моль |
|----------------|-----------------------|
| O <sub>2</sub> | -12,1                 |
| H <sub>2</sub> | -3,8                  |
| N <sub>2</sub> | -10,5                 |

Аномально висока розчинність газів у рідинах зазвичай обумовлюється їх специфічною взаємодією з розчинником – утворенням хімічної сполуки (для NH<sub>3</sub>) або дисоціацією у розчині на іони (для HCl).

Гази, молекули яких неполярні, розчиняються, зазвичай, краще у неполярних рідинах – і навпаки, про що свідчать дані табл. 1.3.

Таблиця 1.3. Кількість об'ємів газу V<sub>г</sub>, що розчиняються в одному об'ємі води при температурі 293 К і тиску 1 атм. (1,01·10<sup>5</sup> Па):

| Газ            | He     | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S | NH <sub>3</sub> |
|----------------|--------|----------------|----------------|----------------|------------------|-----------------|
| V <sub>г</sub> | 0,0088 | 0,0157         | 0,0182         | 0,0310         | 0,282            | 702             |

Розчинність газів у розчинах електролітів менше порівняно з чистим розчинником (ефект висолювання). Для водних розчинів була емпірично встановлена наступна закономірність, що називається рівнянням Сеченова (1.12):

$$\lg \frac{x_0}{x_C} = K \cdot C, \quad (1.12)$$

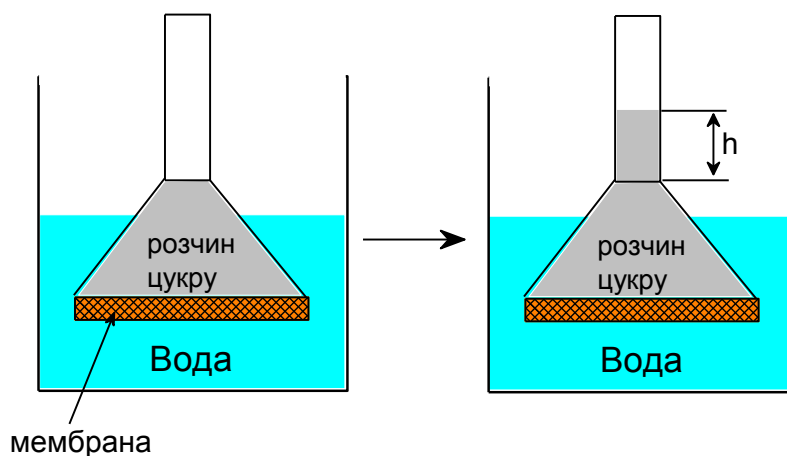
де  $x_0$  – розчинність газу в чистому розчиннику;  $x_C$  – розчинність газу в розчині електроліту концентрацією  $C$ ;  $K$  – постійна, що залежить від природи газу і температури.

Явище «висолювання» пов'язано з тим, що іони, які утворились при дисоціації електроліту, взаємодіють з полярними молекулами води і не взаємодіють з неполярними молекулами газу, це приводить до зменшення розчинності газу. Висолююча дія іона підвищується з ростом заряду і зменшується зі збільшенням радіуса іона.

## 1.5. Осмос

*Осмос – це явище самодовільного проникнення розчинника у розчин, відділений від нього напівпроникною перегородкою (мембраною), через яку може проникати розчинник, але не може проходити розчинена речовина.*

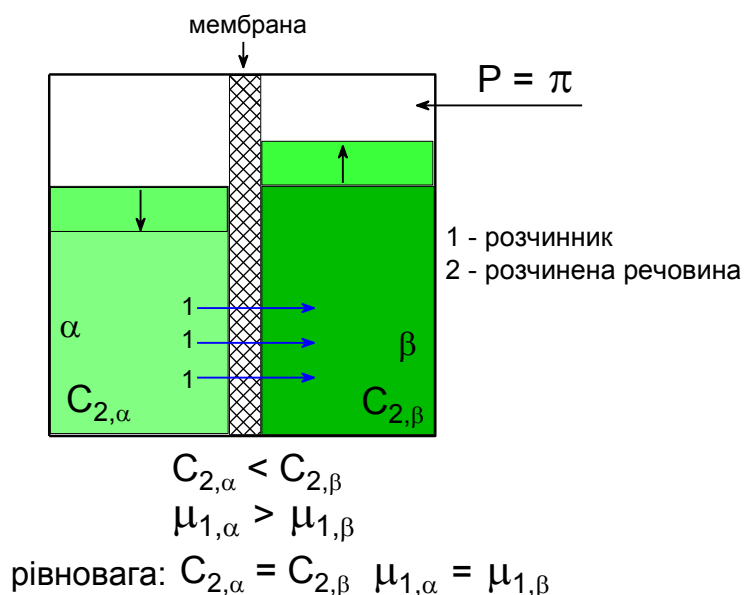
Осмотичний тиск вперше дослідив у 1748 році французький фізик Полле у досліді з напівпроникною перегородкою з бичачого пухиря. Пухир затягував нижній кінець воронки з водним розчином цукру, занурену в посудину з чистою водою. Молекули води могли проходити крізь стінки пухиря, а великі за розміром молекули цукру – ні. Внаслідок відмінності концентрацій молекул води у воронці і поза неї, вони дифундують крізь мембрану всередину воронки. В результаті рівень розчину в ній підвищується до значення  $h$ :



Осмос кількісно характеризується величиною **осмотичного тиску**.



**Осмотичний тиск** ( $\pi$ ) дорівнює надмірному зовнішньому тиску, який потрібно прикласти до розчину, щоб припинився осмос, і в системі встановилась рівновага.



Величина осмотичного тиску для ідеальних розчинів розраховується за рівнянням Вант-Гоффа (1.13):

$$\pi = C \cdot R \cdot T, \quad (1.13)$$

де  $\pi$  – осмотичний тиск, Па;  $C$  – молярна концентрація, моль/м<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К.

Якщо мембраною розділити два розчини глюкози з різною концентрацією, то через мембрану в обох напрямках будуть проходити тільки молекули води. В результаті у більш розбавленому розчині концентрація глюкози зросте, а у більш концентрованому, навпаки, знизиться. Коли концентрація глюкози в обох розчинах стане однаковою, наступить рівновага.

**Осмос**, направлений всередину обмеженого об'єму рідини, називається **ендосмосом**, назовні – **екзосмосом**.

Явище осмосу має важливе значення в багатьох хімічних і біологічних системах. Завдяки осмосу регулюється надходження води у клітини і міжклітинні структури. Пружність клітин (**тургор**), що забезпечує еластичність тканин і збереження певної форми органів, обумовлена осмотичним тиском. Тваринні та рослинні клітини мають оболонки або поверхневий шар протоплазми, що мають властивості напівпроникних мембран. При зануренні цих клітин у розчини з різною концентрацією спостерігається осмос.

Розчини, що мають однаковий осмотичний тиск, називаються **ізотонічними**. Якщо два розчина мають різний осмотичний тиск, то розчин з більшим осмотичним тиском є **гіпертонічним** відносно другого, а другий – **гіпотонічним** відносно першого.



При зануренні клітин в ізотонічний розчин вони зберігають свій розмір і нормально функціонують.

При зануренні клітин у гіпертонічний розчин вода з клітин переміщується у більш концентрований розчин, і спостерігається зморщування (висушування) клітин. Це явище називається **плазмолізом** (Рис. 1.3.(а)).

При зануренні клітин в гіпотонічний розчин вода з менш концентрованого зовнішнього розчину переходить всередину клітин, що приводить до їх набрякання, а потім до розриву оболонок і витіканню клітинного вмісту. Таке руйнування клітин називається **лізисом** (Рис. 1.3.(б)), у випадку еритроцитів цей процес називається **гемолізом**. Кров з клітинним вмістом, що виходить назовні при гемолізі, за свій колір називається лаковою кров'ю.

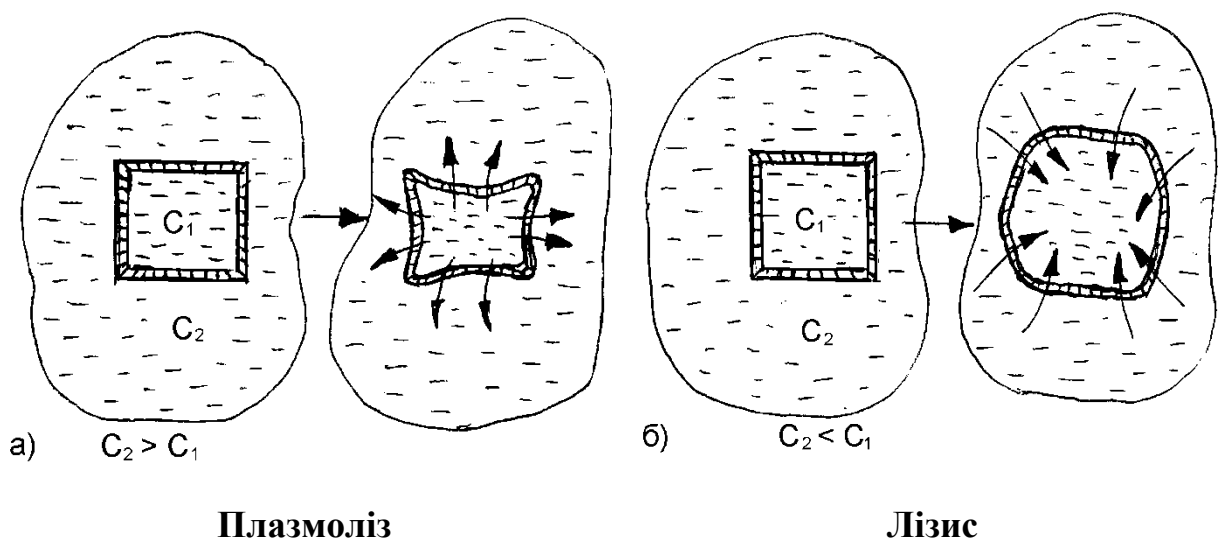


Рисунок 1.3. Вплив концентрації розчину ( $C_2$ ) на стан біологічних тканин (клітин).

Біологічні рідини людини (кров, лімфа, тканинні рідини) являють собою водні розчини низькомолекулярних сполук –  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ , високомолекулярних сполук – білків, полісахаридів, нуклеїнових кислот і формених елементів – еритроцитів, лейкоцитів, тромбоцитів. Їх сумарною дією визначається осмотичний тиск біологічних рідин.

Осмотичний тиск крові людини при 310 K ( $37^\circ\text{C}$ ) складає 780 кПа (7,7 атм). Такий же тиск утворює і 0,9%-вий водний розчин  $\text{NaCl}$  (9 г/л або 0,15 моль/л), який, як наслідок, ізотонічний з кров'ю (фізіологічний розчин). Однак у крові окрім іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  є і інші іони, а також ВМС і формені елементи. Тому в медичних цілях більш правильно використовувати розчини, що вміщують ті ж компоненти і в тій же кількості, що в складі крові. Ці розчини застосовують в якості кровозамінників у хірургії.

Людський організм, окрім осмотичного тиску, характеризується постійністю (гомеостазом) і інших фізико-хімічних показників крові,

наприклад, кислотності. Допустимі коливання осмотичного тиску крові дуже незначні і навіть при тяжкій патології не перевищують декількох десятків кПа.

При різних процедурах у кров людини і тварин у великих кількостях можна вводити тільки ізотонічні розчини.

При великих втратах крові (наприклад, після тяжких операцій, травм) хворим вводять по декілька літрів ізотонічного розчину для відшкодування втрати рідини з кров'ю.

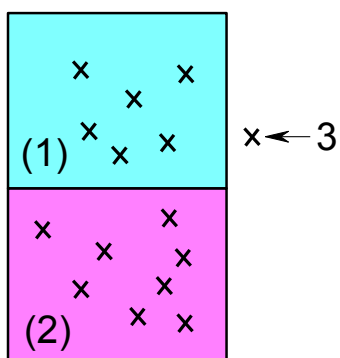
Явище осмосу широко використовують в медичній практиці. Так, в хірургії використовують гіпертонічні пов'язки (марлю, змочену в гіпертонічному 10%-вому розчині NaCl), які вводять у гнійні рани. За законом осмосу струм рідини рани через марлю спрямовується назовні, в результаті чого рана постійно очищається від гною, мікроорганізмів і продуктів розпаду.

Клітини рослин використовують осмос для збільшення об'єму вакуолі. Збільшений об'єм вакуолі розпирає стінки клітини, тим самим, змінюючи тургорний тиск. Завдяки цьому рослина стає більш пружною. Гарна пружність робить рослини не тільки більш стійкими до вітру, механічним навантаженням, але й дозволяє багатьом рослинам здійснювати рухи і переміщення. Приклад рухів вусиків гороху або інших рослин, що лазять і в'ються, відомий багатьом. Все це становиться можливим завдяки явищу осмосу. Використовуючи осмос, рослини запасують у клітинах сахарозу. Змінюючи концентрацію сахарози в самій цитоплазмі, клітини здатні регулювати осмос.

## 1.6. Закон розподілу. Екстракція

Якщо взяти дві практично нерозчинні одна одній рідини (розчинника) і речовину, здатну розчинятися в них, то в системі встановиться рівновага:

$$\mu_{3(1)} = \mu_{3(2)},$$



где  $\mu_{3(1)}$  — хімічний потенціал компонента 3 у розчиннику (1), а  $\mu_{3(2)}$  — хімічний потенціал компонента 3 в розчиннику (2).

$$\mu_{3(1)}^0 + RT \ln a_{3(1)} = \mu_{3(2)}^0 + RT \ln a_{3(2)}, \quad (1.14)$$

де  $a_{3(1)}$  і  $a_{3(2)}$  — активності компонента (3) у розчиннику (1) та (2) відповідно;

$\mu_{3(1)}^0$  і  $\mu_{3(2)}^0$  — стандартні хімічні потенціали.

Перетворимо останнє рівняння:

$$\ln \frac{a_{3(2)}}{a_{3(1)}} = \frac{1}{RT} (\mu_{3(1)}^0 - \mu_{3(2)}^0). \quad (1.15)$$

$$\frac{a_{3(2)}}{a_{3(1)}} = K, \quad (1.16)$$

де  $K$  – коефіцієнт розподілу компонента

Якщо в одній із фаз відбувається асоціація або дисоціація речовини, то вираз для коефіцієнта розподілу набуває вигляду:

$$K = \frac{a_{3(2)}}{a_{3(1)}^n} \text{ або } a_{3(2)} = K \cdot a_{3(1)}^n. \quad (1.17)$$

Після логарифмування отримаємо рівняння у лінійному вигляді:

$$\ln a_{3(2)} = \ln K + n \cdot \ln a_{3(1)} \text{ або } \ln C_{3(2)} = \ln K + n \cdot \ln C_{3(1)}. \quad (1.18)$$

Якщо побудувати графічну залежність  $\ln C_{3(2)} - \ln C_{3(1)}$ , то можна визначити  $K$  та  $n$ .

**Закон розподілу: відношення концентрацій (активностей) третього компонента у двох рідких фазах при даній температурі є постійна величина, яка не залежить від вихідної концентрації.**

**Екстракцією називається вилучення розчиненої речовини з розчину за допомогою іншого розчинника (екстрагента), що практично не змішується з першим.**

Розрахуємо масу речовини, що екстрагується ( $g_n$ ), яка залишається в розчині 1 після  $n$  екстракцій однаковими порціями екстрагента ( $V_2$ ), якщо  $g_0$  – початкова маса екстрагованої речовини в розчині 1, об'ємом  $V_1$ .

1-ша екстракція:

$$K = \frac{C_2}{C_1} = \frac{g_0 - g_1}{g_1} \cdot \frac{V_1}{V_2}; \quad g_1 = g_0 \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2}.$$

2-га екстракція:

$$K = \frac{C_2}{C_1} = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \cdot \frac{V_1}{V_2}; \quad g_2 = g_1 \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} = g_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^2.$$

3-тя екстракція:

$$g_3 = g_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^3.$$

$n$ -на екстракція:

$$g_n = g_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^n \quad (1.19)$$

Якщо провести екстракцію в один прийом однією порцією екстрагента  $V=nV_2$ , то у вихідному розчині залишиться компонента, що екстрагується:

$$g_1 = g_0 \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot nV_2}.$$

При однаковому обсязі витраченого екстрагента  $g_n \ll g_1$ .

***Золоте правило екстракції: для більш повного вилучення розчиненої речовини з розчину за допомогою іншого розчинника екстракцію необхідно проводити невеликими порціями екстрагента якомога більше разів.***

ПРИКЛАД.

Нехай 1000 мл води розчинено 0,1 г.  $I_2$ . Як екстрагент візьмемо сірковуглець ( $CS_2$ ) загальним обсягом 10 мл. Коефіцієнт розподілу для  $20^\circ C$  становить  $K=590$ .

1. Знайдемо масу йоду, яка залишиться у воді після екстракції в один прийом 10 мл сірковуглецю:

$$g_1 = g_0 \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} = 0,1 \frac{1000}{1000 + 590 \cdot 10} = 0,015 \text{ г.}$$

2. Знайдемо масу йоду, яка залишиться у воді після екстракції у два прийоми по 5 мл сірковуглецю:

$$g_2 = g_0 \cdot \left( \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^2 = 0,1 \left( \frac{1000}{1000 + 590 \cdot 5} \right)^2 = 0,0064 \text{ г.}$$

3. Знайдемо масу йоду, яка залишиться у воді після екстракції у п'ять прийомів по 2 мл сірковуглецю:

$$g_5 = g_0 \cdot \left( \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^5 = 0,1 \left( \frac{1000}{1000 + 590 \cdot 2} \right)^5 = 0,002 \text{ г.}$$

Таким чином, при екстракції в один прийом ми можемо вилучити  $g_1 = 0,1 - 0,015 = 0,085$  г. йоду (85%), а за п'ять прийомів  $g_5 = 0,1 - 0,002 = 0,098$  г. йоду (98%).

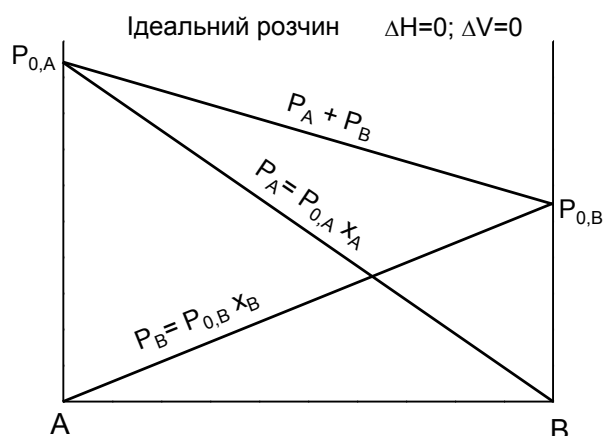
## 2. АНАЛІЗ ДІАГРАМ КИПІННЯ. ПЕРЕГОНКА.

### 2.1. Відхилення від закону Рауля

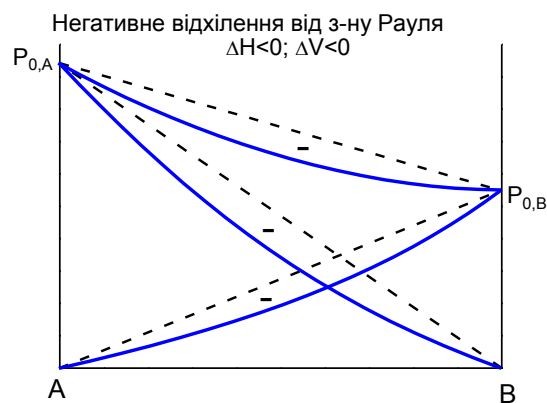
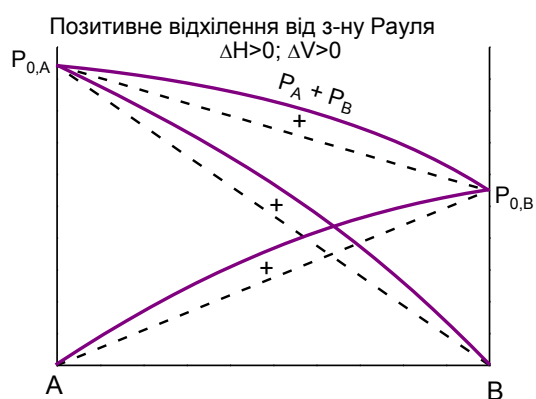
Підпорядкування всіх компонентів розчину закону Рауля у всій області концентрацій спостерігається рідко, тому до ідеальних розчинів можна віднести лише невелику кількість летких сумішей.

*Неідеальні* розчини не підпорядковуються *закону Рауля* у всьому діапазоні складів і проявляють або *позитивні*, або *негативні відхилення* від нього.

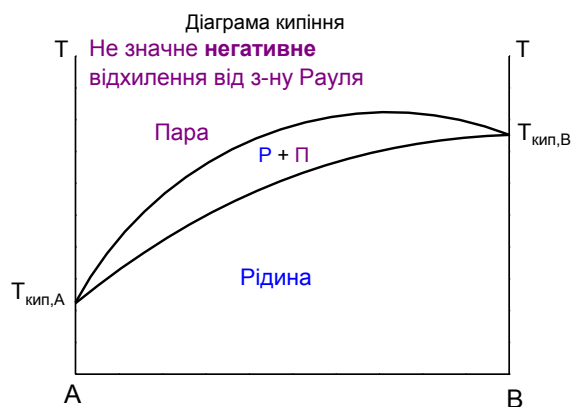
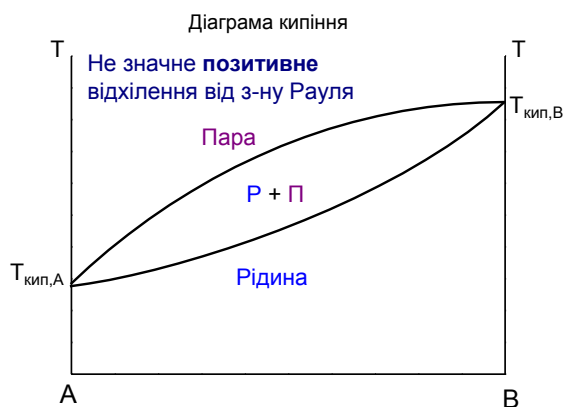
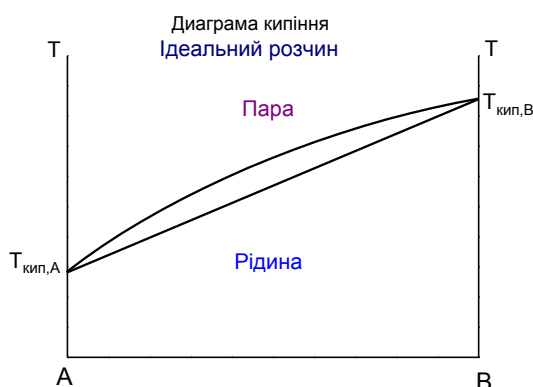
Якщо у розчині енергія взаємодії між однорідними молекулами *більше* порівняно з різнорідними, то утворення розчину зазвичай супроводжується поглинанням тепла ( $\Delta H > 0$ ) і збільшенням об'єму  $V_{p-ny} > V_A + V_B$ . Це полегшує процес випаровування, і експериментально визначені величини тиску пари виявляються вище розрахованих за законом Рауля – розчин проявляє *позитивні відхилення* від закону Рауля. В цьому випадку температура кипіння у цих системах нижче за ідеальні. Такі розчини зустрічаються часто. До їх числа відносяться, наприклад, суміші етиловий етер – етанол, ацетон – сірковуглець, бензол – ацетон і т.ін.



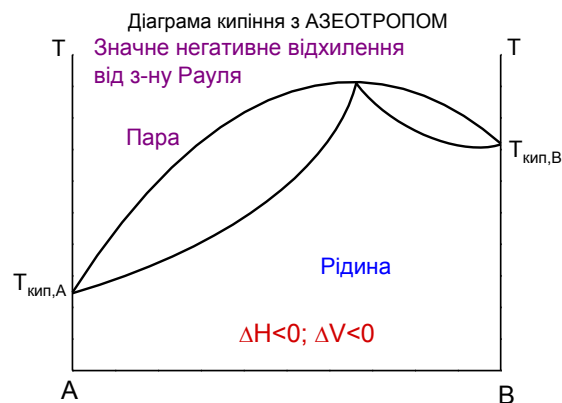
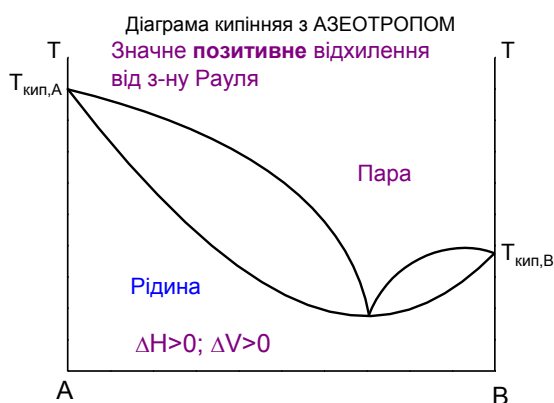
Якщо у розчині енергія взаємодії між однорідними молекулами *менше*, порівняно з різнорідними, то утворення розчину зазвичай супроводжується виділенням тепла ( $\Delta H < 0$ ) і зменшенням об'єму  $V_{p-ny} < V_A + V_B$ . Це ускладнює процес випаровування, і експериментально визначені величини тиску пари виявляються нижче розрахованих за законом Рауля – розчин проявляє *негативні відхилення* від закону Рауля. Температура кипіння у цих системах вище за ідеальні. Такі розчини зустрічаються порівняно рідко. До їх числа відносяться, наприклад, суміші вода – сірчана кислота, вода – азотна кислота, хлороформ – бензол і т.ін.



Існують розчини (наприклад, піридин – вода, ацетонітрил – вода), для яких у різних областях концентрацій знак відхилення від закону Рауля різний.



У багатьох вивчених сумішей позитивні або негативні відхилення від закону Рауля настільки великі, що на кривій залежності тиску насиченої пари від складу розчину з'являється екстремальна точка (максимум або мінімум відповідно).



Співвідношення між складами рівноважних розчинів та їх пари, а також загальним тиском пари над розчином встановили незалежно один від одного Д.П. Коновалов і Дж. Гіббс у 1881 р. Ці співвідношення носять назву законів Гіббса-Коновалова.

**Перший закон Гіббса-Коновалова:** пара відносно (у порівнянні з розчином) багатіше тим компонентом, додавання якого до розчину підвищує загальний тиск пари або при даному тиску пара знижує температуру кипіння розчину.

Даний закон описує процес фракційної перегонки, коли, багатократно випаровуючи рідину, можна практично повністю розділити два компоненти.

**Другий закон Гіббса-Коновалова:** в точках екстремумів тисків пари (або температур кипіння) склади пари та співіснуючої з ним у рівновазі рідини співпадають.

Суміші, у яких розчин і пара однакові за складом, називаються азеотропними (постійно киплячими).

Прикладами азеотропних сумішей з мінімумами на кривих кипіння є розчини, що містять  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96,5%);  $\text{CHCl}_3$  і  $\text{CH}_3\text{OH}$  (40%) та інші. Прикладами розчинів з максимумами на кривих кипіння є розчини, що містять  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{HCl}$  (20мас.%),  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{HNO}_3$  (68мас.%),  $\text{CHCl}_3$  і  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (30мас.%) та інші. Розділити азеотропні суміші шляхом перегонки неможливо, оскільки при кипінні склад пари дорівнює складу рівноважної з ним рідини. Азеотропні суміші розділяють зазвичай або хімічним шляхом, або екстракцією третім компонентом.

**Діаграма кипіння рідин, що необмежено розчиненні одна в одній без азеотропу**

Діаграми такого типу утворюють речовини, які не дуже відрізняються за своїми хімічними властивостями. Для таких систем характерно не значне відхилення від закону Рауля, тобто подібні бінарні розчини поведуть себе практично як ідеальні.

Побудова і аналіз плоских діаграм рівноваги склад–властивість для двокомпонентних гетерогенних систем рідина–пара базуються на тих самих принципах, що і для систем рідина–тверда речовина. Але внаслідок великого впливу тиску на процеси випаровування і конденсації необхідно, разом з діаграмами склад–температура, розглядати ще і діаграми склад–тиск.

Таким чином, діаграми кипіння потрібно представляти у вигляді:

1. Залежності тиск-склад при постійній температурі;
2. Залежності температура-склад при постійному тиску.

Обидва типи діаграм пов'язує між собою умова кипіння рідини.

Розглянемо діаграму стану (Рис. 2.1), що отримана при постійній температурі:

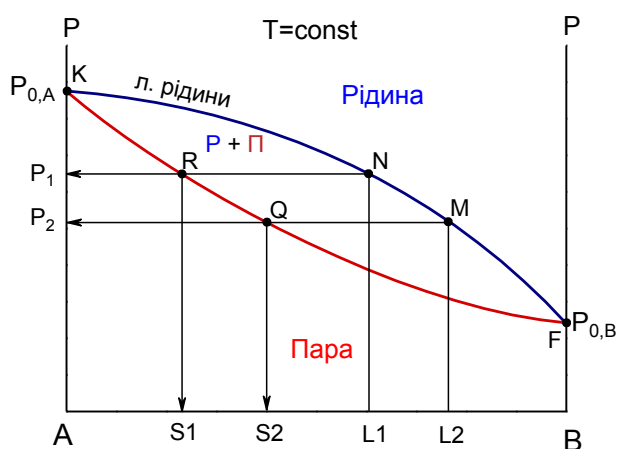


Рис. 2.1. Схематична діаграма стану двокомпонентної системи необмежено розчинних одна в одній рідин при постійній температурі.

Крива KNMF є залежністю тиску насиченої пари від складу розчину (**лінія рідини**); над кривою знаходиться область, що відповідає рідкій фазі. Крива KRQF є залежністю тиску насиченої пари від складу пари (**лінія пари**); під кривою знаходиться область, що відповідає газоподібній фазі. Область між кривими – область гетерогенності системи, тут в рівновазі знаходиться рідина+пара. Як видно з діаграми, розчину складу L1 відповідає рівноважна пара складу S1 (точки N і R), тиск якої дорівнює P<sub>1</sub>, а розчину складу L2 – рівноважна пара складу S2 (точки M і Q), тиск якої дорівнює P<sub>2</sub>. Таким чином, збільшення концентрації компонента B у рідкій фазі приводить до зменшення загального тиску пари, і, у відповідності до 1-го закону Коновалова, рівноважна пара, порівняно з розчином, містить більше компонента A.

Також діаграма кипіння (Рис. 2.2), отримана при постійному тиску, буде мати обернений вигляд:



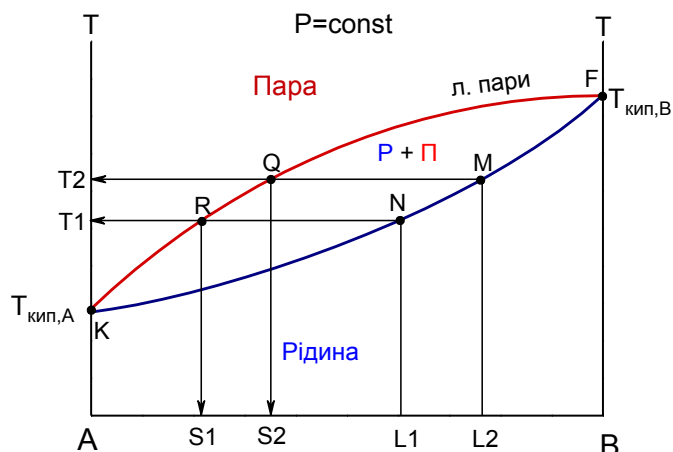


Рис. 2.2. Схематична діаграма стану двокомпонентної системи необмежено розчинних одна в одній рідин, яка отримана при постійному тиску.

Тут крива KNMF являє собою залежність температури кипіння від складу розчину (**лінія рідини**); під кривою знаходиться область, що відповідає рідкій фазі. Крива KRQF являє собою залежність температури кипіння розчину від складу пари (**лінія пари**); над кривою знаходиться область, що відповідає газоподібній фазі. Область між кривими – область гетерогенності системи.

Як видно з діаграми, розчин складу L1 має температуру кипіння T1 (точка N), а пара, що знаходиться з ним у рівновазі – склад S1 (точка R), тобто пара збагачена компонентом А, додавання якого до розчину знижує температуру кипіння розчину. Розглянемо систему загального складу L2, яка знаходиться при температурі T2 (точка M). Рівноважна рідка фаза (точка M) буде мати склад L2, а рівноважна пара – склад S2 (точка Q).

### *Приклад аналізу діаграми кипіння необмежено розчинних компонентів*

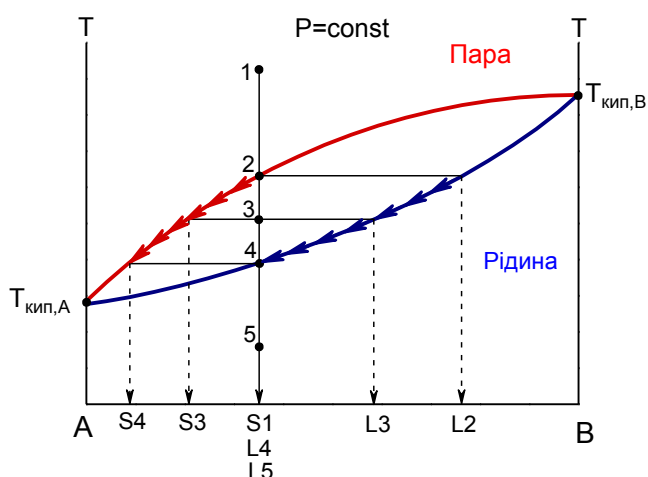


Рис. 2.3. Основні типи фігуративних точок на діаграмі складу необмежено розчинних одна в одній рідин.

**Точка 1.** Система гомогенна ( $\Phi=1$ ): пара, складу S1. Число ступенів свободи  $C = 2 - 1 + 1 = 2$  – система біваріантна.

**Точка 2.** В даній точці з пари з'являються перші краплі рідини, складу  $L2$ . Система стає моноваріантною  $C = 2 - 2 + 1 = 1$ .

**Точка 3.** В процесі охолодження системи зростає маса рідкої фази, склад якої безперервно змінюється уздовж лінії рідини, а фаза пари змінює свій склад по лінії пари.

В точці 3 система гетерогенна ( $\Phi=2$ ): пара, складу  $S3$  і рідина, складу  $L3$ .

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

**Точка 4.** В цій точці зникає остання порція пари, яка максимально збагачена компонентом з мінімальною температурою кипіння.

Система гетерогенна ( $\Phi=2$ ): пара, складу  $S4$  і рідина, складу  $L4$ .

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

**Точка 5.** Система являє собою рідину, складу  $L5$ .

Розглянемо аналіз діаграми кипіння (Рис. 2.4) у процесі нагрівання рідини вихідного складу  $L1$  від температури  $T_1$  до  $T_5$ :

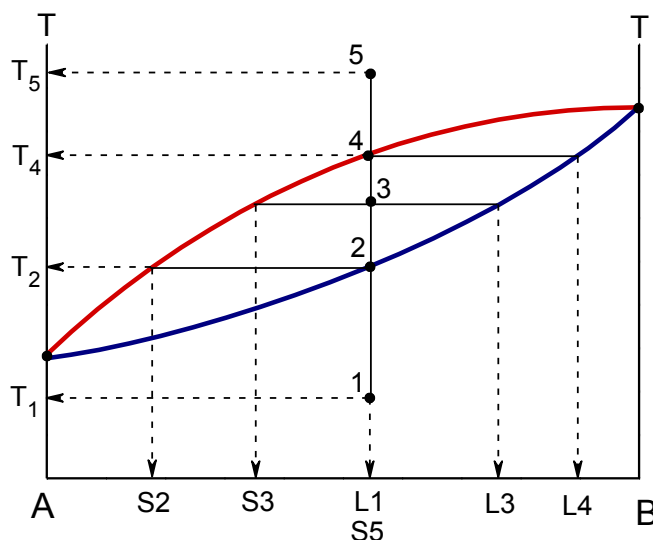


Рис. 2.4. Аналіз діаграми стану двокомпонентної системи (діаграма кипіння) в процесі нагрівання рідини вихідного складу  $L1$  від температури  $T_1$  до  $T_5$ :

В фігуративній **точці 1** система є рідиною, складу  $L1$ . При температурі  $T_2$  (в **точці 2**) з'являються перші пухирці пари (рідина починає кипіти), складу  $S2$ , максимально збагачені компонентом з мінімальною температурою кипіння.

У процесі википання рідини зростає температура, змінюється її склад і склад рівноважної з нею пари. В **точці 3** система гетерогенна ( $\Phi=2$ ): пара, складу  $S3$  і рідина, складу  $L3$ .

При температурі  $T_4$  зникає остання крапля рідини, що має склад  $L4$ . Далі слідує нагрівання пари до  $T_5$ .

## Діаграма кипіння рідин, що необмежено розчинні одна в одній з азеотропом

Аналіз діаграми подібного типу, коли склади пари або рідини не рівні азеотропним, не відрізняються від аналізу діаграми без азеотропу.

Система азеотропного складу (Рис. 2.5) поводить себе як однокомпонентна і склад пари дорівнює складу рівноважної з ним рідини. При розрахунку числа ступенів свободи в азеотропній точці у рівнянні фаз Гіббса підставляється  $K=1$ :

$$C = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Рідина азеотропного складу кипить при постійній температурі.

Нагріємо рідину азеотропного складу  $L1$ . При температурі  $T2$ , що відповідає азеотропній точці, рідина починає кипіти. Склад пари дорівнює складу рідини  $L1=S2$ . Поки не википить остання крапля рідини температура буде постійною  $T2$ . Після зникнення останньої краплі рідини відбувається нагрів пари.

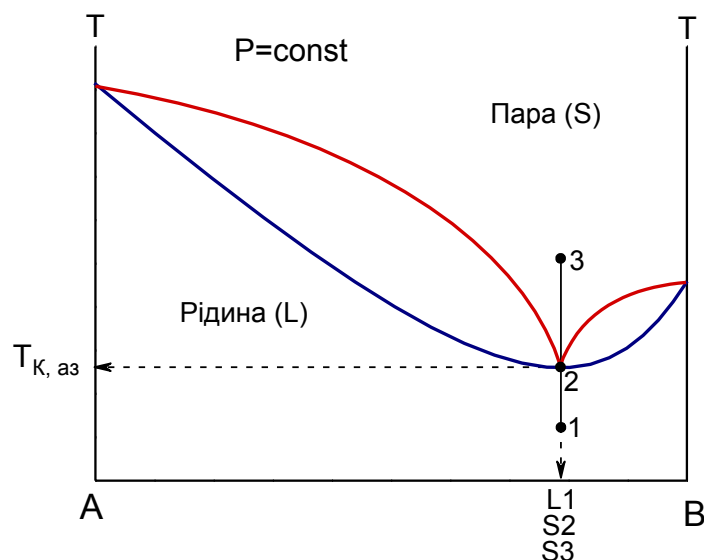


Рис. 2.4. Аналіз діаграми стану двокомпонентної системи (діаграма кипіння) рідин, необмежено розчинних одна в одній з азеотропом.

## Діаграма кипіння нерозчинених одна в одній рідин

Аналіз діаграми кипіння нерозчинених одна в одній рідин аналогічний аналізу діаграм плавкості неізоморфно плавких речовин.

Аналіз подібної діаграми (Рис. 2.5) розглянемо на прикладі нагрівання рідини загального складу L1 і L6.

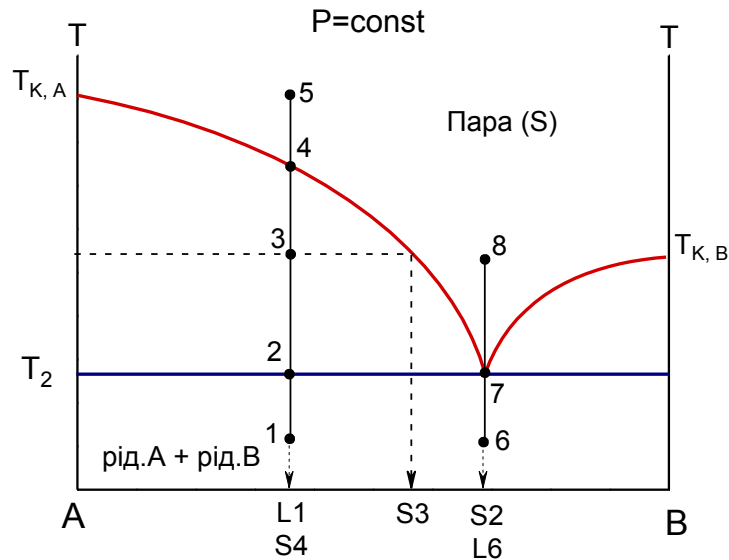


Рис. 2.5. Аналіз діаграми стану двокомпонентної системи рідин, що не змішуються одна з одною (діаграма кипіння) в процесі нагрівання рідини вихідного складу L1 від температури  $T_1$  до  $T_5$ :

*Точка 1.* Система гетерогенна (емульсія), складається з рідини А і рідини В. Загальний склад системи L1.  $\Phi=2$ .  $C = 2-2+1=1$ .

При нагріванні системи кипіння починається при температурі  $T_2$ . Починається перетворення рідини А і рідини В у пару. Причому система буде залишатись у точці 2 до тих пір, поки повністю не зникне рідина В. Рівноважна пара буде мати склад S2.

*Точка 2.* Система гетерогенна,  $\Phi=3$ : р.А + р.В + пара, складу S2.  $C=2-3+1=0$ .

Як тільки повністю википить рідина В, продовжується нагрівання і перетворення рідини А у пару. Склад пари буде поступово збагачуватись компонентом А і з нагріванням системи буде змінюватись по лінії пари з точки 7 в точку 4.

*Точка 3.* Система гетерогенна,  $\Phi=2$ : р.А + пара, складу S3.  $C=2-2+1=1$ .

В точці 4 зникає остання крапля (порція) рідини А. Пара буде мати склад S4. І далі слідує нагрівання пари, складу S4.

При нагріванні вихідної рідини складу L6 (точка 6) кипіння починається і продовжується до повного перетворення системи в пару при температурі  $T_2$ . Кипіння супроводжується одночасним перетворенням рідини А і В у пару.

Система поводить себе як однокомпонентна. На кривій нагрівання буде спостерігатись тільки горизонтальний відрізок температури  $T_2$ .

Як видно з аналізу діаграми температура кипіння подібної системи набагато нижче температур кипіння чистих компонентів. Причому температура кипіння буде залишатись мінімальною і постійною, поки повністю не википить один з компонентів.

Така поведінка нерозчинених рідин використовується при проведенні перегонки з водяною парою.

Перегонка з водяною парою застосовується в лабораторній практиці і у хімічній технології для очистки висококиплячих речовин (які нерозчинні у воді), в особливості для рідин, що розкладаються при температурі кипіння в чистому вигляді, але ще стійкі при температурі близькій до  $100^{\circ}\text{C}$ . Перегонку з водяною парою можна проводити і під вакуумом, якщо необхідно знизити температуру перегонки для збереження рідини від розкладання.

За допомогою перегонки з водяною парою отримують ефірні олії з рослинної сировини (Рис. 2.6).

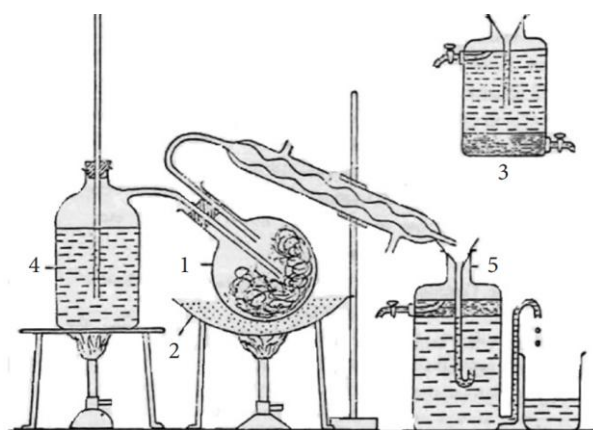


Рис. 2.6. Установа для отримання ефірних олій з рослинної сировини: 1 – дистиллятор; 2 – піщана баня; 3 – флорентійська колба для олії, яка важча від води; 4 – парогенератор; 5 – флорентійська колба для конденсації олії, яка легша за воду

### Діаграма кипіння рідин, що обмежено розчинні одна в одній

Дана діаграма (Рис. 2.7) є «комбінацією» трьох діаграм:

1. діаграми взаємної розчинності обмежено розчинних рідин (область  $kmnf$  – тут в рівновазі знаходяться два насичених розчину А в В і В в А);
2. діаграми кипіння необмежено розчинних рідин в областях гомогенності системи у рідкому стані  $gAktm$  (тут знаходиться розчин компонента В в А – фаза  $\alpha$ ) і область  $dBfn$  (тут знаходиться розчин компонента А в В – фаза  $\beta$ ); до цих областей примикають області рівноваги рідина-пара ( $mOg$  і  $nOd$ );
3. діаграми кипіння нерозчинних одна в одній рідин – область рідини нижче лінії  $mn$  і області рівноваги рідина-пара ( $mOg$  і  $nOd$ ).

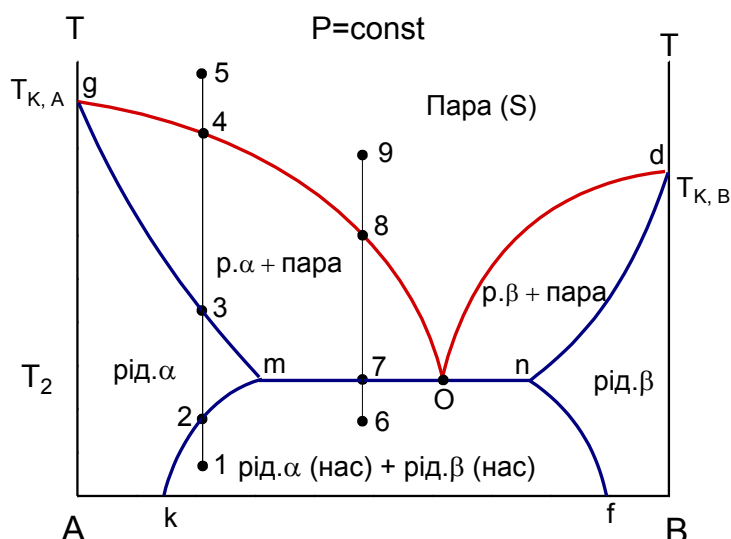


Рис. 2.7. Аналіз діаграми стану двокомпонентної системи рідин, що обмежено змішуються одна з одною (діаграма кипіння) в процесі нагрівання рідини вихідного складу L1 від температури  $T_1$  до  $T_5$  (випадок 1) і нагрівання рідини вихідного складу L6 від температури  $T_6$  до  $T_9$ , (випадок 2)

### Випадок 1.

Нехай система знаходиться у фігуративній точці 1. Система гетерогенна ( $\Phi=2$ ). Тут знаходяться в рівновазі дві рідини: насичений при даній температурі розчин В в А ( $\alpha$ ) і насичений розчин А в В ( $\beta$ ).

При нагріванні в точці 2 система потрапляє на лінію ліквідації. Тут відбувається повне взаємне розчинення В в А і зникає фаза  $\beta$ .

В точці 3 рідина  $\alpha$  починає кипіти. В процесі википання рідини  $\alpha$  відбувається зростання температури, зміна складу пари і складу рівноважної з ним рідини  $\alpha$ . Склад пари рухається по лінії Og, а склад рідини – уздовж лінії mg.

В точці 4 зникає остання порція рідкої фази  $\alpha$ , і далі відбувається нагрівання пари до точки 5.

### Випадок 2.

Нехай система знаходиться у фігуративній точці 6. Система гетерогенна ( $\Phi=2$ ). Тут знаходяться в рівновазі дві рідини: насичений при даній температурі розчин В в А (фаза  $\alpha$ ) і насичений розчин А в В (фаза  $\beta$ ).

При нагріванні в точці 7 починається кипіння. Рідини  $\alpha$  і  $\beta$  перетворюються у пару складу, що відповідає точці O. Температура системи залишається постійною до повного зникнення (википання) рідкої фази  $\beta$ .

Після зникнення рідкої фази  $\beta$  продовжується підвищення температури, відбувається подальше перетворення рідкої фази  $\alpha$  у пару.

В точці 8 зникає остання порція рідкої фази  $\alpha$ , і далі відбувається нагрівання пари до точки 9.

## Перегонка

*Перегонка або дистиляція – процес розділення рідких сумішей на фракції, що відрізняються за складом.*

Перегонка базується на відмінності складів при кипінні рідини і рівноважної з нею утвореної пари.

Просту перегонку здійснюють шляхом однократного часткового випарювання рідини і подальшої конденсації пари (Рис. 2.8). Відігнана фракція (дистилят) збагачена відносно більш летким (низькокиплячим) компонентом, а залишок невідігнаної рідини (кубовий залишок) – менш летким (висококиплячим).

При цьому не досягається повного розділення суміші. Обидва компоненти є леткими, обидва переходять у пару, але в різній мірі. Тому пара, що утворюється перегонкою, не є чистим низькокиплячим компонентом.

**Просту перегонку** використовують для грубого розділення сумішей або для попереднього очищення продуктів від небажаних домішок.

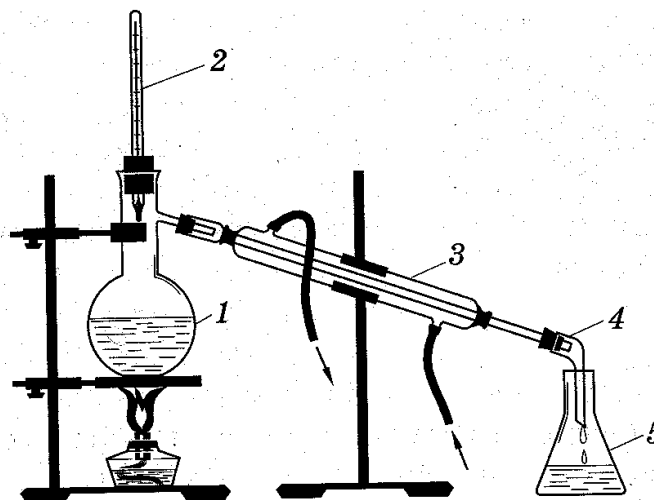
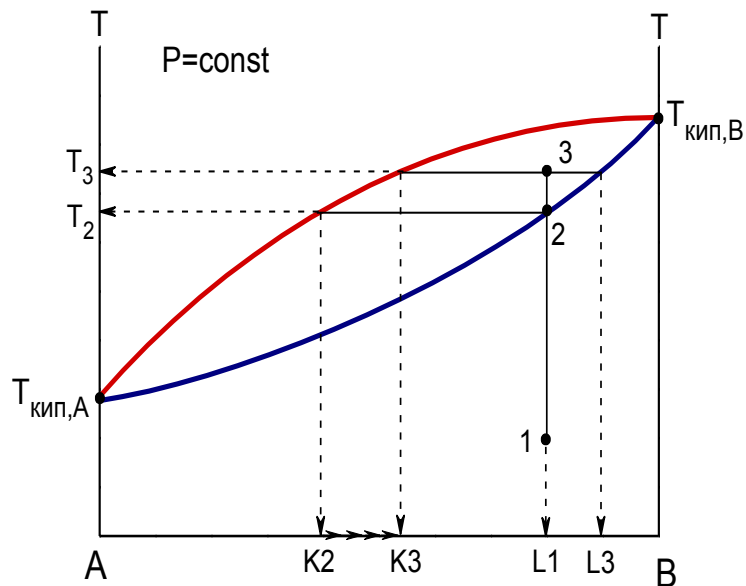


Рис. 2.8. Лабораторна установка для перегонки рідин. 1 – колба Вюрца; 2 – термометр; 3 – протитечійний холодильник; 4 – алонж; 5 – приймач.

Розглянемо проведення простої перегонки з точки зору аналізу діаграми кипіння.



Нехай вихідна рідина збагачена компонентом В (состав L1). Поміщуємо рідину у колбу Вюрца, з'єднану з холодильником, і починаємо нагрівати її вміст.

При температурі  $T_2$  починається кипіння. Перші порції пари, що утворюються, будуть максимально збагачені компонентом А і будуть мати склад K2. Перші краплі конденсату на виході з холодильника також будуть мати склад K2.

Проводимо перегонку далі. Температура буде підвищуватись, а склад крапель конденсату – збагачуватись компонентом В. Якщо ми закінчимо перегонку при температурі  $T_3$ , то останні краплі конденсату будуть мати склад K3.

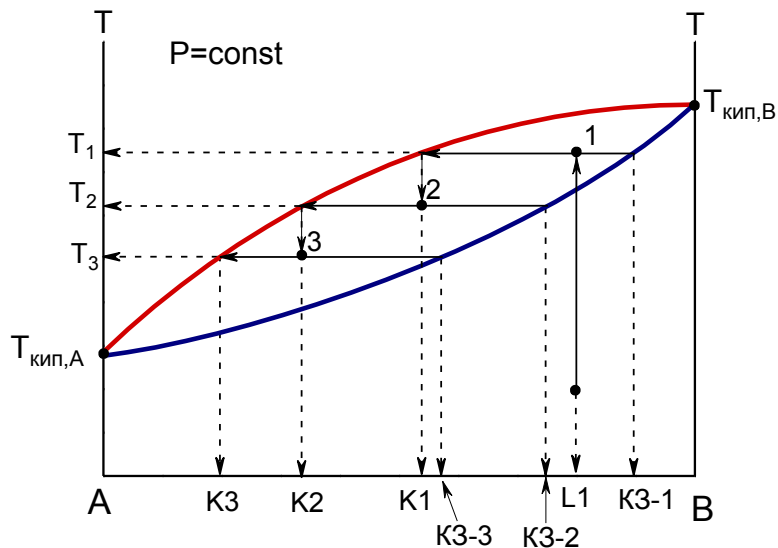
Таким чином, у приймачу збереться рідина складу між K2 і K3 (ближче до K3).

Якщо отриманий конденсат ми піддамо наступній перегонці, то отримаємо конденсат, в якому вміст компонента А буде ще більшим.

Багатостадійна перегонка називається **дробовою** або **фракційною**.

Піддамо рідину вихідного складу L1 перегонці у три стадії (ступені).





Припустимо, що в результаті першої перегонки до температури  $T_1$  ми отримали конденсат складу  $K1$  і кубовий залишок  $K3-1$ .

Перенесемо конденсат у колбу Вюрца і проведемо другу стадію перегонки до температури  $T_2$ . Склад конденсату буде  $K2$ , а кубового залишку  $K3-2$ .

Піддамо конденсат складу  $K2$  третій стадії перегонки до температури  $T_3$ . При цьому отримаємо конденсат складу  $K3$  максимально збагачений компонентом  $A$  і кубовий залишок  $K3-3$ .

При необхідності проміжні кубові залишки  $K3-2$  і  $K3-3$  змішуються і піддаються подальшій дробовій перегонці.

Після багатократного повторення цієї операції в рідкій фазі (що називається кубовим залишком) залишиться тільки чистий компонент  $B$ . Аналогічно (шляхом ступінчастої конденсації пари вихідного складу  $L1$  і відділення на кожній ступені конденсату) при конденсації останньої порції пари буде отриманий тільки чистий компонент  $A$ .

Автоматизована дробова перегонка називається ректифікацією.

**Ректифікація – спосіб дистиляції, при якому частина рідкого конденсату (флегма) постійно повертається до кубу, рухаючись назустріч парі в колоні. В результаті цього домішки, що містяться у парі, частково переходять у флегму і повертаються до кубу, при цьому чистота пари (і конденсату) підвищується.**

Системи без азеотропу через велику кількість стадій перегонки теоретично можна розділити на чисті компоненти. На практиці розділити таку суміш можливо за умови значної різниці температур кипіння чистих компонентів.

Системи з азеотропом можна розділити тільки на рідину азеотропного складу і практично чистий компонент, якого у вихідній рідині більше в порівнянні з азеотропом.

## 3. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

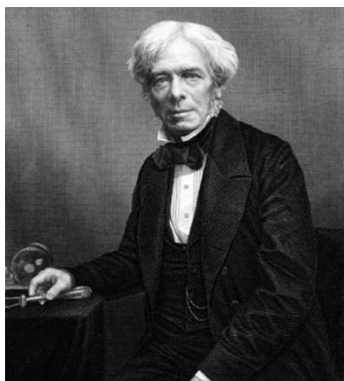
### 3.1. Електроліти

*Електроліти – речовини, що здатні розпадатися на іони при розчиненні в полярних розчинниках або при плавленні.*

*Розпад молекул на іони під дією розчинника називається електролітичною дисоціацією.*

На можливість дисоціації речовин з утворенням заряджених часток – іонів ще у 30-х роках ХІХ століття вказував Майкл Фарадей. Проте Фарадей вважав, що процес дисоціації відбувається тільки в електричному полі.

Звідси і походить запропонований Фарадеєм термін "електроліт", що в перекладі з грецької означає "розкладений електрикою". Утворені іони (др.-грец.  $\iota\nu$  – той, що йде) рухаються до електродів і переносять електричний струм. Термін «іон» Фарадей ввів у 1834 році. Позитивно заряджені іони, що рухаються у розчині до негативного електроду (катода), Фарадей назвав катіонами, а негативно заряджені, що рухаються до позитивного електроду (анода) – аніонами.



**Майкл ФАРАДЕЙ** (22.09.1791 – 25.08.1867). Народився у родині коваля. Рано почав працювати в палітурній майстерні, де захопився читанням. Майкла потрясли статті з електрики у «Британській енциклопедії»: «Бесіди з хімії» мадам Марсе і «Листи про різні фізичні і філософські матерії» Л. Ейлера. Він негайно постарався повторити описані у книгах досліди. Талановитий юнак привернув до себе увагу, і його запросили послухати лекції в Королівському інституті Великобританії. Через деякий час Фарадей почав працювати там лаборантом. З 1820 р. він наполегливо працював над ідеєю об'єднання електрики і магнетизму. Згодом це стало справою всього життя вченого. У 1821 р. Фарадей вперше здійснив обертання магніту навколо провідника з током і провідника з током навколо магніту, тобто створив лабораторну модель електродвигуна. В 1824 р. він був обраний членом Лондонського королівського товариства. В 1831 р. вчений виявив існування електромагнітної індукції, а в наступні роки встановив закони цього явища. Відкрив також екстраструми при замиканні і розмиканні електричного кола, визначив їх напрями. Спираючись на експериментальний матеріал, довів тотожність «тваринної» і «магнітної» термоелектрики, електрики від тертя, гальванічної електрики. Пропускаючи струм через розчини лугів, солей, кислот, сформулював у 1833 р. закони електролізу (закони Фарадея). Ввів поняття «катод», «анод», «іон», «електроліз», «електрод», «електроліт». Сконструював вольтметр. У 1843 р. Фарадей експериментально довів ідею збереження електричного заряду і впритул підійшов до відкриття закону про збереження і перетворення енергії, висловив думку про єдність сил природи і про їх взаємне перетворення. Творець вчення про електромагнітне поле; висловив думку про електромагнітну природу світла (мемуари «Думки про променеві коливання», 1846 р.). У 1854 р. відкрив явище діаманетизму, а через три роки – парамагнетизму. Започаткував магнітооптику. Ввів поняття електромагнітного поля. Ця ідея, на думку А. Ейнштейна, була самим важливим відкриттям з часів І. Ньютона. Фарадей жив скромно і тихо, віддаючи перевагу над усім заняттям дослідями. Помер 25 серпня 1867 р. у Лондоні.

Пізніше було показано, що слабкі електроліти здатні практично повністю дисоціювати під дією електричного поля напруженістю більше  $5 \cdot 10^7$  В/м. Проте часткова або повна дисоціація електролітів відбувається без накладення електричного поля.

Реакція дисоціації 1-1 валентної молекули може бути записана в наступному вигляді:



В результаті дисоціації електролітів у розчині зростає концентрація часток, внаслідок того, що з однієї молекули, яка продисоціювала, утворюється мінімум два іона. Раніше ми розглядали властивості розчинів, кількісна характеристика яких залежить тільки від числа розчинених часточок (концентрації), але не залежить від їх природи. Такі властивості розчинів називаються колігативними.

Узагальнюючи експериментальні дані, Вант-Гофф прийшов до висновку, що розчини електролітів завжди поведуть себе так, наче вони містять більше часточок розчиненої речовини, ніж впливає з аналітичної концентрації. Для врахування цих відхилень Вант-Гофф запропонував поправку – ізотонічний коефіцієнт ( $i$ ):

$$\Delta T_{Kp} = i \cdot K \cdot m_2 ;$$

$$\Delta T_{Kun} = i \cdot E \cdot m_2 ;$$

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T ;$$

$$P_{0,1} - P_1 = i \cdot P_{0,1} \cdot x_2 .$$

Відношення загального числа часточок (іонів і молекул) у розчині електроліту до числа розчинених молекул називається **коефіцієнтом Вант-Гоффа**.

Коефіцієнт Вант-Гоффа показує також, у скільки разів збільшується загальна молярна концентрація часточок у розчині за рахунок дисоціації електроліту.

Ізотонічний коефіцієнт для розчинів електролітів завжди більше одиниці, причому з розбавленням розчину  $i$  зростає до деякого цілочисельного значення (3.1):

$$i = 1 + \alpha(n - 1). \quad (3.1)$$

де  $n$  – число іонів, на яке дисоціює одна молекула електроліту;  $\alpha$  – ступінь дисоціації електроліту.

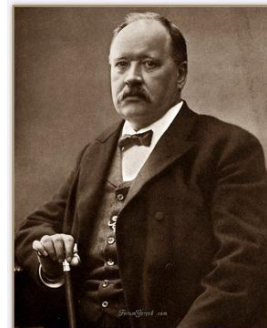
Експериментально визначивши ізотонічний коефіцієнт, можна розрахувати ступінь дисоціації електроліту (3.2):

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}. \quad (3.2)$$

### 3.2. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса

Відхилення, що спостерігається для розчинів електролітів, а також їх здібність проводити електричний струм, були пояснені на основі теорії електролітичної дисоціації, створеній шведським вченим Сванте Арреніусом (1883 р.).

**Сванте Арреніус** (19.02.1859 – 02.10.1927) народився у маєтку Вейк, неподалік від Уппсали, в родині управляючого маєтком. З раннього дитинства Сванте виявляв виняткові здібності до біології, фізики і математики. В 1876 р. Сванте вступив до Уппсальського університету, де вивчав математику, фізику, хімію. В 1878 р. йому присвоїли ступінь бакалавра природничих наук. Продовжив вивчення фізики в цьому університеті ще на три роки, однак йому були потрібні глибокі знання, тому у 1881 р. він виїхав у Стокгольм для продовження досліджень в області електрики. В 1883 році розробив теорію електролітичної дисоціації, а у 1884 р. захистив докторську дисертацію с деякими труднощами, оскільки багато вчених сумнівались у правильності його гіпотези. Потім його призначили лектором Уппсальського університету, на цій посаді Арреніус знаходився два роки. В 1886 р. Арреніус став стипендіатом Королівської академії Швеції. Це дало йому можливість проводити дослідження за кордоном. У Стокгольмському університеті Арреніус отримує посаду професора і в подальшому (1897 р.) стає ректором університету. В 1903 р. Арреніусу була присуджена **Нобелівська премія в області хімії** «як признання особливого значення його теорії електролітичної дисоціації для розвитку хімії». Теорія іонів Арреніуса заклала підґрунтя для електрохімії, «дозволивши застосувати до неї математичний підхід». Одним з найбільш важливих результатів теорії Арреніуса було завершення колосального узагальнення, за яке перша Нобелівська премія в області хімії була присуджена Вант-Гоффу. Але не тільки цими проблемами займався Арреніус. Він опублікував статтю про шарові блискавки (1883 р.), вивчив вплив сонячної радіації на атмосферу, шукав пояснення таким кліматичним змінам як льодовикові періоди, намагався застосувати фізико-хімічні теорії до вивчення вулканічної активності і т.п. Арреніус отримав багато нагород і титулів. Серед них – медаль Деві Лондонського королівського товариства (1902), медаль Вілларда Гіббса Американського хімічного товариства (1911 р.). Був членом багатьох іноземних академій. 2 жовтня 1927 р. Арреніус після нетривалої хвороби раптово помер у Стокгольмі.



#### Загальні положення теорії Арреніуса:

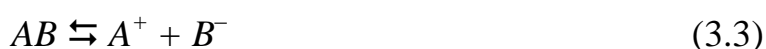
1. Солі, кислоти, основи при розчиненні у воді та деяких інших полярних розчинниках розпадаються (**дисоціюють**) на позитивно і негативно заряджені іони.
2. Іони є зарядженими часточками, які складаються або з окремих атомів, або з групи атомів. Передбачається, що іони у розчині поведуть себе подібно молекулам ідеального газу, тобто не взаємодіють один з одним.
3. Ці іони існують у розчині незалежно від того, проходить через розчин електричний струм чи ні. Внаслідок цього, число часточок розчиненої речовини, які рухаються незалежно, більше, порівняно з відсутністю дисоціації, а величини колігативних властивостей розчинів зростають прямо пропорційно числу часточок.

4. Разом з процесом дисоціації у розчині перебігає зворотний процес – асоціація іонів у молекули. Дисоціація є рівноважним процесом. Таким чином, дисоціація молекул на іони є неповною, тому в якості міри електролітичної дисоціації Арреніус ввів величину ступеня дисоціації  $\alpha$ , що визначається часткою молекул, які розпались на іони; частка молекул  $(1 - \alpha)$  залишається недисоційованою:

$$\alpha = \frac{N_D}{N_0},$$

де  $N_D$  – число молекул, які продисоціювали;  $N_0$  – вихідне число молекул.

5. Процес дисоціації описується законом діючих мас. При зменшенні концентрації дисоціація стає практично повною:



Так, якщо в результаті дисоціації утворюється один катіон і аніон, то рівноважні концентрації часточок у розчині (часто для позначення рівноважних молярних концентрацій часточок використовують квадратні дужки) можуть бути виражені через ступінь дисоціації ( $\alpha$ ) і концентрацію електроліту ( $C$ ):

$$[A^+] = [B^-] = \alpha \cdot C; [AB] = (1 - \alpha)C \quad (3.4)$$

Константа рівноваги (константа дисоціації  $K_D$ ) згідно до закону діючих мас буде мати вигляд:

$$K_D = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} \quad (3.5)$$

$$K_D = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (3.6)$$

Вираз (3.6) називається **законом розведення (розбавлення) Оствальда (1888 р.)**.

Необхідно зауважити, що даний вираз справедливий тільки для симетричних бінарних слабких електролітів, коли молекула дисоціює на один катіон і один аніон.

Оскільки  $K_D$  є постійною при даній температурі, то можна розрахувати ступінь дисоціації електроліту при даній концентрації:

$$\alpha = \frac{-K_D + \sqrt{K_D^2 + 4K_D C}}{2C}. \quad (3.7)$$

При малих константах дисоціації і не дуже низьких концентраціях електроліту, коли  $K_D^2 \ll 4K_D C$ :

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C}}. \quad (3.8)$$

Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчинника і розчиненої речовини, концентрації розчину і температури.

За величиною ступеня дисоціації електроліти розділяють на три групи: сильні ( $\alpha \geq 0.7$ ), середньої сили ( $0.3 < \alpha < 0.7$ ) і слабкі ( $\alpha \leq 0.3$ ). До сильних електролітів належать майже всі солі (окрім  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ), більшість неорганічних кислот та лугів; до слабких – усі органічні кислоти, вода,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  і т.д. Електролітами середньої сили є деякі неорганічні кислоти:  $\text{HF}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



**Вільгельм Оствальд** (2.09.1853 – 4.04.1932) народився у Ризі (Латвія) в родині бондаря. Надзвичайно широкий діапазон інтересів проявився у Оствальда ще у ризькій гімназії. Він захоплювався хімією, фізикою, літературою й малюванням, а також грав на альті та фортепіано. В 1872 р. він став студентом хімічного факультету Дерптського (нині Тартуського) університету, а у 1876 р. отримав ступінь бакалавра і залишився в аспірантурі, займаючи одночасно посаду приват-доцента. Виявив інтерес до фізичної хімії. Написав магістерську роботу в Дерптському університеті. В 1878 р. Оствальду присвоєний докторський ступінь за дисертацію про оптичний коефіцієнт заломлення кислотно-основних реакцій. Він викладав фізику і хімію в місцевій школі та одночасно працював асистентом у проф. А. фон Етінгена. У 1881 р. Оствальд був обраний професором хімії Ризького політехнічного інституту. Написав ряд підручників, які зіграли важливу роль у затвердженні фізичної хімії як самостійної дисципліни. В 1887 р. Оствальд був призначений першим професором фізичної хімії в Лейпцігському університеті, де працювали Якоб Вант-Гофф, С. Арреніус і В. Нернст. У цьому році він заснував «Журнал фізичної хімії», де був редактором багато років. Засноване їм Німецьке електрохімічне товариство незабаром було перетворено у Німецьке фізико-хімічне товариство Бунзена. В 1890 р. він починає розглядати енергію як першооснову фізичного світу. Оствальд скептично відносився до всіх матеріалістичних концепцій, особливо до атомно-молекулярної теорії. Він стверджував, що природні явища можуть пояснюватись перетвореннями енергії, вивів закон термодинаміки на рівень філософських узагальнень згідно до такого підходу. В 1906 р. Оствальд виходить у відставку і присвячує себе вивченню енергії світла, а також організаторській і творчій діяльності. В 1909 р. Оствальду присуджена Нобелівська премія в області хімії «у знак визнання його розробок з каталізу, а також за дослідження основних принципів регулювання хімічної рівноваги та прискорення або уповільнення реакцій», які мають велике значення не тільки для розвитку теорії, але і для практичного застосування. Це – виробництво сірчаної кислоти та синтез барвників на основі індиго. В. Оствальд приймав участь у роботі численних міжнародних наукових товариств, включаючи Міжнародну комісію з атомної ваги і Міжнародну асоціацію хімічних товариств. Його цікавило питання державної освіти та підготовки вчених. Один з його синів, Вільгельм Вольфганг Оствальд, став видатним вченим в області колоїдної хімії.



## Недоліки теорії електролітичної дисоціації Арреніуса

1. Теорія ігнорувала взаємодію іонів з диполями води або іншого полярного розчинника.

Проте саме дана взаємодія є причиною дисоціації молекул. Таким чином, теорія Арреніуса не розкривала причини електролітичної дисоціації.

2. Теорія ігнорувала іон-іонну взаємодію.

Внаслідок цього розрахована  $K_d$  за законом розведення Оствальда не залишається постійною, а змінюється з концентрацією електроліту. Значною мірою цей недолік проявляється для сильних електролітів.

Теорія стає застосовною для розбавлених розчинів ( $C < 0,1$  М) слабких електролітів при ступенях дисоціації  $\alpha < 0,05$ . Таким чином, теорія Арреніуса не передбачала розподіл електролітів на сильні та слабкі.

### 3.3. Причини електролітичної дисоціації

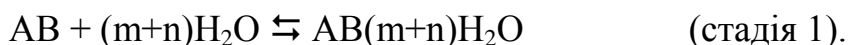
#### *Сольватація (гідратація)*

За сучасними уявленнями причиною електролітичної дисоціації є фізико-хімічна взаємодія між полярними молекулами та іонами розчиненої речовини і полярними молекулами розчинника (сольватація), яка приводить до утворення сполук сольватів (комплексів). У випадку якщо розчинник – вода, говорять про гідратацію і утворення гідратів. Молекула води полярна, її дипольний момент  $\mu = 1,84$  D, тобто вона має сильну поляризаційну дію.

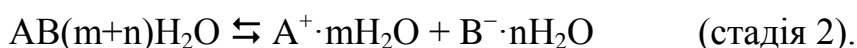
Енергія, необхідна для розриву зв'язку в молекулі або кристалічній ґратці, компенсується енергією, яка виділяється при сольватації іонів, що утворюються.

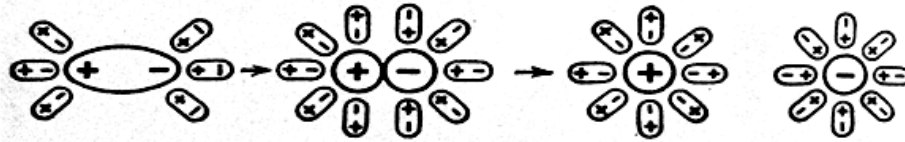
Взаємодія між молекулами та іонами розчинної речовини і молекулами води може складатись з декількох процесів, що протікають послідовно або одночасно: молекулярної дисоціації, утворення сольватів, іонізації та електролітичної дисоціації. В залежності від типу розчинених речовин число стадій може змінюватись. Так, у випадку іонних кристалів стадії утворення гідратів і електролітична дисоціація суміщені.

У випадку асоційованих речовин першою стадією є молекулярна дисоціація розчиненої речовини. Процес молекулярної дисоціації проходить внаслідок хімічної взаємодії між молекулами розчиненої речовини АВ,  $(m+n)$  молекулами води з утворенням гідратованої молекули  $AB(m+n)H_2O$ :



Гідрат, що утворюється, дисоціює на гідратовані іони (стадія електролітичної дисоціації):





Процес сольватації може припинитись на будь-якій стадії. Якщо процес гідратації зупиняється на стадії 1, то система являє собою розчин неелектроліту. Вона характеризується відсутністю іонів у розчині і відповідно не має іонної електричної провідності. Якщо процес гідратації протікає до стадії 2, то система є розчином електроліту, тобто має місце електролітична дисоціація з утворенням іонів. Рівняння електролітичної дисоціації можна записати без проміжних стадій, вказавши лише вихідні та кінцеві продукти реакції:



Особливістю гідратів (сольватів) як хімічних сполук є те, що коефіцієнти  $n$  і  $m$  змінюються зі зміною концентрації, температури та інших параметрів розчину. Тому наведені формули гідратів (сольватів) не відповідають їх істинному стехіометричному складу, і у рівняннях хімічних реакцій гідратовані іони зазвичай записують як  $A^+(aq)$ ,  $B^-(aq)$ .

Проте часто у подібних рівняннях не вказують молекули розчинника, записуючи їх у такому вигляді:



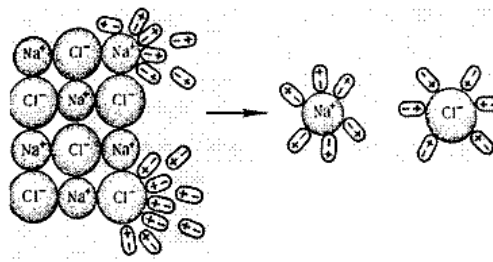
Електролітична дисоціація перебігає довільно ( $\Delta G < 0$ ). Зниження ізобарно-ізотермічного потенціалу обумовлено утворенням гідратованих (сольватованих) іонів. Енергії гідратації (сольватації) достатньо для руйнування хімічних зв'язків у молекулах або іонних кристалах.

### 3.4. Механізм електролітичної дисоціації

В залежності від структури розчиненої речовини в безводному стані її дисоціація перебігає по-різному. Найбільш типові два випадки:

1. Розчинена речовина з іонним зв'язком (NaCl, KCl і т.ін.). «Молекули» таких речовин вже складаються з іонів. При їх розчиненні полярні молекули води (диполі) будуть орієнтуватися до іонів своїми протилежними сторонами. Між іонами та диполями води виникають сили взаємного тяжіння (іон-дипольна взаємодія), в результаті зв'язок між іонами слабшає і вони у гідратованому вигляді переходять у розчин. У розглянутому випадку одночасно з розчиненням відбувається дисоціація молекул. Речовини з іонним зв'язком дисоціюють легше всього.





Дисоціації іонного кристалу сприяє зменшення взаємодії іонів у кристалічній ґратці у середовищі з високою діелектричною проникністю. Згідно до закону Кулона (3.9), взаємодія двох заряджених часточок обернено пропорційна діелектричній проникності середовища:

$$F = \frac{|q_1| \cdot |q_2|}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2} \quad (3.9)$$

Вода ( $\epsilon = 81$ ), а також HCN ( $\epsilon = 107$ ) і HCOOH ( $\epsilon = 57$ ) відносяться до розчинників, які викликають сильну дисоціацію. Нижчі спирти і кетони, оцтова кислота, піридин мають  $\epsilon = 20-35$  і також здібні утворювати електроліти, хоча і у меншій мірі ( $\epsilon$  – діелектрична проникність розчинника).

2. Розчинена речовина з полярним ковалентним зв'язком (наприклад, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S та ін.). Тут також навколо кожної полярної молекули речовини орієнтуються відповідним чином диполі води з утворенням гідратів. У результаті такої диполь-дипольної взаємодії об'єднана електронна хмара (електронна пара) практично повністю зміститься до атома з більшою електронегативністю, при цьому полярна молекула перетворюється на іонну (стадія іонізації молекули) і потім розпадається на іони, які переходять у розчин в гідратованому вигляді. Дисоціація може бути повною або частковою – все залежить від ступеня полярності зв'язків у молекулі.

Різниця між розглянутими випадками полягає в тому, що у випадку іонного зв'язку іони існували у кристалі, а у випадку полярної – вони утворюються в процесі розчинення. Сполуки, що містять одночасно і іонні, і полярні зв'язки, спочатку дисоціюють за іонними, а потім – за ковалентними полярними зв'язками. Наприклад, гідросульфат натрію NaHSO<sub>4</sub> повністю дисоціює за зв'язком Na-O, частково – за зв'язком H-O і практично не дисоціює за малополярними зв'язками сірки з киснем.

Таким чином, ступінь електролітичної дисоціації (глибина процесу дисоціації) залежить від:

- типу кристалічної ґратки розчиненої речовини;
- діелектричної проникності розчинника;
- концентрації електроліту;
- температури (ступінь дисоціації при ендотермічному процесі з ростом температури збільшується).

### 3.5. Іонна сила розчину

Для формального описання сумарної електростатичної взаємодії всіх іонів у розчині американські вчені Г. Н. Льюїс і М. Рендалл ввели поняття іонної сили розчину (3.10).

*Іонна сила розчину дорівнює напівсумі добутків концентрації ( $C_i$ ) всіх іонів у розчині на квадрат їх заряду ( $z_i$ ):*

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot z_i^2). \quad (3.10)$$

**Приклад 1.** Розрахувати іонну силу розчину  $\text{CaCl}_2$  концентрацією  $C=0,1$  М.

Запишемо рівняння дисоціації  $\text{CaCl}_2$ :



З урахуванням ступеня дисоціації  $\alpha$ , виразимо концентрації іонів у розчині:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \alpha C; C(\text{Cl}^-) = 2\alpha C.$$

Запишемо вираз для розрахунку іонної сили розчину  $\text{CaCl}_2$  у загальному вигляді:

$$I = \frac{1}{2} \sum (\alpha C (+2)^2 + 2\alpha C (-1)^2).$$

Якщо ступінь дисоціації  $\alpha=1$ , тоді:

$$I = \frac{1}{2} \sum (0,1(+2)^2 + 2 \cdot 0,1(-1)^2) = 0,3.$$

Якщо ступінь дисоціації дорівнює, наприклад,  $\alpha=0,6$ :

$$I = \frac{1}{2} \sum (0,6 \cdot 0,1 \cdot (+2)^2 + 2 \cdot 0,6 \cdot 0,1 \cdot (-1)^2) = 0,18.$$

**Приклад 2.** Розрахувати іонну силу розчину, що містить два електроліти:  $0,1$  М  $\text{CaCl}_2$  ( $\alpha_1=0,6$ ) і  $0,5$  М  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $\alpha_2=0,8$ ).

Запишемо рівняння дисоціації:



З урахуванням ступеня дисоціації, виразимо концентрації іонів у розчині:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \alpha_1 0,1; C(\text{Cl}^-) = 2\alpha_1 0,1;$$

$$C(\text{K}^+) = 2\alpha_2 0,5; C(\text{SO}_4^{2-}) = \alpha_2 0,5.$$

Запишемо вираз для розрахунку іонної сили розчину в загальному вигляді:

$$I = \frac{1}{2} \sum (\alpha_1 C(Ca^{2+})(+2)^2 + 2\alpha_1 C(Cl^{-1})(-1)^2 + 2\alpha_2 C(K^{+})(+1)^2 + \alpha_2 C(SO_4^{-2})(-2)^2).$$

Якщо ступінь дисоціації  $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ , тоді:

$$I = \frac{1}{2} \sum (0,1(+2)^2 + 2 \cdot 0,1(-1)^2 + 2 \cdot 0,5(+1)^2 + 0,5(-2)^2) = 1,8.$$

З урахуванням ступенів дисоціації отримаємо:

$$I = \frac{1}{2} \sum (0,6 \cdot 0,1 \cdot (+2)^2 + 2 \cdot 0,6 \cdot 0,1 \cdot (-1)^2 + 0,8 \cdot 2 \cdot 0,5(+1)^2 + 0,8 \cdot 0,5(-2)^2) = 1,38.$$

### 3.6. Іонний добуток води. рН

Вода є дуже слабким електролітом і в дуже малій мірі дисоціює на іони:



Застосуємо до цього оборотного процесу закон діючих мас.

$$K_D = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]},$$

де  $K_D$  – константа дисоціації води, яку можна розрахувати, наприклад, з використанням значення електричної провідності. При  $25^\circ C$   $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$ .

Оскільки вода дисоціює вкрай мало, то у рівнянні концентрацію води  $[H_2O]$  можна враховувати величиною постійною.

Чисельно  $[H_2O] = 1000/18 = 55,56$  моль/л. Рівняння можна переписати так:

$$K_W = [H^+][OH^-].$$

$K_W$  – постійна величина – називається іонним добутком води. Підставимо значення  $K$  і  $[H_2O]$  у рівняння і отримаємо чисельне значення іонного добутку води при  $25^\circ C$ :

$$K_W = [H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

**Середовище водних розчинів** визначається співвідношенням концентрацій двох іонів  $H^+$  і  $OH^-$ , які завжди присутні у воді і у водному розчині будь-якої речовини.

Щоб уникнути незручностей, що пов'язані із застосуванням чисел з негативними показниками ступеня, концентрацію водневих іонів прийнято виражати через водневий показник рН (3.11).

**Водневий показник рН** – це негативний десятковий логарифм концентрації (активності) іонів водню у розчині:

$$pH = -\lg[H^+], \quad (3.11)$$

де  $[H^+]$  – концентрація іонів водню у розчині, моль/л.

Поняття «водневий показник» було введено датським хіміком Зьоренсенем у 1920 р.: буква «р» – початкова буква датського слова *potenz* – математична степінь, буква Н – символ водню.

1) *нейтральне середовище*: для чистої води концентрація іонів водню дорівнює концентрації гідроксид-іонів, оскільки з одного моля води утворюється один моль іонів  $\text{H}^+$  і один моль іонів  $\text{OH}^-$ . Отже, концентрація цих іонів  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л, а  $\text{pH} = 7$ ;

2) *кисле середовище*:  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  і  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л,  $\text{pH} < 7$ ;

3) *лужне середовище*:  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$  і  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л,  $\text{pH} > 7$ .

Аналогічно концентрацію  $\text{OH}^-$ -іонів можна виразити через показник гідроксид-іонів  $\text{pOH}$  (3.12).

***Гідроксильним показником  $\text{pOH}$  називають негативний десятковий логарифм концентрації (активності) гідроксильних іонів:***

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-], \quad (3.12)$$

де  $[\text{OH}^-]$  – концентрація гідроксид-іонів у розчині, моль/л:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \text{pOH} = 14 - \text{pH}.$$

### **3.7. Іон-іонна взаємодія у розчинах електrolітів**

Припущення Арреніуса щодо існування у розчині сильного електrolіту такої ж динамічної рівноваги між молекулами та іонами, як і у слабких електrolітів, виявилось помилковим. Експериментальні дослідження показали, що, по-перше, величина константи дисоціації сильного електrolіту залежить від концентрації (тобто до розчинів сильних електrolітів непридатний закон діючих мас) і, по-друге, ніякими методами не вдалось виявити у розчинах сильних електrolітів молекули, які не продисоціювали. Це дозволило зробити висновок, що сильні електrolіти у розчинах будь-яких концентрацій повністю дисоціюють на іони і, як наслідок, закономірності, що отримані для слабких електrolітів, не можуть застосовуватись до сильних електrolітів без відповідних поправок.

У розбавлених розчинах, коли іони знаходяться на великій відстані один від одного, їх взаємодія в основному є електростатичною. Зі зближенням іонів при зростанні концентрації розчину починається перекивання сольватних оболонок окремих іонів, і електростатична взаємодія іонів ускладнюється іон-дипольною взаємодією. Інколи при зближенні катіонів та аніонів відбувається асоціація, при якій сили взаємодії між іонами вже не можна вважати чисто електростатичними. Ще більш значна неелектростатична взаємодія виникає при утворенні у розчині електrolіту комплексних іонів та недисоційованих молекул.

Всю сукупність взаємодій, що виникають у розчинах електrolітів, можна формально описати з використанням замість концентрацій іонів – їх

активностей. При цьому, як і у розчинах неелектролітів, передбачається, що всі термодинамічні співвідношення, які записані у формі рівнянь для ідеальних розчинів, але містять не концентрації, а активності, строго відповідають результатам експериментальних вимірювань. Таким чином, усі види взаємодії між часточками розчину (за виключенням випадків зміни складу розчину) без врахування їх фізичної природи зводяться до відхилення експериментально здобутих активностей від відповідних концентрацій.

Для ідеального розчину залежність хімічного потенціалу від концентрації має вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i .$$

Щоб застосувати це рівняння для реального розчину замість концентрації необхідно підставити величину активності:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i .$$

**Активність речовини – це величина, підстановка якої замість концентрації в термодинамічні рівняння ідеального розчину робить їх справедливими для реального розчину.**

Активність характеризує властивості реального розчину незалежно від того, чим обумовлено відхилення цих властивостей від ідеального розчину. Відмінність активності електроліту від концентрації обумовлено частковою або повною дисоціацією його молекул на іони, появою сил електростатичної взаємодії цих іонів, взаємодією іонів із розчинником і т. ін. Активність враховує всі причини, що викликають відхилення від ідеальності.

Активність пов'язана з концентрацією наступним співвідношенням:

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i ,$$

де  $\gamma_i$  – коефіцієнт активності;  $m_i$  – концентрація.

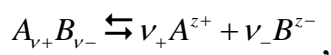
Розчин електроліту необхідно розглядати не просто як розчин речовини АВ, а розчин, що містить катіони з концентрацією  $A^+$  і активністю  $a_+$  та аніони з концентрацією  $B^-$  і активністю  $a_-$ . Зважаючи на те, що неможливо створити розчин, що містить тільки один вид іонів, і визначити  $a_+$  та  $a_-$ , прийнято використовувати середню іонну концентрацію  $m_{\pm}$  і середню іонну активність  $a_{\pm}$ .

Для одно-одновалентного електроліту АВ (1-1) середня активність і середній коефіцієнт активності:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-} ;$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-} .$$

Для електроліту  $A_{\nu_+}B_{\nu_-}$ , який дисоціює відповідно до рівняння:



середня активність і середній коефіцієнт активності:

$$a_{\pm} = \sqrt{\nu} \sqrt{a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}}};$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\nu} \sqrt{\gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}}}.$$

Для врахування іон-іонних взаємодій, у загальному випадку, константа рівноваги повинна бути виражена через рівноважні активності учасників реакції:

$$K_D = \frac{a_{A^{+}} \cdot a_{B^{-}}}{a_{AB}}.$$

Для розбавлених розчинів електролітів експериментальним шляхом встановлений закон (правило) іонної сили – середній коефіцієнт активності електроліту визначається тільки іонною силою розчину і не залежить від природи і концентрації окремих іонів.

Коефіцієнт активності нескінченно розведеного розчину приймається за одиницю. З ростом концентрації  $\gamma_{\pm}$  спочатку зменшується (Рис. 3.1), що пов'язано з ростом сил тяжіння між іонами, а потім, коли відбувається значне зростання сил відштовхування, він збільшується і приймає значення більше одиниці. Значення коефіцієнтів активності деяких сильних електролітів при різних молярностях наведені у табл.3.1.

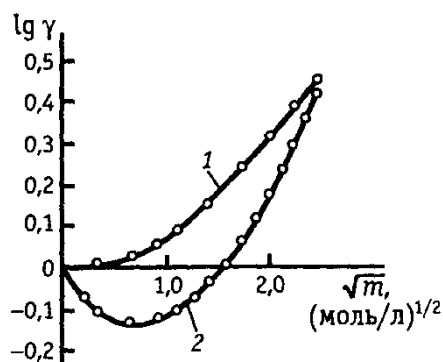


Рис. 3.1. Залежність логарифма коефіцієнта активності тростинного цукру (крива 1) і LiCl (крива 2) від кореня квадратного їх концентрації у водному розчині

Таблиця 3.1. Значення коефіцієнтів активності деяких сильних електролітів при різних молярностях

| Електроліт                                      | Коефіцієнт активності ( $\gamma$ ) при різних молярностях |           |           |
|---|---|-----------|-----------|
|   | $m = 0,1$   | $m = 0,5$ | $m = 1,0$ |
| HCl   | 0,796   | 0,757     | 0,809     |
| HBr   | 0,805   | 0,789     | 0,871     |
| HClO <sub>4</sub>                               | 0,803   | 0,769     | 0,823     |
| HNO <sub>3</sub>                                | 0,791   | 0,720     | 0,724     |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | 0,266   | 0,156     | 0,1316    |
| LiOH  | 0,760   | 0,617     | 0,554     |
| KOH   | 0,798   | 0,732     | 0,756     |
| CsOH  | 0,795   | 0,739     | 0,771     |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 0,445   | 0,266     | 0,201     |
| CuSO <sub>4</sub>                               | 0,150   | 0,062     | 0,042     |
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 0,035   | 0,0143    | 0,0175    |

### 3.8. Теорія сильних електролітів Дебая-Гюккеля

Щоб описати іон-іонну взаємодію, необхідно знати розподіл іонів у розчині і природу сил, що діють між іонами. Оскільки і іони, і диполі розчинника рухаються хаотично, а іони можуть утворювати асоціати, комплекси і недисоційовані молекули, то у загальному вигляді задача про розподіл іонів виявляється надзвичайно складною. Можна припустити, що електроліт повністю дисоційований ( $\alpha=1$ ), розчинник є безперервне середовище з діелектричною константою  $\epsilon$ , а іони взаємодіють у ньому тільки за законом Кулона. В цих умовах питання про розподілення та взаємодію іонів у розчинах електролітів було вирішено П. Дебаєм та Е. Гюккелем (1923 р.).

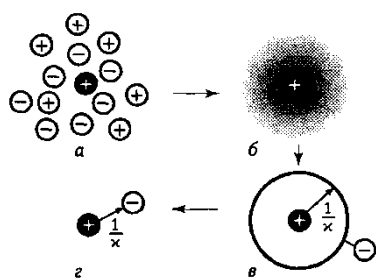


Рис. 3.2. Розподілення зарядів в іонній атмосфері: а – у реальній іонній атмосфері; б – в моделі з «розмазаним» зарядом; в – в моделі сферичного конденсатора; г – при заміні іонної атмосфери окремим іоном.

Серед множини іонів, що беруть участь у хаотичному тепловому русі, в теорії Дебая і Гюккеля обирається один – так званий **центральный іон**, який розглядається як нерухомий. Інакше кажучи, начало обраної системи координат прив'язується до центру цього іона. Поблизу центрального іона деяким чином розподіляються інші іони. Характер цього розподілу обумовлений, по-перше, полем центрального іона, яке убуває з відстанню від центрального іона, і, по-друге, тепловим рухом іонів. Тому чим ближче до центрального іона, тим більше вірогідність того, що там опиниться іон протилежного знаку. Центральний іон як би оточений **іонною атмосферою** (Рис. 3.2). Вибір центрального іона є умовним, тобто кожний іон можна розглядати як центральний і у той же час таким, що входить до складу іонної атмосфери інших іонів.

Тепловий рух іонів в іонній атмосфері приводить до того, що дискретні заряди цих іонів як би розмазуються. В результаті іонну атмосферу, складену з окремих іонів, у середньому за деякий проміжок часу можна моделювати сферою «розмазаного» заряду, щільність якої зменшується з віддаленням від центрального іона. Загальний заряд іонної атмосфери за умови електронейтральності повинен за абсолютною величиною дорівнювати заряду центрального іона і бути протилежним йому за знаком.

#### **Основні положення теорії Дебая-Гюккеля:**

1. Іони електроліту взаємодіють один з одним. Сили взаємодії електростатичні і можуть бути розраховані за законами електростатики.
2. Розчинник впливає на взаємодію іонів. Цей вплив враховується введенням діелектричної константи розчинника як безперервного однорідного середовища.

3. Взаємодія іона (в теорії він називається *центральним*) з оточуючими його іонами електроліту в середньому рівноцінно його взаємодії з уявною *іонною атмосферою*, що має безперервний розподіл електричного заряду.
4. Розмірами центрального іона можна нехтувати і вважати його точковим зарядом.

Припущення щодо електростатичної взаємодії іонів пояснює відмінність розчинів сильних електролітів від ідеальних. Обчислюючи роботу утворення іонної атмосфери, можна кількісно оцінити міру відхилення від ідеального стану і знайти коефіцієнт активності електроліту. В результаті маємо рівняння *граничного закону Дебая-Гюккеля* (3.13), справедливе для дуже розведених бінарних розчинів сильних електролітів:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_{+} \cdot z_{-}| \sqrt{I}, \quad (3.13)$$

де  $\gamma_{\pm}$  – середній коефіцієнт активності електроліту;  $z_{+}$  і  $z_{-}$  – заряди іонів;  $I$  – іонна сила розчину;  $A$  – коефіцієнт, що залежить від температури і діелектричної проникності розчинника. Для розведених водних розчинів при  $T=298 \text{ K}$ ,  $A = 0,509$ .

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 |z_{+} \cdot z_{-}| \sqrt{I}. \quad (3.14)$$

Це рівняння (3.14) теоретично обґрунтовує закон іонної сили, тому що підтверджує, що при постійній іонній силі розчину  $\gamma_{\pm}$  всіх електролітів однаковий і не залежить від їх природи.

Електростатична теорія дозволяє розрахувати ряд властивостей розчинів сильних електролітів, які знаходяться, проте, у задовільній згоді з дослідом лише для дуже малих концентрацій розчину, порядку 0,01 М і менше. Ряд фактів ця теорія пояснити не може. Все це пов'язано з неточністю прийнятих допущень. При малих відстанях між іонами сили їх взаємодії не можуть бути зведені лише до електростатичних. Опис взаємодії іонів з розчинником не повинен ігнорувати молекулярну структуру розчинника простим введенням діелектричної проникності. Характер цієї взаємодії залежить від будови та інших індивідуальних особливостей іонів електроліту і молекул розчинника і змінюється з розведенням розчину. Уява про повну дисоціацію електроліту повинна бути доповнена описом асоціації іонів та утворення комплексних іонів і молекул.

### 3.9. Електрична провідність розчинів. Числа переносу

Провідник – це тіло, всередині якого міститься достатня кількість вільних електричних зарядів, здібних пересуватись під дією електричного поля. В провідниках можливе виникнення електричного струму під дією прикладеного електричного поля.

***Електричний струм – це впорядкований рух заряджених часточок.***



Для виникнення та існування електричного струму необхідна наявність вільно заряджених часточок, що рухаються направлено і впорядковано. В залежності від роду провідника ці заряджені часточки різні, отже, різні і типи провідності. Існують **декілька видів провідності – електронна, іонна, діркова та електронно-діркова провідності.**

**Електронна провідність** – це спосіб провідності, властивий більшою мірою металам, а також деяким сполукам і речовинам. Для нього характерна наявність вільних заряджених часточок – **електронів**, за допомогою яких при певному факторі – наявності електричного поля – виникає електричний струм. При електронній провідності опір провідника прямо пропорційний температурі (з ростом температури провідність зменшується).

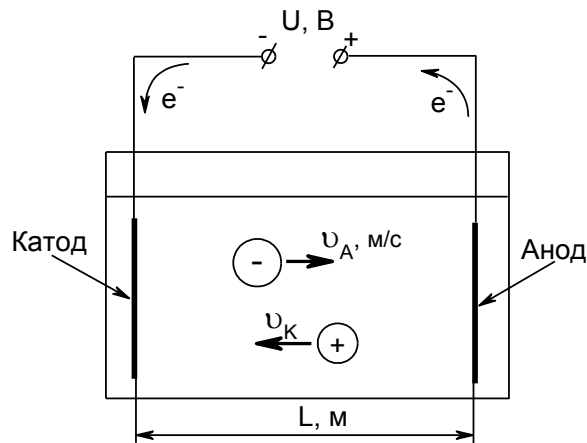
Провідники з електронною провідністю називають **провідниками першого роду.**

Електронно-діркова та діркова провідності властиві **напівпровідникам**. Чисті напівпровідники починають проводити струм під дією зовнішніх факторів: нагріванні, світловому або радіаційному опроміненні. Для надання певного типу провідності у кристал чистого напівпровідника вводять невелику кількість домішок, після чого у даному кристалі буде або надлишок електронів, або їх нестача. У першому випадку електрони стають переносниками заряду, у другому ці роль відіграють валентні місця – «дірки». В залежності від способу переносу заряду напівпровідники розподіляють на групи: з електронно-дірковою провідністю і з дірковою провідністю. Для напівпровідників збільшення температури приводить до зростання їх провідності.

**Іонну провідність** мають розчини та розплави електролітів. Електричний струм переноситься зарядженими часточками – іонами. Під дією електричного поля катіони та аніони починають рухатись направлено і впорядковано. Для створення електричного поля у розчин або розплав електроліту необхідно помістити два провідника (зазвичай провідники першого роду) – два **електрода**. На поверхні електродів відбувається передача електронів у зовнішнє коло або їх отримання із зовнішнього кола. На електродах (на межі розділу двох фаз) відбувається перенесення заряду, тобто перебігають електрохімічні реакції, іншими словами, саме тут локалізовано взаємне перетворення хімічної та електричної форм енергії (**електроліз або гальванічний елемент**).

Системи, в яких перенесення електрики здійснюється іонами, називають **провідниками другого роду**. Для провідників другого роду збільшення температури приводить до зростання електропровідності.

Здатність провідника другого роду проводити електричний струм залежить від: **швидкості руху іонів; концентрації та їхнього заряду.**



Швидкість руху іона залежить від багатьох факторів: в'язкості середовища, розміру іона з його сольватною оболонкою, заряду, напруженості електричного поля.

*Швидкістю руху іона ( $v$ , м/с) називається швидкість його переміщення у напрямку одного з електродів (міграція).*

*Абсолютною швидкістю руху іона ( $u$ ) називають швидкість його міграції при напруженості електричного поля 1 В/м:*

$$u = \frac{\rho}{H}, \quad [u] = \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}},$$

де  $H = \frac{U}{L}$  – напруженість електричного поля, В/м.

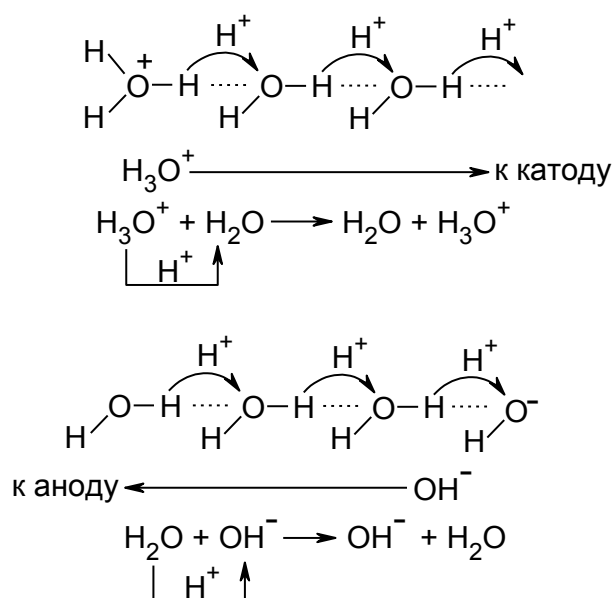
| іон                    | $u \cdot 10^8, \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$ |
|------------------------|--|
| $\text{H}_3\text{O}^+$ | 36,3   |
| $\text{OH}^-$          | 20,5   |
| $\text{K}^+$           | 7,62   |
| $\text{Na}^+$          | 5,20   |
| $\text{Li}^+$          | 4,01   |

Як впливає з таблиці, у ряді  $\text{Li}^+ \text{Na}^+ \text{K}^+$  збільшується абсолютна швидкість руху іона. В даному ряді зростає іонний радіус, проте, радіус іона з сольватною оболонкою зменшується, що сприяє зростанню швидкості руху в середовищі:

| Іон              | Радіус іона, нм | Радіус гідратованого іона, нм |
|------------------|-----------------|-------------------------------|
| $\text{Li}^+$    | 6,0             | 23,7                          |
| $\text{Na}^+$    | 9,7             | 18,3                          |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 6,5             | 34,6                          |

Іони  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $\text{OH}^-$  мають **аномальні абсолютні швидкості руху**, незважаючи на те, що їх іонні радіуси разом із сольватною оболонкою відповідні до радіусів інших іонів. Така аномальна поведінка пов'язана з

особливим механізмом перенесення заряду у водних розчинах – естафетним механізмом:



У розчині (розплаві) електроліту електричний струм переноситься як катіонами, так і аніонами. Загальна кількість електрики, що переноситься за проміжок часу, дорівнює сумі кількостей електрики, що переносять катіони та аніони:

$$q = \sum q_i .$$

Кожний вид іонів вносить свій внесок у перенесення електрики. Цей внесок виражають у вигляді **чисел переносу** (3.15).

Для бінарного електроліту (1-1):

$$t_+ = \frac{dq_+}{dq_+ + dq_-} = \frac{q_+}{q_+ + q_-} ;$$

$$t_- = \frac{dq_-}{dq_+ + dq_-} = \frac{q_-}{q_+ + q_-} ; \quad (3.15)$$

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} ; t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} ;$$

$$t_+ + t_- = 1 ; \sum t_i = 1 .$$

**Числа переносу** показують долю електрики, яку переносить даний вид іонів.

### 3.10. Питома електропровідність.

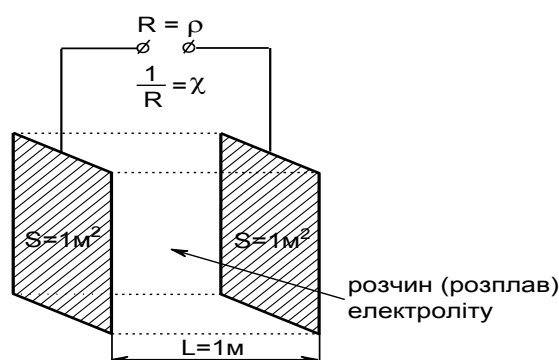
Опір провідника довжиною  $L$ , м та поперечним перерізом  $S$ ,  $m^2$  дорівнює:

$$R = \chi \frac{L}{S}$$

де  $\chi$  – питома електропровідність,  $Om \cdot m$ .

Величина, зворотна опору ( $1/R$ ) називається електропровідністю або провідністю ( $Om^{-1}$  або  $Cm$  – сименс).

Величина, зворотна питомому опору  $1/\rho = \chi$ , називається **питомою електропровідністю**.



**Питома електропровідність ( $\chi$ )** – це провідність шару розчину (розплаву) електроліту, що знаходиться між пласкопаралельними електродами площею  $1\text{m}^2$ , які знаходяться на відстані  $1\text{m}$ .

Розмірність питомої електропровідності:  $[\chi] = Om^{-1} \cdot m^{-1} = Cm \cdot m^{-1}$

З порівняльної таблиці значень питомих електропровідностей (табл.3.2) для провідників та діелектриків видно, що електропровідність провідників 2-го роду суттєво нижче за електропровідність металів. Питомі електропровідності алюмінію та 1,0 М розчину HCl відрізняються у  $10^6$  разів.

Таблиця 3.2. Значення питомих електропровідностей провідників 1-го роду (металів), провідників 2-го роду (електролітів) та діелектриків.

| Провідник 1-го роді |                              | Провідник 2-го роду                     |                              | Діелектрик                    |                              |
|---------------------|------------------------------|---|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| T=298 K             | $\chi, Om^{-1} \cdot m^{-1}$ | T=298 K                                 | $\chi, Om^{-1} \cdot m^{-1}$ | T=298 K                       | $\chi, Om^{-1} \cdot m^{-1}$ |
| Ag                  | $6,25 \cdot 10^7$            | 0,1 М HCl                               | 3,85                         | Скло<br>Парафін<br>Поліетилен | $10^{-8} - 10^{-17}$         |
| Cu                  | $5,88 \cdot 10^7$            | 1,0 М HCl                               | 33,22                        |                               |                              |
| Al                  | $3,6 \cdot 10^7$             | 0,1 М NaOH                              | 2,0                          |                               |                              |
| Fe                  | $1 \cdot 10^7$               | 1,0 М NaOH                              | 17,33                        |                               |                              |
| Pt                  | $9,35 \cdot 10^6$            | 0,1 М KCl                               | 1,288                        |                               |                              |
| Pb                  | $4,8 \cdot 10^6$             | 1,0 М KCl                               | 11,18                        |                               |                              |
|                     |                              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (100%) | $1,3 \cdot 10^{-7}$          |                               |                              |
|                     |                              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (95%)  | $3,3 \cdot 10^{-4}$          |                               |                              |
|                     |                              | H <sub>2</sub> O                        | $< 5 \cdot 10^{-6}$          |                               |                              |

Питома електропровідність розчину електроліту залежить переважно від:

1. Концентрації іонів;
2. Швидкості руху іонів;
3. Заряду іонів;
4. Температури.

Питома електропровідність бінарного електроліту пропорційна концентраціям іонів та їх абсолютним швидкостям руху:

$$\chi = F(C_+u_+ + C_-u_-).$$

Для одно-одновалентного електроліту (1-1) у загальному випадку, і для слабких електролітів, попередній вираз слід записати у вигляді:

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot F(u_+ + u_-)$$

де  $\alpha$  – ступінь дисоціації,  $C$  – концентрація розчину електроліту.

З ростом температури, на відміну від провідників 1-го роду, питома електропровідність розчинів електролітів зростає. Підвищення температури на 10К призводить до зростання питомої електропровідності на 20-25%. Це пов'язано зі зменшенням в'язкості, зменшенням ступеня гідратації іонів, підвищенням ступеня дисоціації.

В області низьких концентрацій питома електропровідність з ростом концентрації збільшується (тому що зі збільшенням концентрації зростає концентрація переносників заряду), досягає максимального значення, а потім зменшується (Рис. 3.3). У розчинах сильних електролітів це зменшення пояснюється уповільненням руху іонів з причини релаксаційного ефекту та ефекту електрофоретичного гальмування, а у розчинах слабких електролітів – зниженням ступеня дисоціації.

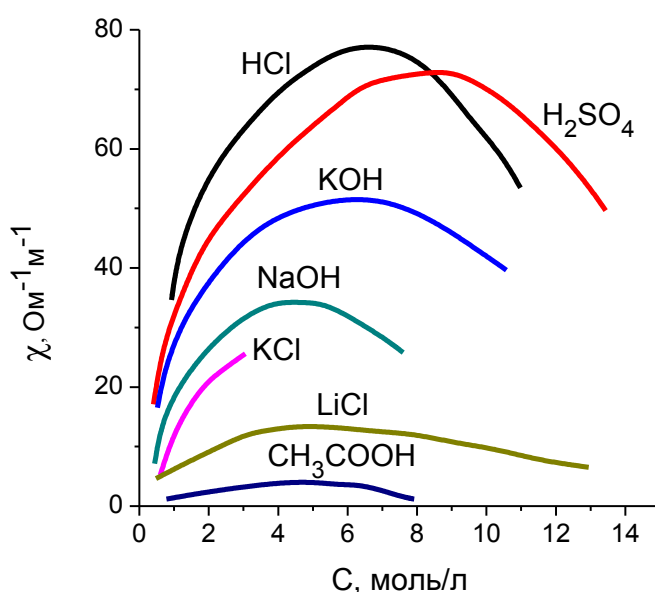


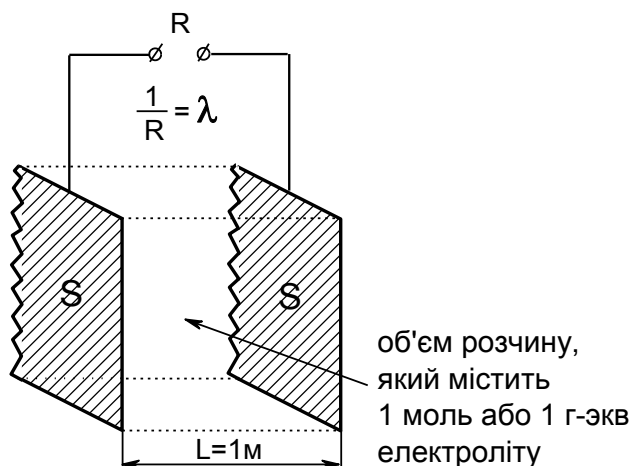
Рис. 3.3. Залежність питомої електропровідності електролітів від концентрації.

*Електрофоретичний ефект гальмування* обумовлений тим, що при накладенні електричного поля іон починає рухатись в одну сторону, а його іонна атмосфера – в іншу. Рух різнойменно заряджених іонів у протилежні напрямки створює додаткове гальмування руху іона, що розглядається. Зі збільшенням концентрації електроліту щільність іонної атмосфери зростає, отже, збільшується гальмуючий електрофоретичний ефект.

*Релаксаційний ефект* пов'язаний з існуванням іонної атмосфери та її впливом на рух іонів. При переміщенні під дією зовнішнього електричного поля центральний іон виходить з центру іонної атмосфери, яка знову відтворюється в новому положенні іона. Утворення і руйнація іонної атмосфери протікає з великою, але кінцевою швидкістю, характеристикою якої є час релаксації. Час релаксації залежить від іонної сили розчину, його в'язкості та діелектричної проникності.

### 3.11. Молярна (еквівалентна) електропровідність

*Молярною (еквівалентною) електропровідністю називається електрична провідність об'єму електроліту, що містить 1 моль (1 г-екв) речовини і знаходиться між паралельними електродами з площею в  $1 \text{ м}^2$ , які знаходяться на відстані 1 м.*



Розмірність в системі СІ:  $[\lambda] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

Поняття «молярна електропровідність» ввів у 1887 р. російський фізик Е. Х. Ленц.

Молярна електропровідність пов'язана з питомою електропровідністю співвідношенням:

$$\lambda = \frac{\chi}{C \cdot 1000}$$

де  $C$  – молярна концентрація розчину електроліту в моль/л.

Величина, зворотна концентрації, називається **розведенням** ( $V$ ), що відповідає об'єму розчину, в якому знаходиться 1 моль речовини.

$$V = \frac{1}{C}.$$

Молярна електропровідність збільшується при розведенні розчину (табл.3.3) і прагне до граничного значення, яке називається молярною (еквівалентною) електропровідністю при нескінченному розведенні:  $\lambda^0 = \lim_{C \rightarrow 0} \lambda$ .

Таблиця 3.3. Залежність молярної (еквівалентної) електропровідності електролітів від концентрації.

| C,<br>моль/л      | $\lambda \cdot 10^4, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^2 \cdot \text{ моль}^{-1}$ |       |      |                      |                    |
|-------------------|---|-------|------|----------------------|--------------------|
|                   | HCl   | KOH   | NaCl | CH <sub>3</sub> COOH | NH <sub>4</sub> OH |
| 1                 | 300,5   | 74,2  | 184  | 1,3                  | 0,9                |
| 0,1               | 350,1   | 91,8  | 213  | 4,6                  | 3,3                |
| 0,01              | 369,3   | 101,7 | 228  | 14,3                 | 9,6                |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 377,1   | 106,3 | 234  | 41,0                 | 28,0               |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 377,5   | 106,9 | 235  | 107,0                | 66,0               |

Для сильних електролітів, дисоційованих у водних розчинах націло, можна було б очікувати, що  $\lambda$  буде величиною постійною за будь-яких концентрацій. Проте досліди показують, що і для них величина  $\lambda$  залежить від концентрації розчину, що обумовлено залежністю абсолютних швидкостей руху іонів від концентрації розчинів.

Для слабких електролітів залежність молярної електропровідності від концентрації більш вагома порівняно з сильними електролітами. Це пов'язано з істотним збільшенням ступеня дисоціації при розведенні, і, як наслідок, зростанням концентрації носіїв заряду. У розчинах слабких електролітів, де іон-іонні взаємодії призводять до утворення нейтральних молекул навіть при дуже низьких концентраціях іонів, вихід  $\lambda$  на межу експериментально спостерігати не доводиться.

*Досліджуючи електропровідність кислот при різних розведеннях, Арреніус ще у 1884-1886 роках встановив, що електропровідність кислот зростає з розведенням – асимптотично наближається до деякої граничної величини. Він знайшов, що для розчинів слабких кислот (янтарної та ін.) і основ зростання молекулярної електропровідності з розведенням більш помітне порівняно з сильними кислотами, наприклад, сірчаної та ін.*

Розведення, при якому досягається максимальне значення молярної електропровідності, умовно називається нескінченним.

Як впливає з Рис. 3.4 (а,б), молярна електропровідність при нескінченному розведенні для оцтової кислоти стає близькою до електропровідності розчину сильної соляної кислоти.

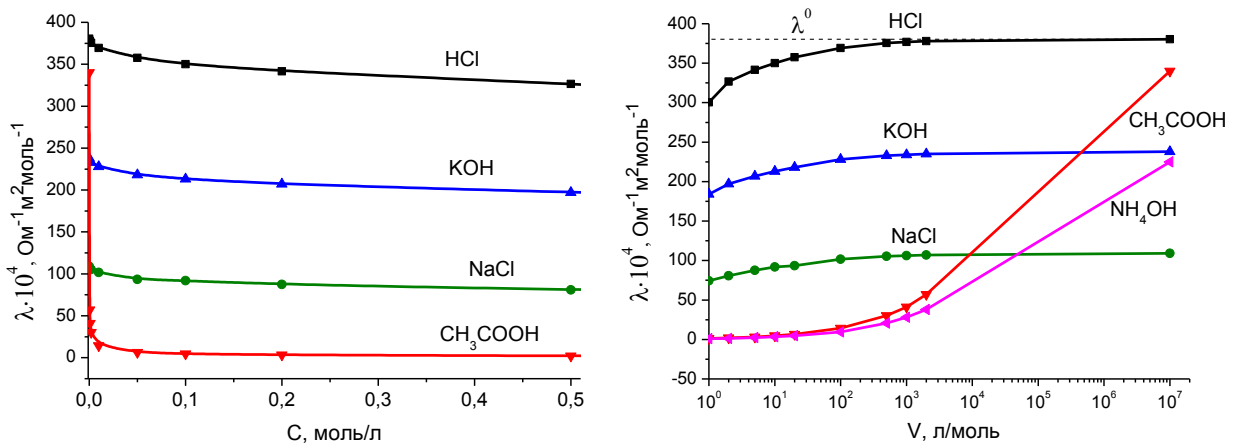


Рис. 3.4. Залежність молярної електропровідності сильних і слабких електролітів від концентрації (а) і розведення (б).

Для розбавлених розчинів сильних електролітів залежність  $\lambda$  від  $C$  задовільно описується емпіричним рівнянням Ф. Кольрауша (1900) (3.16):

$$\lambda = \lambda^0 - a\sqrt{C}. \quad (3.16)$$

В координатах  $\lambda - \sqrt{C}$  цьому рівнянню відповідає пряма лінія. Можна виміряти електропровідність розчину при різних концентраціях, потім побудувати графік і шляхом графічної екстраполяції визначити величину  $\lambda^0$ .

На Рис. 3.5 представлена експериментальна залежність еквівалентної електропровідності електролітів від квадратного кореня їх концентрації. Як слідує з рисунку, для слабких електролітів дана залежність не є лінійною.

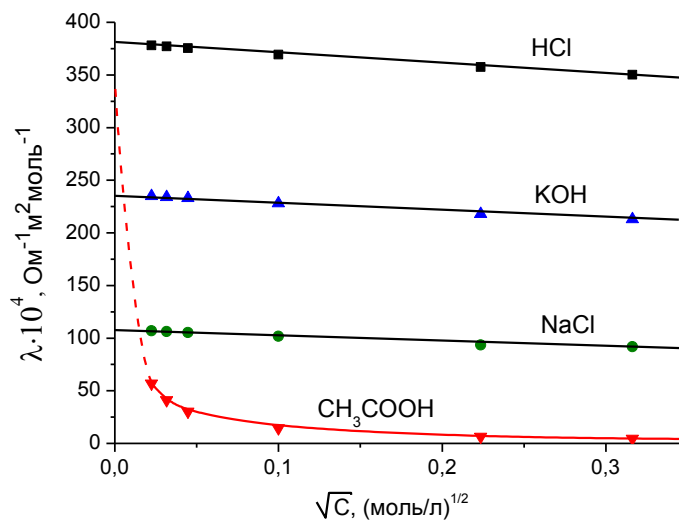


Рис. 3.5. Експериментальна залежність еквівалентної електропровідності електролітів від квадратного кореня їх концентрації

Своєрідна поведінка слабких електролітів не дозволяє визначити для них  $\lambda^0$  шляхом екстраполяції дослідних даних для еквівалентної електропровідності. Найчастіше величину  $\lambda^0$  для слабого електроліту визначають із рухливостей іонів за законом Кольрауша (3.17).



**Закон Кольрауша: мольна електропровідність розчину електроліту при нескінченному розведенні дорівнює сумі рухливостей іонів:**

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (3.17)$$

де  $\lambda_+^0$  і  $\lambda_-^0$  – еквівалентні електропровідності катіона та аніона електроліту при нескінченному розведенні (рухливості іонів).

$\lambda_+^0 = F \cdot u_+$  – гранична рухливість катіона,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ;

$\lambda_-^0 = F \cdot u_-$  – гранична рухливість аніона,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ;

$F$  – константа Фарадея 96487 (Кл/моль);

$u_+$  і  $u_-$  – абсолютні швидкості руху катіона та аніона,  $\text{В}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Для випадку, коли ступінь дисоціації менший за одиницю ( $\alpha < 1$ ), молярна електропровідність буде дорівнювати:

$$\lambda = \alpha(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)$$

Знаючи молярну електропровідність при даному та при нескінченному розведеннях, можна розрахувати ступінь дисоціації за формулою Арреніуса (3.18)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}. \quad (3.18)$$

Фізична суть закону Кольрауша полягає в тому, що в розчині електроліту катіони та аніони переносять електричний струм незалежно один від одного.

Для слабких електролітів величину  $\lambda^0$  розраховують за значеннями  $\lambda^0$  для сильних електролітів, що містять відповідні іони:

$$\lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda^0(\text{CH}_3\text{COONa}) + \lambda^0(\text{HCl}) - \lambda^0(\text{NaCl}).$$

Електропровідність розчину залежить від абсолютних швидкостей руху іонів  $u_+$  і  $u_-$ :

$$\lambda = \alpha F(u_+ + u_-),$$

де  $\alpha$  – ступінь дисоціації електроліту;  $u_+$  і  $u_-$  – абсолютні швидкості руху катіона та аніона,  $\text{В}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $F$  – константа Фарадея.

При  $C \rightarrow 0$ ;  $V \rightarrow \infty$ ;  $\alpha \rightarrow 1$ ;  $u_+ \rightarrow u_+^0$ ;  $u_- \rightarrow u_-^0$ ;  $\lambda \rightarrow \lambda^0$  звідси

$$\lambda^0 = F(u_+^0 + u_-^0).$$

Розділимо одне на друге два останніх рівняння і отримаємо:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha \frac{(u_+ + u_-)}{(u_+^0 + u_-^0)}.$$

Відношення  $f_\lambda = \frac{(u_+ + u_-)}{(u_+^0 + u_-^0)}$  – називається коефіцієнтом електропровідності.

Можна записати:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha \cdot f_\lambda.$$

Для сильних електролітів  $\alpha \rightarrow 1$ :

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = f_\lambda.$$

Для слабких електролітів  $u_+ \rightarrow u_+^0$ ;  $u_- \rightarrow u_-^0$ ;  $f_\lambda \rightarrow 1$ :

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha.$$

## 4. РІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ

### 4.1. Електрохімічний потенціал

Далі ми розглянемо процеси, які перебігають на межах поділу фаз і супроводжуються обміном заряджених часточок – електронів та іонів.

Перехід заряджених часточок на межі поділу фаз викликає просторове розділення заряду, виникнення **стрибка потенціалів**. Електричне поле, що виникає, впливає на хімічні процеси, які можуть перебігати на міжфазній межі, а хімічні процеси, у свою чергу, можуть змінити величину стрибка потенціалів.

Стрибки потенціалів можуть виникати на наступних межах: а) метал–вакуум б) метал–метал; в) метал–розчин.

Розглянемо особливості виникнення стрибків потенціалів на згаданих межах.

#### Метал–вакуум

При кімнатній температурі практично всі вільні електрони знаходяться всередині металу, їх утримує тяжіння позитивних іонів. При цьому окремі електрони з достатньо великою кінетичною енергією можуть вийти з металу в оточуючий вільний простір (у вакуум). При цьому вони здійснюють роботу проти сил тяжіння з боку надлишкового позитивного заряду, що виникає в металі після їх вильоту, і проти сил відштовхування від електронів, що вилетіли раніше. З ростом температури доля електронів, які мають достатню кінетичну енергію та залишають метал, збільшується. Поблизу поверхні виникає

«електронна хмара», яка разом з поверхневим шаром позитивних іонів утворює **подвійний електричний шар** товщиною  $10^{-10}$ – $10^{-8}$  м. Поле цього шару перешкоджає виходу наступних електронів.

Робота, яку потрібно затратити для видалення електрона з металу у вакуум, називається *роботою виходу*  $W_{\text{Вих}}$ :

$$W_{\text{Вих}} = \chi \cdot e,$$

де  $e$  – заряд електрона,  $\chi$  – поверхневий потенціал.

Роботу виходу прийнято вимірювати в електрон-вольтах (eВ). 1eВ – робота переміщення електрона в електричному полі між точками з різницею потенціалів у 1В ( $1\text{eВ} = 1.6 \cdot 10^{-19}$  Дж). Робота виходу електрона залежить від хімічної природи металу та чистоти його поверхні і не залежить від температури. Для чистих металів величина роботи має порядок декількох eВ.

Падіння потенціалу в зарядженому поверхневому шарі характеризується величиною *поверхневого потенціалу*  $\chi$ . **Поверхневий потенціал** ( $\chi$ ) – це потенціал, який пов'язаний з роботою переносу елементарного уявного заряду з глибини фази в точку у вакуумі, розташовану в безпосередній близькості від поверхні фази (на відстані  $10^{-10}$ – $10^{-9}$  м) без врахування взаємодії з самою фазою. Для розчинів величина  $\chi$  обумовлена певною орієнтацією диполів, що знаходяться на поверхні розчинника, а на межі метал–вакуум поверхневий потенціал виникає тому, що електронний газ частково зсувається відносно іонів кристалічної ґратки металу і разом з їх позитивними зарядами також утворює дипольний шар.

Для того, щоб не було в подальшому плутанини введемо одразу поняття ще двох потенціалів, що виникають на межі поділу фаз:

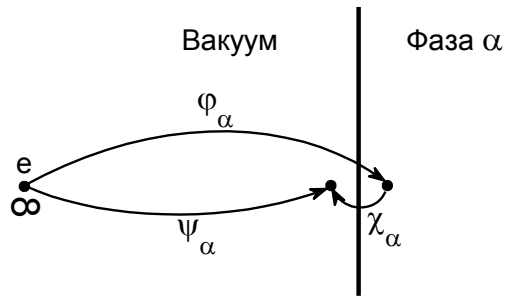
**Зовнішній потенціал** ( $\psi$ ) – це потенціал, який визначається роботою переносу елементарного уявного заряду в вакуумі з нескінченності в точку, розташовану в безпосередній близькості від поверхні даної фази (на відстані  $10^{-10}$ – $10^{-9}$  м);

**Внутрішній потенціал** ( $\phi$ ) – потенціал, який відповідає роботі переносу елементарного уявного заряду із нескінченності у вакуумі вглиб даної фази. Необхідно відмітити, що даний уявний заряд при цьому взаємодіє тільки з зовнішнім електричним полем (зарядом поверхні) і не взаємодіє з самою фазою.

Величини цих потенціалів знаходяться у наступному співвідношенні:

$$\phi^\alpha = \chi^\alpha + \psi^\alpha.$$

Якщо вільний електростатичний заряд фази  $\alpha$  дорівнює нулю, то  $\psi^\alpha = 0$ , і тоді  $\phi^\alpha = \chi^\alpha$ .

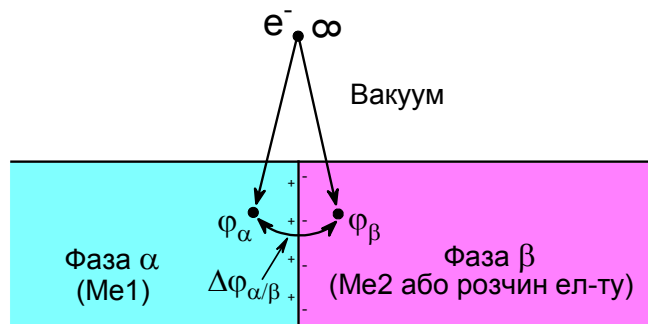


### Метал–метал

Між двома ізолюваними шматками металу може встановлюватись довільна різниця потенціалів, її значення залежить від випадкового накоплення надлишкових зарядів на їх поверхні. Якщо привести метали у контакт, то заряди перерозподіляться і потенціали вирівнюються. У випадку однакових металів вирівнювання буде повним, а у випадку металів різної природи на межі встановиться певна різниця потенціалів, яка залежить від природи провідників. Поява потенціалу (Гальвані-потенціалу) виникає завдяки відмінності хімічних сил, що діють в поверхневому шарі на електрони з боку кожного з металів. Контактна різниця потенціалів залежить від співвідношення у здібності металів відокремлювати електрони і дорівнює різниці робіт виходу електрону.

Різниця потенціалів між двома точками, розташованими всередині двох фаз, називають гальвані-потенціалом. В даному випадку він дорівнює різниці внутрішніх потенціалів двох контактуючих металів:

$$\Delta\varphi_{Me1/Me2} = \varphi_{Me1} - \varphi_{Me2}.$$



### Метал–розчин електроліту

В загальному виді енергетичний стан реальної зарядженої часточки всередині фази характеризується **електрохімічним потенціалом**. Електрохімічний потенціал характеризує енергетичний стан зарядженої часточки, при якому враховується як електрична, так і хімічна робота переносу:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \varphi_i,$$

де  $\bar{\mu}_i$  – електрохімічний потенціал  $i$ -ї зарядженої часточки у фазі;  $\mu_i$  – хімічний потенціал;  $z_i$  – заряд часточки;  $\varphi_i$  – внутрішній потенціал часточки;  $F$  – константа Фарадея ( $F = 96487$  Кл/моль).

При розгляданні явищ на межі поділу фаз необхідно вказувати, до якої фази відносяться зазначені величини:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i \cdot F \cdot \varphi^\alpha .$$

Розглянемо умови електрохімічної рівноваги при переносі зарядженої часточки через межу поділу фаз (4.1):

$$dG = -SdT + VdP + \sum \varphi_i dq_i + \sum \mu_i dn_i , \quad (4.1)$$

де  $q_i$  – заряд, а  $dq_i = z_i F dn_i$ , тому

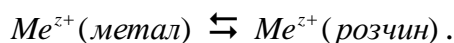
$$dG = -SdT + VdP + \sum \varphi_i z_i F dn_i + \sum \mu_i dn_i . \quad (4.2)$$

При  $P, T = \text{const}$   $dG = 0 \Rightarrow \sum (\varphi_i z_i F + \mu_i) dn_i = 0$  або  $\bar{\mu}_i = 0$ . Таким чином, рівновага заряджених часточок у двофазній системі характеризується рівністю їх електрохімічних потенціалів.

Причини виникнення стрибка потенціалу на межі фаз можуть бути наступними:

- Обмін зарядженими часточками;
- Вибіркова адсорбція;
- Адсорбція полярних молекул;
- Наявність зовнішнього джерела струму (випадок ідеально поляризованих електродів).

Розглянемо межу поділу метал–розчин, що містить іони даного металу. Іони металу в металі і розчині мають різний електрохімічний потенціал, тому при зануренні металу у розчин почнеться перехід іонів з металу у розчин (або навпаки) до моменту, коли на межі поділу фаз встановиться рівновага:



Умовою рівноваги буде:

$$\bar{\mu}_{Me^{z+}(Me)} = \bar{\mu}_{Me^{z+}(P-H)} , \text{ або:}$$

$$\mu_{Me^{z+}(Me)} + z_+ F \varphi_{(Me)} = \mu_{Me^{z+}(P-H)} + z_+ F \varphi_{(P-H)} .$$

Виразимо і запишемо гальвані-потенціал на межі метал-розчин:

$$\Delta \varphi_{Me/P-H} = \varphi_{(Me)} - \varphi_{(P-H)} = \frac{\mu_{Me^{z+}(P-H)} - \mu_{Me^{z+}(Me)}}{z_+ F} .$$

Оскільки хімічні потенціали визначаються активностями іонів:

$$\mu_{Me^{z+}(Me)} = \mu_{Me^{z+}(Me)}^0 + RT \ln a_{Me^{z+}(Me)} \quad \text{і} \quad \mu_{Me^{z+}(P-H)} = \mu_{Me^{z+}(P-H)}^0 + RT \ln a_{Me^{z+}(P-H)} \quad (4.3)$$

$$\Delta\varphi_{Me/P-H} = \mu_{Me^{z+}(P-H)}^0 - \mu_{Me^{z+}(Me)}^0 + \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{Me^{z+}(P-H)}}{a_{Me^{z+}(Me)}} \quad \text{або}$$

$$\Delta\varphi_{Me/P-H} = const + \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{Me^{z+}(P-H)}}{a_{Me^{z+}(Me)}}. \quad (4.4)$$

Отримане співвідношення носить назву **рівняння Нернста**.

Вважається, що активність іонів металу в металі дорівнює одиниці ( $a_{Me^{z+}(Me)} = 1$ ), тоді рівняння Нернста приймає наступний вигляд:

$$\Delta\varphi_{Me/P-H} = const + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{Me^{z+}(P-H)} \quad (4.5)$$

Таким чином, величина Гальвані-потенціалу залежить від температури і активності іонів металу в розчині ( $a_{Me^{z+}(P-H)} \uparrow \Rightarrow \Delta\varphi_{Me/P-H} \uparrow$ ).

Експериментальному визначенню доступна робота переносу тільки реальної часточки (електрона, іона і т. ін.). Тому **експериментально вимірюється або електрохімічний потенціал, або різниця електрохімічних потенціалів, що відносяться, наприклад, до фаз  $\alpha$  і  $\beta$ :**

$$\bar{\mu}_i^\alpha - \bar{\mu}_i^\beta = (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) + z_i \cdot F \cdot (\varphi^\alpha - \varphi^\beta).$$

Із даного співвідношення випливає, що електричну різницю потенціалів можна виміряти лише між точками, які знаходяться в однакових за хімічним станом фазах. Справді, у цих умовах:

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\alpha) = 0, \text{ і, отже, } \varphi^\alpha - \varphi^\beta = \frac{\bar{\mu}_i^\alpha - \bar{\mu}_i^\beta}{z_i \cdot F}.$$

Таким чином вимірюється, наприклад, різниця потенціалів між двома різними шматками одного й того ж металу або між різними точками у вакуумі. Якщо ж точки розташовані у різних за хімічним станом фазах, то електричну різницю потенціалів між ними виміряти неможливо. Наприклад, не можна виміряти різницю внутрішніх потенціалів на межі двох фаз, тобто Гальвані-потенціал. Проте, Гальвані-потенціал може бути оцінений на підставі будь-яких теоретичних моделей.

## 4.2. Електрохімічні кола

Як відзначалось вище, Гальвані-потенціал можна виміряти тільки між точками, що знаходяться в одній фазі.

Якщо розглянути ланцюжок з декількох послідовно з'єднаних меж (границь) поділу фаз, то виникаючі на межах поділу фаз Гальвані-потенціали послідовно підсумовуються. Якщо така сума не дорівнює нулю, то на кінцях кола виникає електроорушійна сила (ЕРС), яка здібна виконувати роботу з

перенесення заряду (електрона) через зовнішнє коло (зазвичай провідник 1-го роду).

**Для вимірювання ЕРС коло повинно починатися і закінчуватися одним і тим металом – таке гальванічне коло називається правильно розімкненим.**

Слід відмітити, що на практиці питання вимірювання ЕРС на кінцях правильно розімкненого кола вирішується наявністю провідників з однакового металу (часто – мідь) всередині самого вимірювального пристрою.

При вимірюванні ЕРС неможна користуватись звичайним низькоомним вольтметром, оскільки його включення в коло руйнує рівновагу через протікання значного струму. Тому для вимірювання ЕРС використовують компенсаційний метод, при якому різниця потенціалів на кінцях кола компенсується вивіреною за еталоном різницею потенціалів від зовнішнього джерела струму.

Ще один метод визначення ЕРС заснований на використанні вольтметрів з дуже високим внутрішнім опором ( $R > 10^9$  Ом). При включенні в електрохімічне коло такого вольтметра струм, що виникає у колі, виявляється занадто малим, щоб визвати суттєве відхилення від рівноваги.

Необхідно відмітити, що ЕРС завжди **позитивна** величина.

### 4.3. Контактна різниця потенціалів

Як відмічалось вище, будь-який метал характеризується роботою виходу електронів з поверхні у вакуум ( $A_e$ ).

Контактна різниця потенціалів виникає на межі зіткнення двох металів. Якщо два метали з різними роботами виходу електронів наблизити, то електрони будуть переходити від металу з меншою роботою вихода до металу з більшою. В результаті перший метал зарядиться позитивно, а другий – негативно, і також утвориться подвійний електричний шар. При рівновазі зарядів протилежного знаку на межі (границі) між металами виникнуть різниці внутрішніх потенціалів (Гальвані-потенціали) і зовнішніх потенціалів (Вольта-потенціалів).

Контактна різниця потенціалів для різних пар металів має величину декількох десятих вольта або цілих вольт. Вона залежить від домішок у металах, чистоти їх поверхні, оклюдованих (адсорбованих) газів і температури. Експериментальні значення  $\Delta\phi_K$  між деякими металами наведені у таблиці:

| Пара металів             | Hg-Ag | Hg-Pt | Hg-Tl | Cu-Zn |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta\phi_K, \text{В}$ | 0,480 | 0,450 | 0,530 | 0,006 |

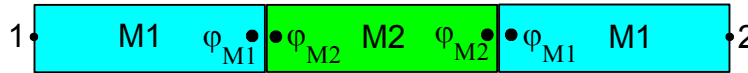
Розглянемо контакт двох металів M1 і M2.



Контактна різниця потенціалів (між точками 1 і 2) у цьому випадку буде дорівнювати:

$$\Delta\varphi_k = \varphi_{M1} - \varphi_{M2} \neq 0.$$

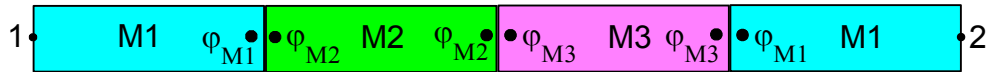
Тепер розглянемо контакт трьох шматків металів M1|M2|M1:



Контактна різниця потенціалів у цьому випадку буде дорівнювати:

$$\Delta\varphi_k = (\varphi_{M1} - \varphi_{M2}) + (\varphi_{M2} - \varphi_{M1}) = 0.$$

Добавимо ще один метал у коло:

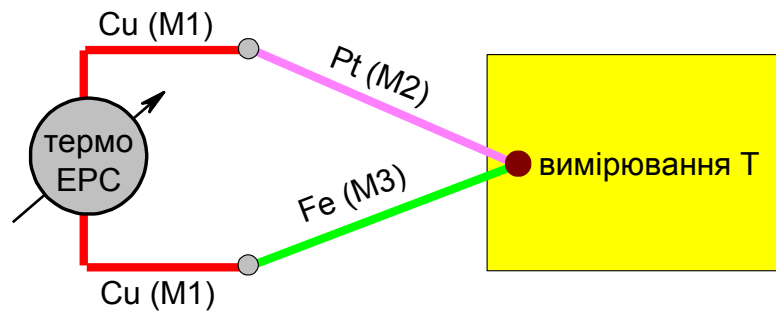


Якщо всі метали знаходяться при однаковій температурі, тоді контактна різниця потенціалів у цьому випадку буде дорівнювати:

$$\Delta\varphi_k = (\varphi_{M1} - \varphi_{M2}) + (\varphi_{M2} - \varphi_{M3}) + (\varphi_{M3} - \varphi_{M1}) = 0.$$

Якщо температура у місці контакту M2|M3 буде відрізнятися від температур M1|M2 та M2|M3, то у цьому випадку буде реєструватись термоЕРС (спай двох металів M2 і M3 називають термопарою):

$$\Delta\varphi_k = (\varphi_{M1} - \varphi_{M2}) + (\varphi_{M2} - \varphi_{M3}) + (\varphi_{M3} - \varphi_{M1}) > 0.$$



Таблиця 4.1. ТермоЕРС деяких металів і сплавів у контакті з платиною (Pt-Me) при температурі спаю +100<sup>0</sup>С

| Метал   | термоЕРС, мВ | Метал      | термоЕРС, мВ |
|---------|--------------|------------|--------------|
| Платина | 0            | Pt-Ro(10%) | +0,64        |
| Хромель | +2,95        | Вольфрам   | +0,80        |
| Залізо  | +1,80        | Молібден   | +1,30        |
| Мідь    | +0,76        | Копель     | - 4,00       |



#### 4.4. Гальванічні кола

Електрохімічним колом називається система, що складається з мінімум двох електродів (частіше – це провідники першого роду – метали або їх оксиди), що занурені у розчин або розплав електроліту (провідник другого роду).

Електрохімічні кола – це системи з електродів, що знаходяться в одному і тому ж електроліті або в контактуючих один з одним різних електролітах.

Таким чином, атрибутом електрохімічного кола є наявність як мінімум двох границь (меж) поділу: електрод1–розчин і електрод2–розчин, і, як наслідок, двох стрибків потенціалів на цих межах.

Часто електрохімічні кола називають гальванічними колами.

Електрохімічні кола, що здібні виробляти електричну енергію, називають гальванічними елементами. В них відбувається перетворення хімічної енергії окисно-відновних реакцій в електричну енергію.

Електрохімічні кола характеризуються електрорушійною силою. ЕРС є сумою різниць (стрибків) потенціалів, що виникають на межах поділу фаз, які складають елемент.

Стрибки потенціалів, що виникають на межах поділу фаз, записують при русі за годинниковою стрілкою або проти. Нижче послідовність меж (границь) будуть розглядатися за годинниковою стрілкою.

На Рис. 4.1. наведені приклади правильно розімкнених електрохімічних кіл.

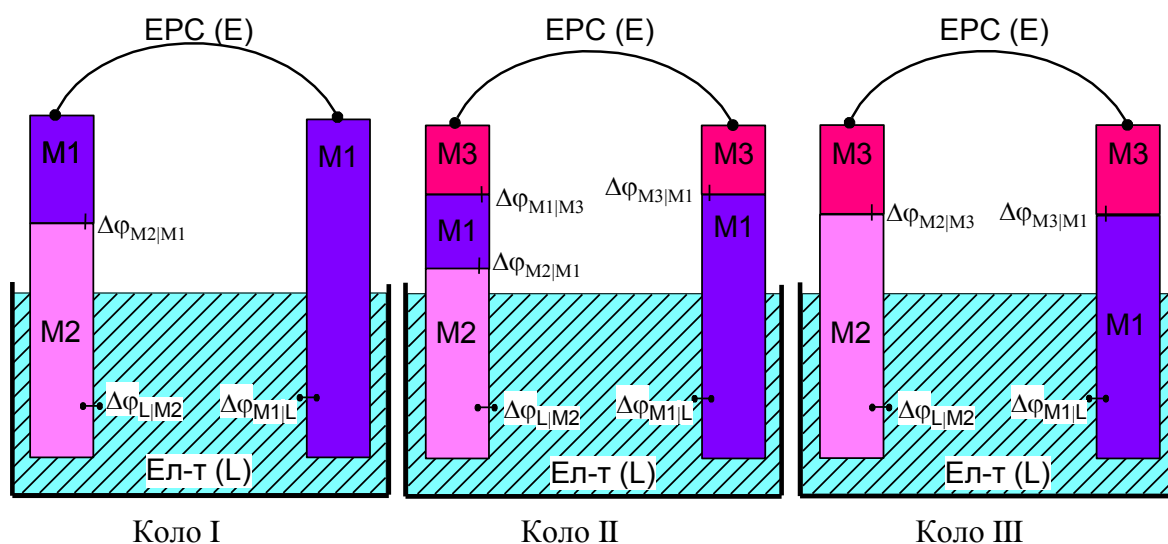


Рис. 4.1. Приклади правильно розімкнених електрохімічних кіл.

Запишемо вираз ЕРС для наведених електрохімічних кіл (за годинниковою стрілкою):

$$\text{(Коло I)} \quad E = \Delta\phi_{M1|L} + \Delta\phi_{L|M2} + \Delta\phi_{M2|M1};$$

(Коло II)  $E = \Delta\varphi_{M3|M1} + \Delta\varphi_{M1|L} + \Delta\varphi_{L|M2} + \Delta\varphi_{M2|M1} + \Delta\varphi_{M1|M3}$ , але

$$\Delta\varphi_{M3|M1} = -\Delta\varphi_{M1|M3}.$$

З урахуванням цього, отримаємо вираз для Кола I:

$$E = \Delta\varphi_{M1|L} + \Delta\varphi_{L|M2} + \Delta\varphi_{M2|M1};$$

(Коло III)  $E = \Delta\varphi_{M3|M1} + \Delta\varphi_{M1|L} + \Delta\varphi_{L|M2} + \Delta\varphi_{M2|M3}$ ; У свою чергу можна записати, що:

$$\Delta\varphi_{M3|M1} = \varphi_{M3} - \varphi_{M1} \text{ і } \Delta\varphi_{M2|M3} = \varphi_{M2} - \varphi_{M3} \text{ звідси}$$

$$\Delta\varphi_{M3|M1} + \Delta\varphi_{M2|M3} = \varphi_{M3} - \varphi_{M1} + \varphi_{M2} - \varphi_{M3} = \varphi_{M2} - \varphi_{M1} = \Delta\varphi_{M2|M1};$$

З урахуванням цього запишемо вираз для ЕРС кола III у кінцевому вигляді:

$$E = \Delta\varphi_{M1|L} + \Delta\varphi_{L|M2} + \Delta\varphi_{M2|M1}.$$

Як видно, ми отримали для ЕРС всіх трьох кіл однаковий вираз. У нього входить контактна різниця потенціалів металів, які занурені у розчин (розплав) електроліту. Тобто дана різниця потенціалів залежить тільки від природи провідників, які приймають безпосередню участь в електрохімічних процесах, і є константою за даної температури.

Таким чином, кола I, II і III – еквівалентні.

*Закон Вольта: Включення між двома металічними провідниками третього металічного провідника не змінить різницю потенціалів на кінцях електрохімічного кола.*

Якщо стрибки потенціалів на межі розчин-електрод записати в універсальному вигляді, розглядаючи послідовність розчин  $\rightarrow$  метал ( $\Delta\varphi_{L|Me}$ ), і врахуємо, що

$$\Delta\varphi_{Me|L} = -\Delta\varphi_{L|Me},$$

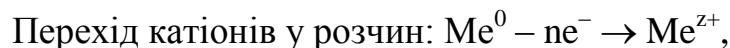
то отримаємо наступний вираз для ЕРС кола:

$$E = \Delta\varphi_{L|M2} - \Delta\varphi_{L|M1} + \Delta\varphi_{M2|M1}.$$

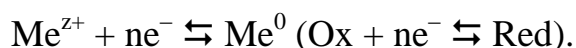
Розглянемо ще один варіант реалізації електрохімічного (гальванічного) кола. Тут однакові метали (M1) занурені в електроліти з різною, наприклад, концентрацією (активністю) катіона  $Me^{z+}$ . Для зменшення швидкості дифузії електроліти розділені пористою перегородкою – діафрагмою. На межі цих електролітів виникає контактна різниця потенціалів  $\Delta\varphi_{L2|L1}$ , яку називають **дифузійним потенціалом**. Таке коло відноситься до **концентраційних електрохімічних кіл**.



розчинник – вода). Їх зв'язок з іншими іонами кристалічної ґратки слабшає. Іони, кінетична енергія теплового руху яких достатньо велика, переходять у шар розчину, прилеглий до поверхні металу. Одночасно з розчину катіони, які також мають достатньо велику кінетичну енергію, переходять у метал. Якщо початкова швидкість переходу іонів у розчин більше за швидкість їх переходу з розчину на метал, то поверхня металу заряджається негативно через надлишкові електрони, що залишились у ньому, а розчин – позитивно за рахунок катіонів, що покинули метал. З плином часу обидві швидкості вирівнюються. Встановлюється рухлива рівновага, на межі метал–розчин утворюється подвійний електричний шар і виникає певний стрибок потенціалів.

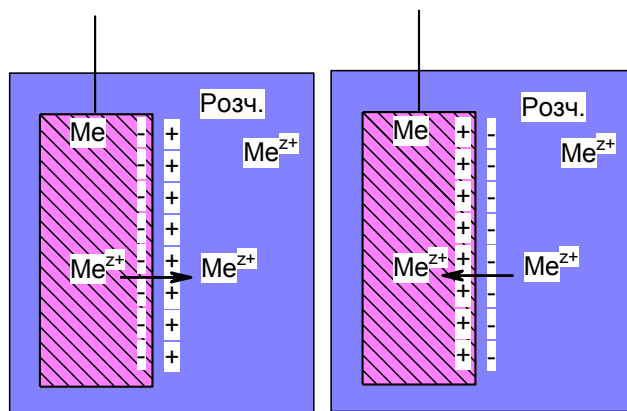


Цю рівновагу записують, у відповідності до правил IUPAC (ІЮПАК), в наступному вигляді:



Таким чином, в залежності від природи металу, активності катіонів і температури дана рівновага може бути зсунута в той або інший бік.

Для даного металу при даній температурі, змінюючи концентрацію катіона у розчині, можна зсунути рівновагу в той або інший бік, змінивши заряд поверхні металу.



$$\bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Me})} > \bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Розч})} \quad \bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Me})} < \bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Розч})}$$

Умовою рівноваги є рівність електрохімічних потенціалів катіона у металі та розчині:  $\bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Me})} > \bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Розч})}$   $\bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Me})} < \bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Розч})}$

$$\bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Me})} = \bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Р-н})}.$$

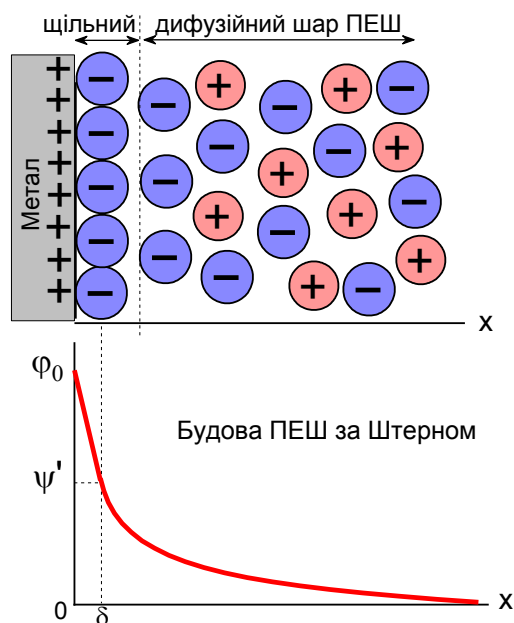
Різниця потенціалів на межі контакту металу з розчином у момент рівності швидкостей обміну зарядами між металом і розчином – рівноважний потенціал електрода. Він дорівнює **Гальвані-потенціалу** на межі метал–електроліт.

## 4.6. Будова ПЕШ

Таким чином, ПЕШ утворюється електричними зарядами, що знаходяться на металі, та іонами протилежного знаку (протиіонами), орієнтованими біля поверхні електрода. У формуванні ПЕШ (його іонної обкладки) приймають участь як електростатичні сили, під впливом яких протиіони підходять до поверхні електрода, так і сили молекулярного (теплого) руху, в результаті якого ПЕШ набуває розмитої дифузійної будови. Окрім того, у створенні ПЕШ на межі метал–розчин суттєве значення має ефект специфічної адсорбції ПАР, які можуть міститись в електроліті.

Першою теорією будови ПЕШ була теорія Гельмгольца: ПЕШ складається з двох плоских зарядів, розташованих на молекулярній відстані один від одного і взаємодіючих між собою тільки за рахунок електростатичних сил тяжіння. Структура подібна плоскому конденсатору, падіння потенціалу між шарами відбувається лінійно.

Модель Гуї-Чепмена припускала дифузійне розташування протиіонів, що знаходяться під дією сил, діючих у протилежних напрямках: електростатичних сил тяжіння до поверхні і сил теплового руху іонів, що приводять до дифузії та розмиванню зовнішнього шару. Теорія вводить поняття дифузійного шару, іони розглядаються як точкові заряди, що не мають власних розмірів.



За сучасними уявленнями (теорія Штерна) будова ПЕШ представляється наступним чином: іони, що входять у склад твердої фази, утворюють внутрішню обкладку подвійного шару; іони протилежного знаку, тобто протиіони, утворюють зовнішню обкладку, при цьому частина протиіонів знаходиться у безпосередньому контакті з іонами твердої фази, утворюючи щільний шар (шар Гельмгольца, адсорбційний шар), інша частина протиіонів складає дифузійний шар (шар Гуї). Дифузійний шар утворюється іонами, що знаходяться на відстанях від поверхні, які перевищують радіус сольватованого іону. Система в цілому завжди є **електронейтральною**, тобто число зарядів внутрішньої обкладки повинно бути рівним числу зарядів протиіонів (щільний шар + надлишок у дифузійному шарі).

Товщина щільної частини  $\approx 10^{-8} \text{ см}$ , дифузійної  $10^{-7} \div 10^{-3} \text{ см}$ .

Розподіл потенціалу в іонній обкладці ПЕШ представлений на рисунку зліва, величина потенціалу ( $\phi_0$ ) складається з лінійного падіння потенціалу в щільній частині ПЕШ товщиною  $\delta$  та експоненціального падіння потенціалу в

дифузійній частині. Потенціал, що реалізується на відстані радіуса іона щільної частини ( $\delta$ ), часто називають "пси-прим потенціалом". Позначається  $\psi_1$  або  $\psi'$ .

Зі збільшенням концентрації розчину, процеси, що сприяють формуванню дифузійної частини, слабшають, розміри її зменшуються, ПЕШ стискається, це призводить до зміни  $\psi_1$ - потенціалу.

#### 4.7. Стандартний електродний потенціал

Абсолютне значення рівноважного потенціалу електрода  $\phi$ , рівного Гальвані-потенціалу  $\Delta\phi_{L|Me}$ , визначити неможливо. Експериментальному визначенню доступна тільки величина ЕРС електрохімічного кола, що складена з двох електродів. Замість абсолютного електродного потенціалу, рівного стрибку потенціалу на межі метал–розчин, зручно використовувати ЕРС елемента, що містить окрім даного металу і розчину ще й інший електрод, який у всіх випадках повинен бути одним і тим же.

*ЕРС елемента називається різниця потенціалів на полюсах оберненого гальванічного елемента.*

Якщо б існував електрод, абсолютний рівноважний потенціал якого дорівнював би нулю, то виміряна відносно нього величина ЕРС чисельно дорівнювалася б абсолютному потенціалу електрода, який вивчається. Проте такого електрода порівняння не існує. Окрім того, у виміряну величину ЕРС, у будь-якому випадку, входила б контактна різниця потенціалів  $\Delta\phi_{M1|M2}$ .

Для рішення цієї проблеми використовують в якості електроду порівняння стандартний водневий електрод (с.в.е.), потенціал якого був прийнятий рівним нулю  $\phi(\text{с.в.е.}) = 0 \text{ В}$  (його принцип роботи і пристрій буде розглянутий нижче).

Необхідно відмітити, що при запису ЕРС електрохімічного кола через відносні потенціали напівелементів, які визначені відносно одного й того ж електрода порівняння, величина контактної різниці потенціалів  $\Delta\phi_{M1|M2}$  взаємно скорочується.

Величина ЕРС, виражена через Гальвані-потенціали:

$$E = \Delta\phi_{L|M2} - \Delta\phi_{L|M1} + \Delta\phi_{M2|M1};$$

Величина ЕРС, виражена через відносні потенціали:

$$E = \phi_{M2}^{z+}|_{M2} - \phi_{M1}^{z+}|_{M1}.$$

*Електродним потенціалом  $\phi$  (відносним електродним потенціалом) називається величина, що дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного з даного електрода і стандартного водневого електрода порівняння.*

*Стандартним електродним потенціалом ( $\phi^0$ ) називається величина, що дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного з даного електрода і стандартного водневого електрода порівняння. Стандартні потенціали визначають в умовах, коли термодинамічні активності всіх компонентів*

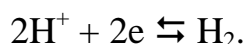
реакції, що визначає потенціал і перебігає на досліджуваному електроді, дорівнюють 1, а тиск газу (для газових електродів) дорівнює  $P=101325$  Па (1 атм.),  $T=298$  К.

Стандартний водневий електрод складається з платинованого (платинового електрода, покритого шляхом електролізу платиновою чорною) електрода, що занурений у розчин кислоти (зазвичай HCl з активністю іонів водню 1 моль/л) і омивається потоком  $H_2$  під тиском 1 атм.

Водневий електрод можна представити електрохімічним колом:



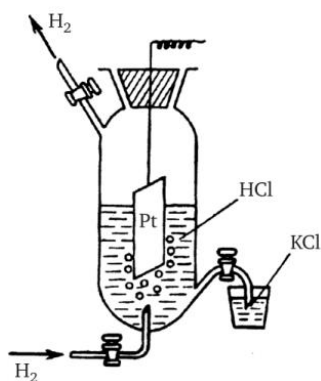
Платина виступає як колектор електронів. На її поверхні перебігає окисно-відновна напівреакція:



Для розрахунку електродних потенціалів використовують рівняння Нернста. В загальному вигляді для окисно-відновної напівреакції  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$  рівняння Нернста має вигляд:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

(4.6)



де  $F=96487$  Кл/моль константа Фарадея;  $\varphi_{Ox/Red}^0$  – стандартний електродний потенціал;  $a_{Ox}$  і  $a_{Red}$  – активності окисненої і відновленої форм.

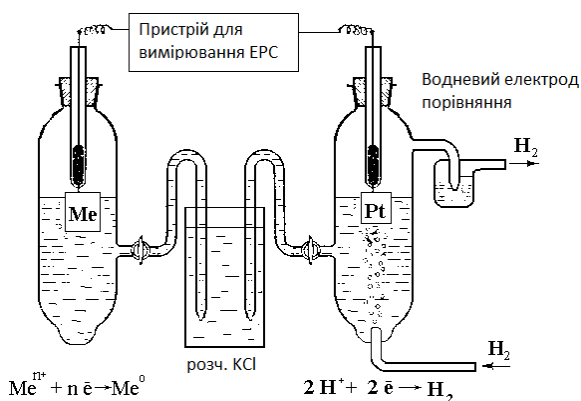
На рисунку 4.3 приведений зовнішній вигляд водневого електрода порівняння, який випускається серійно.

Рис. 4.3 Водневий електрод порівняння.

Рівняння Нернста для розрахунку потенціалу водневого електрода буде мати вигляд:

$$\varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}.$$

(4.7)



Електродний потенціал водневого електрода при активності іонів водню  $a_{H^+} = 1$ , тиску газоподібного водню  $P_{H_2} = 1$  атм, температурі  $T=298$  К дорівнює нулю:  $\varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{H^+/H_2}^0 = 0$  В.

Ліворуч наведена класична схема вимірювання потенціалу металічного електрода відносно водневого електрода

порівняння.

Якщо  $\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) > \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$ , тоді  $E = \varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) - \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$ .

Так як  $E > 0$  і  $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ , то потенціал електрода буде позитивним і буде дорівнювати вимірюваній ЕРС:  $\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = E$ .

Якщо  $\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) < \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$ , тоді  $E = \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$ . У цьому випадку потенціал електрода буде мати негативний знак і буде дорівнювати вимірюваній ЕРС з негативним знаком:  $\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = -E$ .

#### 4.8. Гальванічний елемент

*Гальванічний елемент – електрохімічна система, в якій хімічна енергія окисно-відновної реакції безпосередньо перетворюється в електричну.*

Умовою роботи подібного джерела струму є розділення спряженого окисно-відновного процесу на два просторово-розділених акта – окислення і відновлення часточок речовини. При цьому обидва електрода занурені у відповідні електроліти і замкнуті через зовнішнє коло. Робота, що отримується при ізотермічному проведенні даної хімічної реакції, є найбільшою у випадку, коли реакція проводиться в умовах, найближчих до оборотних.

Класичним гальванічним елементом є мідно-цинковий елемент Даніеля-Якобі. Він являє собою цинковий і мідний електрода, що занурені у розчини  $\text{ZnSO}_4$  та  $\text{CuSO}_4$ , які розділені пористою діафрагмою (Рис. 4.4).

Схема елемента Даніеля-Якобі:



Якщо зовнішнє коло незамкнуте (відсутній направлений рух електронів – відсутній струм), то на електродах встановлюється рівновага.

В силу різної природи цинку і міді, при зануренні цинкової пластинки у розчин  $\text{ZnSO}_4$  іони цинку починають переходити у розчин до встановлення на межі розділу фаз рівноваги, яка визначається вирівнюванням електрохімічного потенціалу іонів  $\text{Zn}^{2+}$  у розчині та металі:

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}(\text{Me})} = \bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}(\text{P-n})}.$$

Поверхня цинкової пластинки набуває негативного заряду. Виникає ПЕШ.

У випадку мідного електрода іони  $\text{Cu}^{2+}$  переходять з розчину в поверхневий шар металічної мідної пластинки. Поверхня заряджається позитивно – виникає ПЕШ. Перехід іонів відбувається до моменту встановлення рівноваги, умовою якого є вирівнювання електрохімічних потенціалів іонів  $\text{Cu}^{2+}$ :



$$\bar{\mu}_{\text{Cu}^{2+}(\text{Me})} = \bar{\mu}_{\text{Cu}^{2+}(\text{P-n})}$$

Якщо активності іонів будуть дорівнювати одиниці  $a_{\text{Zn(II)}}=a_{\text{Cu(II)}}=1$ , то при  $T=298\text{K}$  відносно стандартного водневого електрода, потенціали електродів є стандартними потенціалами:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 > \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,337 \text{ В.}$$

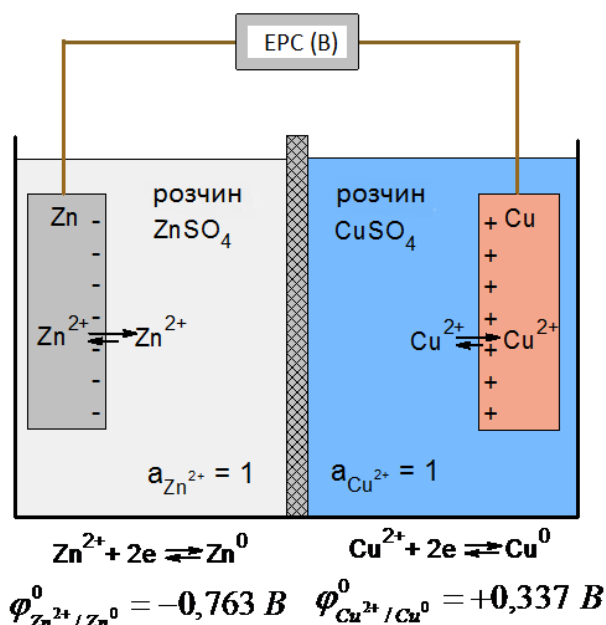


Рис. 4.4. Схема класичного мідно-цинкового гальванічного елемента Даніеля-Якобі.

У випадку довільних активностей іонів, потенціали можуть бути розраховані за рівнянням Нернста (4.8):

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad \text{і} \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (4.8)$$

Різниця потенціалів електродів буде дорівнювати **ЕРС** гальванічного елемента:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0},$$

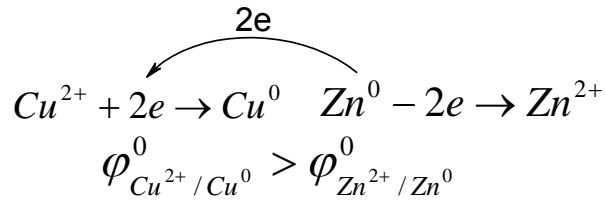
а різниця стандартних потенціалів електродів буде дорівнювати **стандартній ЕРС** гальванічного елемента

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0.$$

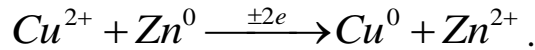
Таким чином, стандартна ЕРС елемента Даніеля-Якобі буде дорівнювати:

$$E^0 = 0,337\text{В} - (-0,763\text{В}) = 1,100 \text{ В.}$$

Якщо замкнути електроди через навантаження, то через зовнішнє коло почне протікати електричний струм. Система вийде зі стану рівноваги. Напівелемент з більш позитивним електродним потенціалом буде відбирати електрони у напівелемента з меншим потенціалом:

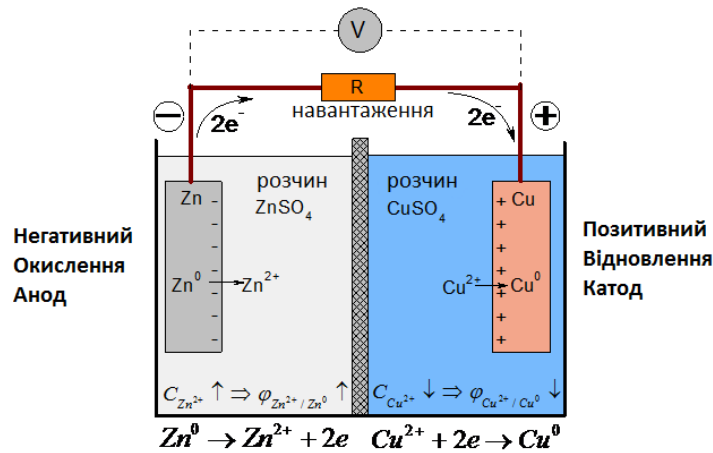


Сумарне рівняння окисно-відновної реакції (ОВР) буде мати наступний вигляд:

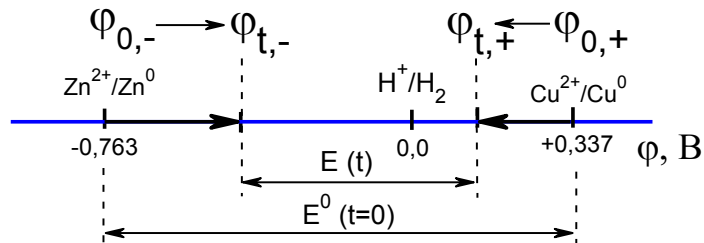


На цинковому електроді буде проходити окислення, його позначають негативним знаком, він називається **анодом**.

На мідному електроді буде проходити відновлення, його позначають позитивним знаком, він називається **катодом**.



В процесі роботи такого елемента цинковий електрод (анод) розчинятиметься, а на мідному буде осідати мідь. У свою чергу концентрація іонів цинку у розчині буде зростати, а іонів міді – зменшуватись. Якщо через деякі проміжки часу розривати коло і вимірювати ЕРС, то ЕРС буде зменшуватись. Отже, максимальну роботу від гальванічного елемента можна отримати у початковий момент часу ( $t=0$ ):



Даний гальванічний елемент буде працювати до тих пір, поки або розчиниться увесь цинк, або відновляться всі іони міді з розчину. Впродовж роботи буде зменшуватись не тільки ЕРС, але й робоча напруга, яка завжди менше ЕРС. Чим більш нерівноважною буде робота гальванічного елемента (вище струм), тим менше буде напруга. Зменшення напруги пов'язано з поляризацією електродів (зсувом потенціалу) під дією струму.

#### 4.9. Термодинаміка гальванічного елемента

Знак ЕРС гальванічних кіл: позитивний знак для ЕРС нормально працюючого елемента, тобто для того напрямку реакції, в якому вона перебігає довільно, і здатна здійснювати роботу. Такі напрями реакції супроводжуються зменшенням відповідного ізотермічного потенціалу.

ЕРС кола, записаного для зворотного напрямку цієї реакції, приписується негативний знак. Він показує, що елемент може працювати лише тоді, коли дана реакція здійснюється у протилежному напрямку, вказаному в запису кола. Перебіг реакції в напрямку, що вказаний в запису кола у цьому випадку не тільки не є джерелом роботи, але й потребує затрати енергії зовні, і може здійснюватись шляхом електролізу.

Розглянемо електрохімічний елемент, який працює термодинамічно зворотно при постійній температурі і тиску. Робота, що здійснюється в елементі за рахунок стехіометричного перебігу хімічної реакції

$$A = -\Delta G = nFE \quad (4.9)$$

де  $n$  – число електронів, що беруть участь в реакції, яка утворює струм;

$E$  – електрорушійна сила, В;

$F$  – число Фарадея, 96487 Кл/моль.

Якщо підставити величину стандартної ЕРС, то можна розрахувати стандартну зміну енергії Гіббса ОВР:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (4.10)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = -nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad (4.12)$$

$$\Delta H = nF \left[ T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) - E \right], \quad (4.13)$$

де  $\frac{\partial E}{\partial T}$  – температурний коефіцієнт ЕРС, що визначається експериментально в залежності ЕРС гальванічного елемента від температури.

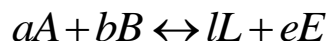
Якщо  $\frac{\partial E}{\partial T} < 0$ , то ЕРС елемента зменшується з температурою,  $T\Delta S < 0$ , робота менше теплового ефекту відповідного хімічного процесу, елемент працює з виділенням теплоти.

При  $\frac{\partial E}{\partial T} > 0$ , ЕРС елемента зростає з ростом температури,  $T\Delta S > 0$ , елемент працює з поглинанням теплоти.

Значення  $\frac{dE}{dT}$  використовують для визначення:

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT} \quad (4.14)$$

Між ЕРС гальванічного елемента, константою рівноваги та активностями реагентів існує залежність. Так, при перебігу реакції



$$-\Delta G = RT \left[ \ln K_a - \ln \left( \frac{a_L^l \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \right],$$

У випадку, якщо активності всіх учасників реакції  $a_i = 1$ , маємо  $nFE^0 = RT \ln K_a$ , звідки:

$$\ln K_a = \frac{nF}{RT} E^0 \quad (4.15)$$

Оскільки максимальна корисна робота, що здійснюється елементом,  $A_{Max} = nFE^0$ , тоді, знаючи стандартну ЕРС елемента, можна розрахувати константу рівноваги хімічної реакції, що перебігає в елементі.

Стандартне значення ЕРС елемента Даніеля-Якобі  $E^0 = 1,10 \text{ В}$ , тоді

$$\ln K_a = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{nFE}{RT} = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 1,1}{8,31 \cdot 298} = 85,73.$$

$K_a = e^{85,73} \approx 1,7 \cdot 10^{37}$  – рівновага такої реакції зсунута в правий бік, цинк повністю може витіснити мідь з розчину її солі.

#### 4.10. Класифікація електродів

##### Електроди 1-го роду

*Електродом першого роду називають метал або неметал, занурений у розчин, що містить іони цього ж металу або неметалу.*

Схема електрода:  $Me|Me^{z+}$  або  $Me^{z+}|Me$ .

Реакція:  $Me^{z+} + ze \rightleftharpoons Me^0$ .

Потенціал електрода 1 роду визначають:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (4.16)$$

де  $a_{Me^{z+}}$  – активність іонів металу у розчині

Приклад: мідний електрод:  $Cu^{2+} / Cu^0$ ;

Напівреакція:  $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu^0$ ;

$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = 0.337 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}$$

Як правило, електроди першого роду обернені за катіоном. Тобто їх потенціал є функцією активності катіона. Проте, існують електроди 1-го роду, що обернені за аніоном.

Приклад: селеновий електрод:  $Se^0/Se^{2-}$ .

Напівреакція:  $Se^0 + 2e \rightleftharpoons Se^{2-}$

$$E_{Se/Se^{2-}} = -0.92 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Se^{2-}}$$

## Електроди 2-го роду

*Електрод другого роду складається з металу, покритого шаром його малорозчинної сполуки (або оксиду) і зануреного у розчин розчиненої солі, що містить той же аніон (для оксиду – іони OH), що і малорозчинна сполука.*

Схема:  $Me|MeA, A^{z-}$ .

Реакція, що перебігає:  $MeA + ze \rightleftharpoons Me + A^{z-}$ .

Потенціал такого електрода можна розрахувати за рівнянням:

$$E_{Me/MeA, A^{z-}} = E_{Me/MeA, A^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} \quad (4.17)$$

Приклад: хлорсрібний (хлоридсрібний) електрод  $Ag|AgCl, Cl^-$ .

Реакція:  $AgCl + e \rightleftharpoons Ag^0 + Cl^-$ .

Потенціалвизначальна реакція:  $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag^0$ .

Запишемо рівняння Нернста:

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{1F} \ln a_{Ag^+}.$$

Як видно, потенціал електрода визначається концентрацією (активністю) іонів аргентуму в розчині, які присутні в результаті дисоціації малорозчинної солі  $AgCl$ :



Активність катіона визначається добутком розчинності даної солі:

$$DP_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}.$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{DP_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

Підставимо у рівняння Нернста:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{1F} \ln \frac{DP_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}};$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{1F} \ln DP_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{1F} \ln a_{\text{Cl}^-};$$

Так як  $DP_{\text{AgCl}} = \text{const}$ , то  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{1F} \ln DP_{\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl},\text{Cl}^-}^0$ .

Отримаємо рівняння Нернста для хлорсрібного електрода:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl},\text{Cl}^-} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl},\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{1F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (4.18)$$

При 298 К:  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl},\text{Cl}^-} = 0.2224 \text{ В} - 0.0257 \ln a_{\text{Cl}^-}$ .

Отже електроди 2 роду є оберненими відносно аніона.

Величина потенціалу залежить тільки від концентрації (активності) аніона, який не приймає участі в окисно-відновній напівреакції, отже, його концентрація залишається постійною при даній температурі. Ця властивість дозволяє використовувати його як електрод порівняння. На рис. 4.5 наведений зовнішній вигляд хлорсрібного електрода та показані хлорсрібний (а,б) і каломельний (в) електроди у перерізі.

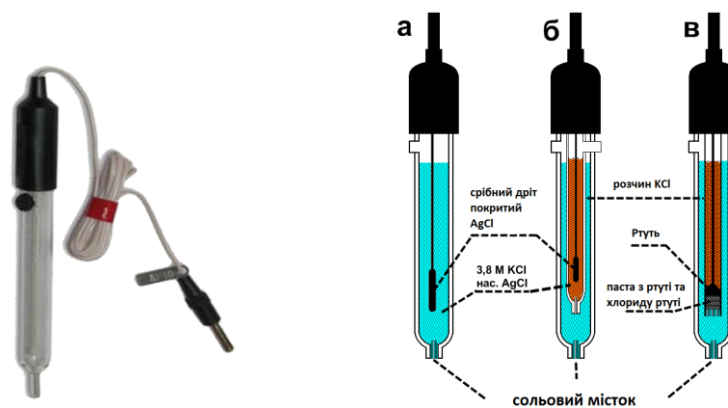
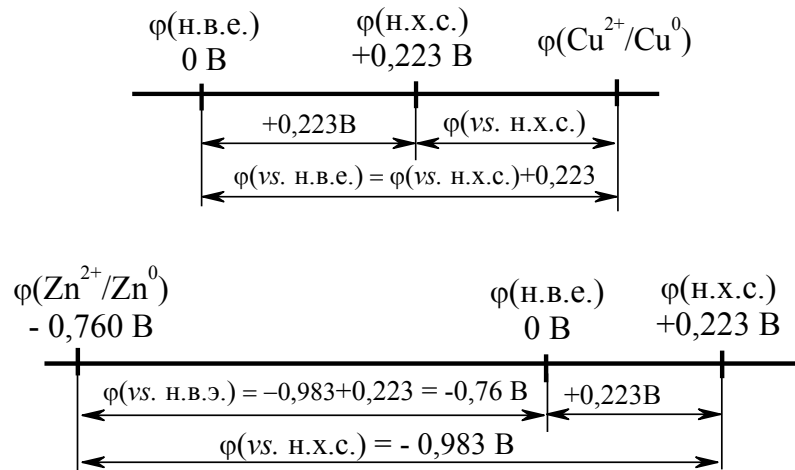


Рис. 4.5. Зовнішній вигляд хлорсрібного електрода; хлорсрібний (а,б) та каломельний (в) електроди у перерізі.

Перерахувати потенціали, які були виміряні відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння  $\phi(\text{н.х.с.})$  у водневу шкалу  $\phi(\text{н.в.е.})$ , зручно за допомогою наступних схем:



Ще одним прикладом електрода 2-го роду є каломельний електрод.

Схема:  $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$ .

Реакції:  $1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^+ + \text{Cl}^-$ ,

$\text{Hg}^+ + e \rightleftharpoons \text{Hg}^0$ .

Рівняння Нернста:

$$E_{\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} = E_{\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{1F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (4.19)$$

Електродний потенціал при  $T=298\text{K}$ :  $E_{\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} = 0.2678 - 0.0257 \ln a_{\text{Cl}^-}$ .

Зазвичай використовують каломельні електроди з вмістом 0,1 М; 1М; насичений розчин  $\text{KCl}$ ; їх потенціали при  $T=298\text{K}$  відповідно дорівнюють: 0,3337; 0,2801; 0,2412 В.

### Окисно-відновні електроди

*Окисно-відновні електроди являють собою систему, що складається з індиферентного металу (платини), зануреного у розчин, що містить окислену і відновлену форму речовини.*

Окисно-відновний електрод:  $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$ .

Напівреакція:  $\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ .

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}} = \varphi_{\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}. \quad (4.20)$$

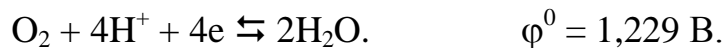
## Газові електроди

Серед окисно-відновних електродів виділяють **газові електроди**. Наприклад, водневий, кисневий, хлорний електроди. На поверхні інертного металу перебігають окисно-відновні реакції за участю газів.

Водневий електрод ми розглянули вище.

Розглянемо кисневий електрод. Він являє собою платинову пластинку, покриту платиновою черню, занурену у розчин, що містить потенціалвизначальні іони та омивану киснем з тиском  $P_{O_2}$ .

*В кислому середовищі перебігає реакція:*



Запишемо рівняння Нернста:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2} \cdot a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2}; \quad (4.21)$$

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 - \frac{RT}{4F} \ln a_{H_2O}^2 + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} + \frac{RT}{4F} \ln a_{H^+}^4;$$

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{H_2O} + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}.$$

Виразимо активність  $H^+$  через рН:  $pH = -\lg a_{H^+}$ . З урахуванням  $\ln(x) = 2,303 \lg(x)$  при  $T = 298\text{K}$ , отримаємо:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{H_2O} + \frac{0,059}{4} \lg P_{O_2} - 0,059 pH. \quad (4.22)$$

Внесемо активність води, яка є константою в  $\varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{H_2O} = 1,229 \text{ В}$ . Отримаємо рівняння електродного потенціалу для кисневого електрода:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = 1,229 \text{ В} + 0,01475 \lg P_{O_2} - 0,059 pH.$$

При  $P(O_2) = 1 \text{ атм}$ :

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = 1,229 \text{ В} - 0,059 pH. \quad (4.23)$$

*У лужному середовищі перебігає реакція:*



$$\varphi_{O_2 / OH^-} = \varphi_{O_2 / OH^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4}; \quad (4.24)$$

$$\varphi_{O_2 / OH^-} = \varphi_{O_2 / OH^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{H_2O} + \frac{0,059}{4} \lg P_{O_2} - 0,059 \lg a_{OH^-}.$$



З урахуванням того, що  $\varphi_{O_2/OH^-}^0 = \varphi_{O_2/OH^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{H_2O} = 0,401V$  отримаємо:

$$\varphi_{O_2/OH^-} = 0,401V + 0,01475 \lg P_{O_2} - 0,059 \lg a_{OH^-} . \quad (4.25)$$

З урахуванням того, що  $-\lg a_{OH^-} = 14 - pH$  будемо мати вираз, який ми отримали вище:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = 1,229V - 0,059 pH .$$

Таким чином, потенціал кисневого електрода залежить від рН:

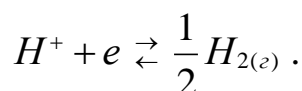
|       |       |       |      |
|-------|-------|-------|------|
| 0     | 7     | 14    | рН   |
|       |       |       |      |
| 1,229 | 0,816 | 0,401 | φ, В |

#### 4.11. Методи визначення рН

Кислотність розчину (рН) можна визначити електрохімічними методами. Потенціометричний метод визначення рН розчину ґрунтований на визначенні електродних потенціалів вимірюванням ЕРС різних електрохімічних кіл. При цьому використовують різні електроди.

##### Визначення рН за допомогою водневого електрода.

Даний електрод являє собою пластинку з платинованої платини, занурену в досліджуваній розчин і омивану струменем водню. На електроді здійснюється рівновага:



Складають елемент з цього електрода та будь-якого стандартного електрода з постійним значенням потенціалу, наприклад, каломельного:



ЕРС такого кола:

$$E = E_{\text{калом.}} - E_{H^+/H_2} ,$$

де  $E_{\text{калом}}$  – потенціал каломельного електрода.

Потенціал водневого електрода визначається при тиску газоподібного водню 0,1013 МПа (1 атм):

$$E_{H^+/H_2} = -\frac{RT}{F} \cdot 2,3 pH . \quad (4.26)$$

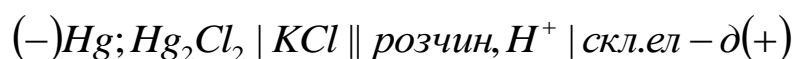
Остаточно, рН розчину розраховують за формулою:  $pH = \frac{F}{2,3RT} (E - E_{\text{калом}})$ .

### Визначення рН за допомогою скляного електрода.

Скляний електрод являє собою посудину з тонкого скла з підвищеною провідністю, заповнену розчином, в який занурений електрод першого або другого роду. Потенціал скляного електрода змінюється в залежності від активності  $H^+$  у розчині

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 - \frac{RT}{F} \cdot 2,3pH. \quad (4.27)$$

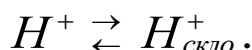
Складають коло зі скляного електрода і допоміжного, наприклад, каломельного:



ЕРС такого елемента:  $E = E_{\text{скл}} - E_{\text{калом. ел-да}}$

$$pH = \frac{F}{2,3RT} (E_{\text{скл}}^0 - E_{\text{калом}} - E).$$

Скляний електрод вартий уваги тим, що в потенціалвизначаючій реакції електрони не беруть участі. Електродна реакція на скляному електроді є обміном  $H^+$  між розчином і склом:

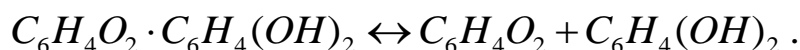


Константа обміну залежить від складу скла і температури, таким чином потенціал скляного електрода залежить від активності іонів водню та лужного металу. Обмеження: діапазон вимірювання рН 1-12.

### Визначення рН за допомогою хінгідронного електрода.

Хінгідронним називається електрод з інертного металу (Pt), занурений в досліджуваний розчин, до якого додана невелика кількість хінгідрона – еквімолярної сполуки хінона та гідрохінона.

Хінгідрон слабо розчиняється у воді, і у водному розчині розпадається на складові частини: хінон та гідрохінон:



Хінгідронний електрод відноситься до окисно-відновних електродів.

Схема:  $H^+, C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 | Pt$

Перебігає електродна реакція  $C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2$ .

Потенціал хінгідронного електрода:

$$E_{ХГ} = E_{ХГ}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_X \cdot a_{H^+}^2}{a_{Г}}, \quad (4.28)$$

де  $a_X, a_{Г}$  – активності хінона та гідрохінона відповідно. Якщо  $a_X \approx a_{Г} \approx 1$ , то:

$$E_{ХГ} = E_{ХГ}^0 - 2,303 \frac{RT}{F} pH.$$

Для визначення рН збирають схему: електрод порівняння, хінгідронний електрод, потенціометр (високоомний вольтметр).

Переваги хінгідронного електрода: простота, малий час встановлення рівноваги у розчині, відсутність необхідності калібрування.

Недоліки – обмежена область вимірювання рН від 1 до 8, неможливість вимірювати рН у присутності окислювачів або відновників, тому що умова  $a_X/a_{Г} = 1$  не виконується через окислення (відновлення) компонентів.

#### 4.12. Закони електролізу

*Електроліз – виникнення хімічних перетворень в електрохімічній системі при пропусканні через неї електричного струму від зовнішнього джерела, тобто сукупність окисно-відновних процесів, що відбуваються біля катода і анода при проходженні постійного електричного струму через розчини або розплави електролітів.*

Електроліз це нерівноважний процес.

*Для кількісної оцінки електролізу використовують закони Фарадея.*

**Перший закон Фарадея:** «маси речовин, що виділені на катоді або аноді (утворилися в катодному або анодному просторах), пропорційні кількості електрики, що пройшла через розчин або розплав»:

$$m = KQ = K \cdot I \cdot t, \quad (4.29)$$

де  $K$  – електрохімічний еквівалент – маса речовини, що прореагувала при перебігу одиниці кількості електрики, г/Кл або г/А·с;  $I$  – сила струму, А;  $t$  – час, сек.

**Другий закон Фарадея:** «рівні кількості електрики виділяють в процесі електролізу еквівалентні кількості різних речовин – учасників електродних реакцій, що пропорційні їх хімічним еквівалентам»:

$$m_1 : m_2 : m_3 = E_1 : E_2 : E_3 . \quad (4.30)$$

Число Фарадея (F) дорівнює добутку числа Авогадро ( $N_A$ ) на заряд електрона ( $e$ ):  $F = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.6002 \cdot 10^{-19} = 96486 \text{ Кл}$ .

Рівняння, що об'єднує два закони:

$$m = \frac{E}{F} \cdot I \cdot t . \quad (4.31)$$

Електрохімічний еквівалент (K) дорівнює грам-еквіваленту речовини, розділеному на число Фарадея:

$$K = \frac{M}{n \cdot F} .$$

Приклад:  $K_{Ag} = \frac{107.86}{96485} = 0.0011281 \text{ г/Кл}$ ;  $K_{Zn} = \frac{65.38}{2 \cdot 96485} = 0.000328 \text{ г/Кл}$ .

Процеси електролізу набули широкого і різнобічного застосування в промисловості, наукових дослідженнях, аналітичній практиці.

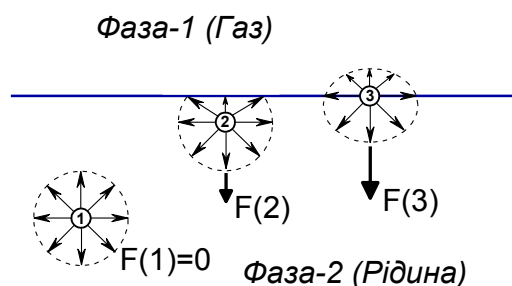
Електрохімічне виробництво хімічних продуктів складає велику галузь сучасної хімічної промисловості. Серед великотоннажних виробництв перше місце посідає електролітичне отримання хлору та лугів, ґрунтоване на електролізі водного розчину NaCl. Щорічне світове виробництво хлору складає більше 40 млн. тонн. У теперішній час використовують два методи – з ртутним катодом і з твердим катодом (діафрагмовий метод).

Електроліз води для отримання водню та кисню, а також важкої води базується на закономірностях катодного виділення водню  $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$  і анодного виділення кисню  $H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e$ .

## 5. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

### 5.1. Поверхневий натяг

До поверхневих явищ відносять явища, пов'язані з особливостями поведінки речовин, що спостерігаються на межі поділу фаз. Дані явища виникають внаслідок особливого стану молекул даної фази, які знаходяться безпосередньо на межі або поблизу межі поділу фаз.



На молекулу, що знаходиться всередині фази, діють сили міжмолекулярної взаємодії з боку всіх оточуючих її сусідніх молекул. Внаслідок симетрії силового поля, рівнодіюча цих сил дорівнює нулю, і для переміщення молекули всередині, наприклад, рідини не потрібно витратити роботу. Енергію, необхідну для розриву старих міжмолекулярних зв'язків, компенсує енергія утворення нових зв'язків. Молекули, що знаходяться на межі поділу фаз, відчувають дію міжмолекулярних сил у більшій мірі з боку спорідненої їм фази, ніж з боку другої фази. Тут можна виділити два випадки:

1) молекули контактуючих фаз практично не взаємодіють одна з одною, наприклад, коли однією з фаз є газ або фази різко відрізняються за полярністю; у цьому випадку поверхня буде мати високу надлишкову енергію;

2) молекули контактуючих фаз взаємодіють між собою, наприклад, коли фази близькі за полярністю; у цьому випадку межа поділу фаз буде мати низьку надлишкову енергію.

Таким чином, на молекулу, що знаходиться на поверхні або поблизу неї, діє рівнодіюча сила, яка діє перпендикулярно поверхні розділу (або по дотичній до точки поверхні) і направлена вглиб об'єму фази, тобто об'єм фази прагне втягнути молекулу, що знаходиться на її поверхні. Так, середній час життя молекули води на межі вода/повітря складає приблизно  $10^{-7}$ , а для вольфраму –  $10^{32}$  с. В результаті поверхня рідини прагне скоротитися до мінімально можливої величини за даних умов – виникає **поверхневий натяг**. Таким чином, на поверхні будь-якої рідини існує величезний тиск, що прагне втягнути молекули з поверхні всередину рідкої фази. Цим також пояснюється сферична форма поверхні дрібних крапель рідини або пухирців газу в аерозолях, туманах, емульсіях.

Термін «**Поверхневий натяг**» можна охарактеризувати як за допомогою енергетичного, так і силового формулювань та розглядати в єдності:

**Поверхневий натяг ( $\sigma$ ) – робота оборотного ізотермічного процесу, що витрачена на утворення одиниці нової поверхні розділу фаз (енергетичне формулювання).**

$$\sigma = \frac{f}{l}$$

**Поверхневий натяг ( $\sigma$ ) – сила, що направлена тангенціально (по дотичній) до поверхні та припадає на одиницю довжини периметра, що обмежує цю поверхню (силове формулювання).**

$$\sigma = \left( \frac{\partial A}{\partial s} \right)_{T,V} \text{ або } \sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,P}$$

Така єдність енергетичного та силового підходів склалася історично. Величина поверхневого натягу була введена у фізику задовго до появи поняття

енергії та розглядалась як сила, що стягує гіпотетичну плівку на поверхні рідини і протидіє її розтягуванню. Силове визначення справедливіше для рідин, тому що у них одночасно з утворенням поверхні молекули та атоми на ній орієнтуються, ущільнюються, переходять у рівноважний стан і визивають тим самим тангенціальний натяг поверхні.

У зв'язку з цим поверхневий натяг має два варіанти розмірності:

$$[\sigma] = \frac{Дж}{м^2} = \frac{Н}{м}.$$

В процесі зростання площі поверхні (при постійному об'ємі фази) необхідно вивести молекули з об'єму фази у поверхневий шар, здійснюючи при цьому роботу, направлену проти сил міжмолекулярної взаємодії. Затрачена при цьому робота зосереджується (локалізується) у поверхневому шарі. У зв'язку з цим поверхневий шар має певний запас поверхневої енергії. При постійному тиску і температурі вона відповідає **вільній поверхневій енергії Гіббса ( $G_s$ )**, яка є надмірною:

$$G_s = \sigma \cdot S, \quad (5.1)$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг;  $S$  – площа межі розділу фаз.

Поверхневий натяг є інтенсивною величиною.

## 5.2. Ліофільна та ліофобна взаємодія.

Виділяють два види взаємодій: ліофільну та ліофобну.

Ліофільність та ліофобність (др.-грец. λύω – розчиняю, φίλω – люблю і φόβος – страх) – це характеристики міжмолекулярної взаємодії речовини і середовища. Поняття ліофільності та ліофобності відносять також до молекул і їх частин.

Якщо речовина і середовище близькі за будовою молекул (за полярністю) або молекули речовини сильно взаємодіють із середовищем, наприклад, утворюють водневі зв'язки, то можна говорити про **ліофільність**.

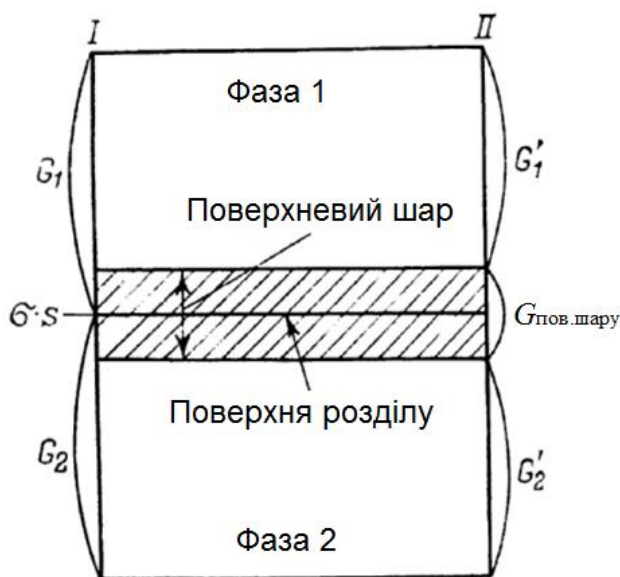
При слабкій взаємодії речовини та середовища (молекули різної природи, різної полярності) можна говорити про **ліофобність**.

У випадках, коли середовищем є вода, використовують зазвичай терміни "гідрофільність" та "гідрофобність" (від грец. hydro – вода), а якщо середовищем є вуглеводень (олія, жир) – терміни "олео(ліпо)фільність" і "олео(ліпо)фобність" (від лат. oleum та грец. lipos – олія).

У випадку ліофільної взаємодії двох фаз система характеризується мінімальною надмірною поверхневою енергією. У випадку ліофобної взаємодії – максимальною.

### 5.3. Термодинаміка поверхневого шару

#### Метод надлишкових величин Гіббса



В будь якій гетерогенній системі між двома суміжними фазами є область (так званий, поверхневий шар), властивості якої відрізняються від властивостей фаз. Товщина цього шару складає кілька нм.

Гіббс запропонував відносити всі термодинамічні параметри тільки до розділюючої поверхні. Тобто згідно Гіббсу поверхня розділу фаз характеризується надлишковими термодинамічними параметрами, а об'ємні фази враховують як однорідні до розділюючої поверхні.

Запишемо об'єднане рівняння першого і другого начал термодинаміки відносно зміни внутрішньої енергії ( $U$ ) гетерогенної системи:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (5.2)$$

де  $T$  – температура;  $S$  – ентропія,  $P$  – тиск,  $V$  – об'єм,  $S$  – площа поверхні,  $\sigma$  – поверхневий натяг,  $\mu$  – хімічний потенціал  $i$ -того компонента,  $n_i$  – число моль  $i$ -того компонента,  $\varphi$  – електричний потенціал,  $q$  – кількість електрики (заряд).

Виразимо поверхневий натяг при постійних  $S, V, n_i, q$ :

$$\sigma = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{S, V, n_i, q}. \quad (5.3)$$

Таким чином, поверхневий натяг є частковою похідною внутрішньої енергії за площею межі поділу фаз при постійних: ентропії, об'ємі, кількості речовини та заряді.

Враховуючи, що  $dU + PdV - TdS = dH - TdS = dG$ , то для умов  $P, T = const$  рівняння (5.2) можна записати у вигляді:

$$dG = \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq. \quad (5.4)$$

Проте повне об'єднане рівняння першого і другого начал термодинаміки для гетерогенної системи відносно зміни енергії Гіббса ( $G$ ) буде мати наступний вигляд:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (5.5)$$

де  $T$  – температура;  $S$  – ентропія;  $P$  – тиск;  $V$  – об'єм;  $S$  – площа поверхні;  $\sigma$  – поверхневий натяг;  $\mu$  – хімічний потенціал  $i$ -того компонента;  $n_i$  – число моль  $i$ -того компонента;  $\varphi$  – електричний потенціал;  $q$  – заряд.

У цьому випадку при постійних  $T$ ,  $P$ ,  $n_i$  та  $q$  маємо:

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, P, n_i, q}.$$

Звідси випливає, що поверхневий натяг – це часткова похідна від енергії Гіббса за площею поверхні поділу фаз при постійних: тиску, температурі, числі моль компонентів і заряді.

Аналогічно поверхневий натяг може бути записаний також і відносно інших термодинамічних потенціалів, а саме: енергії Гельмгольца  $A$  та ентальпії  $H$ . При відповідних постійних параметрах отримаємо:

$$\sigma = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{S, V, n_i, q} = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, P, n_i, q} = \left( \frac{\partial F}{\partial S} \right)_{T, V, n_i, q} = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{S, P, n_i, q}.$$

Таким чином, **поверхневий натяг** – це часткова похідна від будь-якого термодинамічного потенціалу за площею міжфазної поверхні при постійних відповідних параметрах.

Для систем, що знаходяться в конденсованому стані можна записати:

$$G_S = U_S - T \cdot S_S.$$

Звідси надлишок внутрішньої енергії поверхні ( $U_S$ ) буде дорівнювати:

$$U_S = G_S + T \cdot S_S, \quad (5.6)$$

(тут і далі індекс  $S$  означає, що потенціал віднесений до одиниці поверхні).

Відповідно до другого начала термодинаміки надмірна ентропія  $S_S$  дорівнює:

$$S_S = \frac{Q_S}{T}, \quad (5.7)$$

де  $Q_S$  – теплота утворення одиниці поверхні в оборотному процесі. Вона дорівнює кількості теплоти, яку необхідно передати системі в ізотермічних умовах ( $T = \text{const}$ ) для того, щоб збільшити її поверхню на  $1 \text{ м}^2$ .  $Q_S > 0$ , тому що при утворенні поверхні теплота завжди поглинається.

Рівняння (5.1) для  $1 \text{ м}^2$  запишемо в наступному вигляді:

$$G_S = \sigma. \quad (5.8)$$

З урахуванням (5.7) та (5.8) рівняння (5.6) приймає вигляд:



$$U_s = \sigma + Q_s. \quad (5.9)$$

Таким чином, внутрішня поверхнева енергія завжди більше енергії Гіббса на величину теплоти утворення одиниці поверхні.

**Повна поверхнева енергія ( $U_s$ )** зв'язана з енергією Гіббса (поверхневим натягом) рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$U_s = \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right), \quad (5.10)$$

де  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)$  – температурний коефіцієнт поверхневого натягу.

Знаючи температурний коефіцієнт поверхневого натягу можна розрахувати повну внутрішню поверхневу енергію. Наприклад, для води при  $T=298\text{K}$   $\sigma = 71,95 \text{ мДж/м}^2$ ;  $d\sigma/dT = -0,154 \text{ мДж/(м}^2\text{K)}$ :

$$U_s = 71,95 \text{ мДж/м}^2 - 298\text{K}(-0,154 \text{ мДж/м}^2 \cdot \text{K}) = 118,1 \text{ мДж/м}^2.$$

Температурний коефіцієнт поверхневого натягу негативний – це вказує на зменшення поверхневого натягу з ростом температури.

| Рідина         | $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right), \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2 \cdot \text{K}}$ |
|----------------|---|
| Ртуть          | -0,2330   |
| Вода           | -0,1541   |
| Гліцерин       | -0,1282   |
| Бензол         | -0,1183   |
| Анілін         | -0,1144   |
| $\text{CCl}_4$ | -0,1028   |
| Оцтова к-та    | -0,0850   |
| Бутанол        | -0,0822   |

Енергетичні параметри поверхневого шару деяких рідин на межі з повітрям при  $T=298 \text{ K}$  наведені у табл. 5.1.

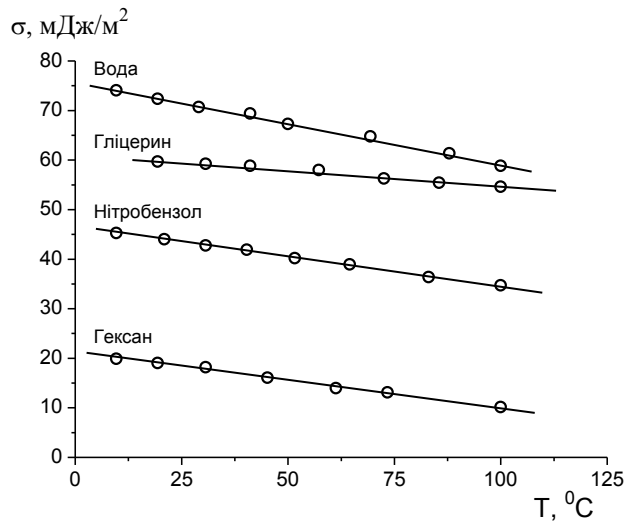


Рис. 5.1. Залежність поверхневого натягу рідин від температури

З підвищенням температури поверхневий натяг зменшується (Рис. 5.1), а теплота утворення одиниці площі поверхні зростає. Це пояснюється зростанням з підвищенням температури відстані між молекулами у рідких тілах, і відповідно, рівнодіюча міжмолекулярних сил (і, як наслідок, поверхневий натяг) зменшуються. За допомогою температурного коефіцієнта можна визначити поверхневий натяг при температурі  $T_2$ , якщо відомо значення поверхневого натягу ( $\sigma_1$ ) при температурі  $T_1$ :

$$\sigma_2 = \sigma_1 + (T_2 - T_1) \cdot \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right). \quad (5.11)$$

Для більшості рідин (особливо неполярних) повна поверхнева енергія практично не залежить від температури, тобто  $\frac{\partial U_s}{\partial T} = 0$ .

Таблиця 5.1. Енергетичні параметри поверхневого шару деяких рідин на межі з повітрям при  $T=298 \text{ K}$ .

| Речовина     | $U_s, \text{ мДж/м}^2$ | $\sigma, \text{ мДж/м}^2$ | $Q_s, \text{ мДж/м}^2$ |
|--------------|------------------------|---------------------------|------------------------|
| Гексан       | 49,5                   | 18,4                      | 31,1                   |
| Октан        | 48,4                   | 21,8                      | 26,6                   |
| Етанол       | 46,4                   | 22,0                      | 24,4                   |
| Оцтова к-та  | 55,9                   | 27,8                      | 28,1                   |
| Масляна к-та | 54,5                   | 26,75                     | 27,75                  |
| Вода         | 118,1                  | 71,95                     | 46,15                  |
| Ртуть        | 542,0                  | 473,5                     | 68,5                   |

**Правило Антонова (1907 р.):** якщо рідини обмежено розчинні одна в одній, то поверхневий натяг на межі  $p_1/p_2$  дорівнює різниці між поверхневими натягами взаємно насичених рідин на межі їх з повітрям або з їх власною парою:

$$\sigma_{p_1/p_2} = \sigma_{p_1/n} - \sigma_{p_2/n}.$$

Цікаво, що значення  $\sigma_{p/g}$  для органічних розчинників, насичених водою, майже таке ж, як і для чистих рідин (так, при 20 °С для бензолу  $\sigma = 28,9$ , а для аніліну  $\sigma = 43,3$  мДж/м<sup>2</sup>). У той же час для води, насиченої органічним розчинником, зміни значення  $\sigma$  набагато більш суттєві (для чистої води при 20 °С  $\sigma = 72,75$  мДж/м<sup>2</sup>, відповідні значення  $\sigma$  для водного шару, насиченого бензолом або аніліном складають 63,2 і 46,4 мДж/м<sup>2</sup>). Тому особливо важливу роль виконує насичення води органічним розчинником. Причина полягає в тому, що органічні речовини виступають як поверхнево-активні, вода ж тут – поверхнево-інактивна речовина.

Якщо рідини не розтікаються одна по одній, то при взаємному їх насиченні коефіцієнт розтікання зазвичай стає ще більш негативним, а це приводить до збільшення крайового кута і недотримання правила Антонова.

При взаємному насиченні рідин змінюється і робота адгезії між ними. Якщо правило Антонова діє, то робота адгезії між двома взаємно насиченими рідинами **приблизно** дорівнює подвоєному поверхневому натягу фази з меншим поверхневим натягом.

#### 5.4. Довільне зменшення поверхневої енергії

Рівновага у гетерогенних системах можлива тільки за умови позитивної енергії Гіббса утворення поверхні. Враховуючи, що атоми або молекули рідини або твердого тіла, які знаходяться на поверхні, мають більшу енергію порівняно з серединою конденсованих фаз, поверхневу енергію розглядають як надлишок енергії, що припадає на одиницю поверхні. Збільшення поверхні супроводжується затратою роботи на розрив міжмолекулярних зв'язків. Зворотний процес повинен проходити довільно, тому що супроводжується зменшенням енергії Гіббса поверхневого шару.

Будь-яка гетерогенна система буде довільно прагнути до зменшення своєї поверхневої енергії Гіббса. Це можливо або за рахунок зменшення площі межі розділу фаз ( $S$ ), або за рахунок зменшення поверхневого натягу ( $\sigma$ ):

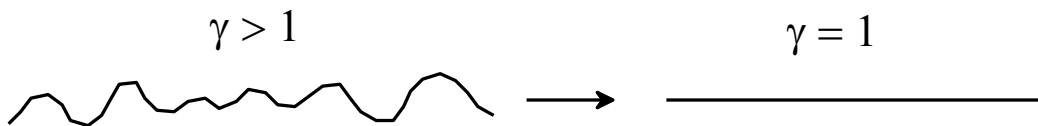
$$G_s = \sigma \cdot S.$$

Оскільки поверхнева енергія дорівнює добутку поверхневого натягу на площу поверхні, то вона може зменшуватись як за рахунок скорочення поверхні, так і за рахунок зменшення поверхневого натягу. Поверхня може довільно зменшуватись при зміні форми тіла, що характерно для рідин. У цьому відношенні наочним є дослід Плато, який демонструє прагнення рідини в умовах невагомості приймати сферичну форму – найменшу поверхню при даному об'ємі. В цьому досліді анілін по краплинам вносять у теплу воду. Приблизно однакова густина цих речовин забезпечує краплям аніліну «невагомість». Краплі аніліну в цих умовах відчувають дію тільки поверхневої енергії і тому приймають правильну сферичну форму. Рідини будуть також

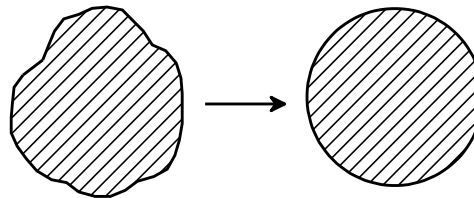
поводити себе і у Космосі. Сферична форма планет – результат дії поверхневої енергії, обумовлений взаємним тяжінням частинок, що складають планети.

Таким чином, площа межі розділу фаз зменшується:

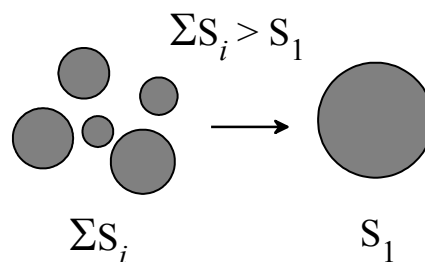
1. За рахунок зменшення коефіцієнта шорсткості ( $\gamma$ ) до  $\gamma=1$  (площа істинної поверхні дорівнює площі видимої поверхні). Таке можливо на межах розділу р/п, п/р, р/р. Про незворушну поверхню рідини говорять: “дзеркало рідини”.



2. За рахунок прийняття поверхнею форми максимально близької до сферичної (сфера серед фігур рівного об'єму має мінімальну поверхню).



3. Внаслідок коагуляції (збільшення твердих частинок) та коалесценції (злиття пухирців газу або крапель рідини).



Для сферичних частинок дисперсної фази питома поверхня  $S_{num,v}$  (площа, віднесена до одиниці об'єму дисперсної фази) і  $S_{num,m}$  (площа, віднесена до одиниці маси дисперсної фази) обернено пропорційна їх діаметру:

$$S_{num,v} = \frac{6}{d} \quad S_{num,m} = \frac{6}{d \cdot \rho}$$

Поверхневий натяг також може бути зменшений внаслідок **адсорбції**.

## 5.5. Тиск під викривленою поверхнею. Рівняння Лапласа

Поява кривизни поверхні внаслідок прагнення системи до мінімуму поверхневої енергії приводить не тільки до зміни площі міжфазної поверхні, але й до появи надлишкового тиску всередині фази. В кожній точці сфери діють сили поверхневого натягу, результуюча яких направлена до центра кривизни поверхні. Ці сили намагаються стиснути сферу, зменшити її площу поверхні, приводячи, при цьому, до зростання внутрішнього тиску (Рис. 5.2). Взаємозв'язок між надмірним внутрішнім тиском під викривленою поверхнею та кривизною поверхні сфери виражається **рівнянням Лапласа**:

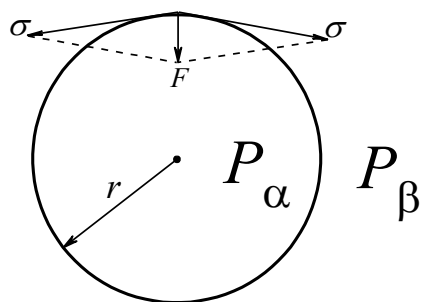


Рис. 5.2. Вплив кривизни поверхні на внутрішній тиск.

$$\Delta P = P_{\alpha} - P_{\beta} = \sigma \frac{dS}{dV}.$$

$\frac{dS}{dV}$  - кривизна поверхні.

$\Delta P$  називають капілярним тиском. Капілярний тиск можна розглядати як додаткову величину, що в залежності від кривизни збільшує або зменшує внутрішній молекулярний тиск в порівнянні з молекулярним тиском при пласкій поверхні.

Для сфери радіусом  $r$ :

$$\Delta P = P_{\alpha} - P_{\beta} = \frac{2\sigma}{r}. \quad (5.12)$$

Для еліпсоїда обертання з радіусами  $r_1$  і  $r_2$  рівняння Лапласа буде мати наступний вигляд:

$$\Delta P = P_{\alpha} - P_{\beta} = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (5.13)$$

Розрахуємо надмірний тиск всередині краплі водяного туману діаметром 0,1 мкм:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot 72 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}}{5 \cdot 10^{-8} \text{ м}} = 28,8 \cdot 10^5 \text{ Па} \approx 28 \text{ атм}.$$



**ЛАПЛАС П'єр Симон (Laplace Pierre-Simon) (1749 – 1827 рр.)** – французький астроном, фізик і математик, член Паризької АН (1785 р.). Народився у 1749 р. в Бомон-ан-Оже. Вчився у школі бенедиктинців. У 1771 р. став професором Військової школи в Парижі, в 1790 р. – головою Палати мір і ваг. Брав активну участь у реорганізації системи вищої освіти у Франції, зокрема у створенні Нормальної та Політехнічної шкіл.

Основні роботи в області небесної механіки, в якій він досягнув видатних результатів, підсумованих у п'ятитомнику «Трактат про небесну механіку» (1798 – 1825 рр.). Зробив майже все те, чого не змогли

зробити його попередники для пояснення руху тіл Сонячної системи на основі закону всесвітнього тяжіння. Вирішив складні проблеми руху планет та їх супутників, Місяця, розробив теорію збурень небесних тіл, запропонував новий спосіб розрахування їх орбіт, довів стійкість Сонячної системи протягом дуже тривалого часу, відкрив причину прискорення у русі Місяця. Запропонував (1796 р.) гіпотезу походження Сонячної системи.

Фізичні дослідження відносяться до молекулярної фізики, теплоти, акустики, електрики, оптики. В 1821 р. встановив закон зміни щільності повітря з висотою (барометрична формула). В 1806-1807 р. розробив теорію капілярності, вперше використав уявлення, що молекулярне тяжіння виявляється лише на малих відстанях, дав формулу для визначення капілярного тиску (формула Лапласа). Вивів (1816 р.) формулу для швидкості звуку в газах з поправкою на адіабатність. Разом із *Лавуазьє* вперше застосував для вимірювання лінійного розширення тіл зорув трубу, за допомогою сконструйованого ними льодяного калориметру визначив (1783 р.) питомі теплоємності багатьох речовин. Активно виступав проти гіпотези флогістону. Надав загальний вигляд закону Біо-Савара в електродинаміці. Як голова Палати мір і ваг активно впроваджував у життя нову метричну систему мір.

У філософії природознавства стояв на позиціях стихійного матеріалізму, його погляди були близькими до поглядів французьких матеріалістів. У математиці відомі: «оператор Лапласа», «перетворення Лапласа», «інтеграл Лапласа», «рівняння Лапласа», «теорема Лапласа», був одним з творців теорії вірогідності. Член Петербурзької АН (1802 р.).

## 5.6. Змочування і розтікання рідин

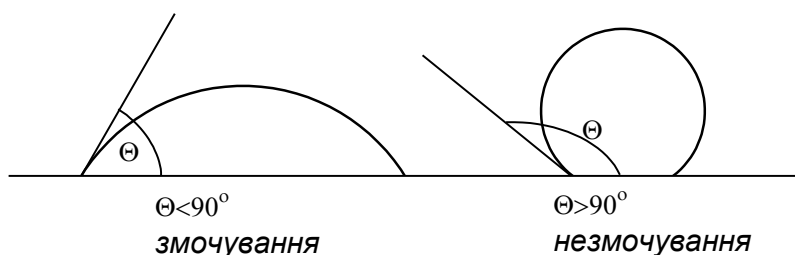
**Змочування** – взаємодія рідини з твердим або іншим рідким тілом при наявності одночасного контакту трьох фаз, що не змішуються, і одна з яких зазвичай є газом (повітрям).

Якщо нанести невелику порцію рідини на тверду (рідку) поверхню, то можливі два випадки: в одному випадку крапля розтечеться по поверхні (нерівноважний процес), в другому – встановиться рівновага, і рідина прийме форму краплі (у вигляді частини сфери або спотвореної сфери).

Поведінка краплі на поверхні визначає прагнення системи зменшити сумарну надмірну енергію Гіббса системи на трьох межах розділу фаз.

У стані рівноваги форма краплі характеризується крайовим кутом змочування.

*Кут між дотичною, побудованою в точці дотику трьох фаз, і площиною, відкладений у бік рідкої фази, називається **крайовим кутом або кутом змочування** ( $\Theta$ ).*



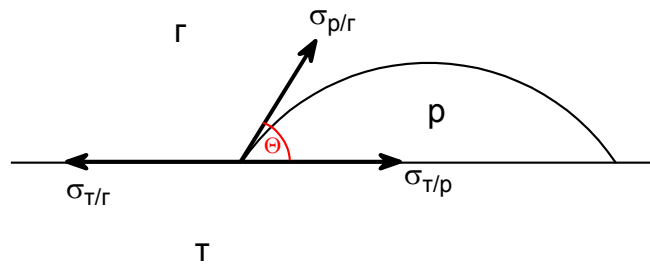
Якщо  $\Theta > 90^\circ$ , то у цьому випадку говорять, що рідина **не змочує** поверхню.

Якщо  $\Theta < 90^\circ$  – рідина **змочує** поверхню.

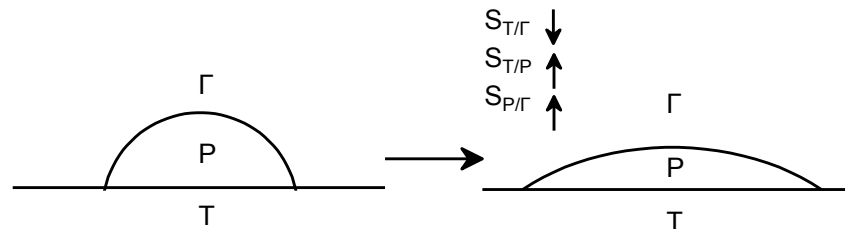
При  $\Theta=0^{\circ}$  – це випадок повного **розтікання**.

При  $\Theta=180^{\circ}$  – це випадок повного **не змочування**.

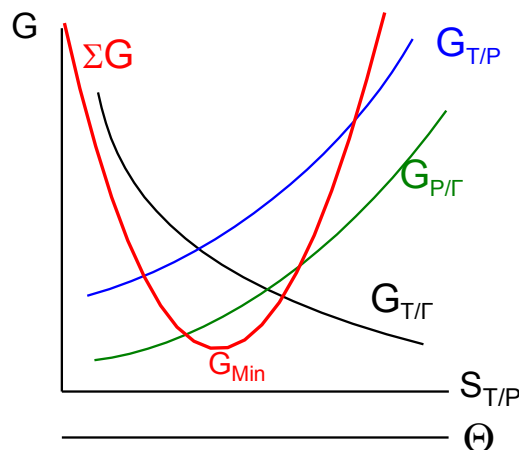
Розглянемо краплю рідини на твердій поверхні у випадку, коли третя фаза – газ. У точці дотику трьох фаз діють сили поверхневого натягу, які на рисунку зображені у вигляді відповідних векторів. Вектори сил поверхневого натягу на межі т/г і т/р спрямовані у протилежних напрямках уздовж площини у точці дотику трьох фаз. Вектор поверхневого натягу на межі р/г спрямований по дотичній. Ці три вектори змінюють площу контакту рідкої і твердої фази, прагнучи до мінімуму надмірної енергії.



При  $\sigma_{т/г} > \sigma_{т/р}$  слід очікувати, що рідина максимально повинна закрити тонкою плівкою тверду поверхню, тим самим знизити поверхневу енергію Гіббса системи. Проте при цьому буде збільшуватись площа межі р/г, що приводить до зростання енергії Гіббса на даній межі. Таким чином, площа межі розділу р/т (форма краплі) буде змінюватись до встановлення у системі рівноваги, яка характеризується мінімумом сумарної надмірної енергії Гіббса на трьох межах розділу фаз.



Схематично зміна енергій Гіббса на трьох межах розділу та їх суми в залежності від площі  $S_{р/г}$  або  $\Theta$  (форми краплі) виглядає наступним чином:



При формі краплі, якій відповідає певне значення  $S_{p/г}$  і величина крайового кута  $\Theta$ , досягається мінімальне значення поверхневої енергії Гіббса системи – встановлюється рівновага.

Зобразимо схематично (Рис. 5.3) краплю рідини (фаза 2), що знаходиться в рівновазі, на пласкій поверхні (фаза 1) у середовищі (фаза 3). Відніmemo вектора сил поверхневого натягу на межах 1/3 і 1/2, побудуємо прямокутний трикутник.

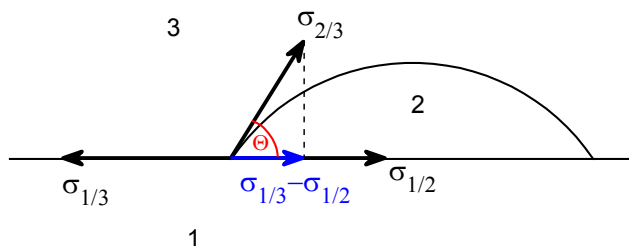


Рис. 5.3 Схематичне зображення краплі рідини (фаза 2), що знаходиться у рівновазі, пласкої поверхні (фаза 1) і середовища (фаза 3) з урахуванням векторів дії всіх сил.

Як впливає з рисунка 5.3:

$$\frac{\sigma_{1/3} - \sigma_{1/2}}{\sigma_{2/3}} = \cos \Theta. \quad (5.14)$$

Вираз (5.14) називається **рівнянням Юнга**.

Для випадку краплі рідини на твердій поверхні у газовому середовищі рівняння Юнга буде мати наступний вигляд:

$$\frac{\sigma_{m/г} - \sigma_{m/ж}}{\sigma_{ж/г}} = \cos \Theta. \quad (5.15)$$

З аналізу рівняння Юнга впливає, що знак  $\cos\Theta$  визначається співвідношенням  $\sigma_{т/г}$  і  $\sigma_{т/р}$  ( $\sigma_{1/3}$  і  $\sigma_{1/2}$ ):

1. якщо  $\sigma_{т/г} > \sigma_{т/р}$ , то  $\cos\Theta > 0$ , отже,  $\Theta < 90^0$  – змочування;
2. якщо  $\sigma_{т/г} < \sigma_{т/р}$ , то  $\cos\Theta < 0$ , отже,  $\Theta > 90^0$  – незмочування;
3. при  $\sigma_{т/г} - \sigma_{т/р} = \sigma_{р/г}$ , то  $\cos\Theta = 1$ , і тоді  $\Theta = 0^0$  – випадок розтікання.

В залежності від того, як змочується та чи інша поверхня, виділяють:

**Гідрофільні (олеофобні) матеріали** – краще змочуються водою порівняно з неполярними вуглеводними: кварц, силікати, оксиди та гідроксиди (полярна поверхня).

**Гідрофобні (олеофільні) матеріали** – краще змочуються неполярними рідинами порівняно з водою: графіт, вугілля, сірка, парафін, фторопласт (неполярна поверхня).



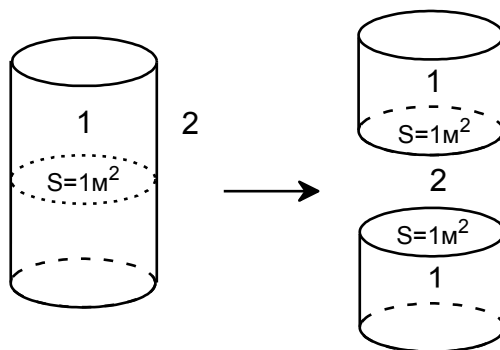
## 5.7. Когезія, адгезія, коефіцієнт розтікання

*Когезія - це міжмолекулярна взаємодія в межах однієї фази.*

Кількісно когезія виражається у вигляді **роботи когезії – роботи, яка необхідна для розриву однорідної об'ємної фази.** Це робота, що спрямована на подолання сил міжмолекулярної взаємодії.

Розглянемо фазу 1 перерізом  $1 \text{ м}^2$ , яка знаходиться в середовищі (фаза 2). Для розриву фази 1 по нормалі необхідно затратити роботу, яка буде використана на створення **двох** нових поверхонь:

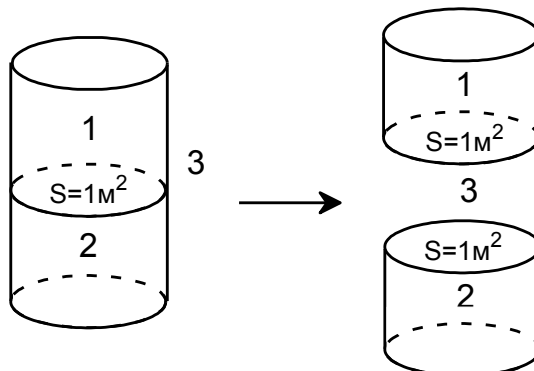
$$W_C = 2 \cdot \sigma_{1/2} \cdot \quad (5.16)$$



*Адгезія – це взаємодія між молекулами, які знаходяться в контактуючих фазах.*

Якщо два тіла приведені в тісний контакт, то під дією міжмолекулярних сил вони міцно зчеплюються один з одним, таким чином, що для їх розділення необхідно провести роботу.

**Робота адгезії – це робота оборотного розриву міжфазного поверхневого шару одиничної площі.** Це робота, яка спрямована на подолання сил міжмолекулярної взаємодії в межах двох контактуючих фаз.



Розглянемо дві контактуючі фази 1 і 2 в середовищі фази 3. Для відриву фази 1 від фази 2 необхідно затратити роботу адгезії. При цьому зникає межа 1/2, і утворюються дві нові межі 1/3 і 2/3:

$$W_A = \sigma_{1/3} + \sigma_{2/3} - \sigma_{1/2} \cdot \quad (5.17)$$

Рівняння (5.16) називається **рівнянням Дюпре**.

Якщо  $\sigma_{1/3} - \sigma_{1/2}$  виразити з рівняння Юнга (5.14), то отримаємо **рівняння Дюпре-Юнга**:

$$\begin{aligned} W_A &= \sigma_{2/3} (1 + \cos \Theta) \\ W_A &= \sigma_{p/lz} (1 + \cos \Theta). \end{aligned} \quad (5.18)$$

Рівняння Дюпре-Юнга дозволяє розрахувати роботу адгезії, знаючи поверхневий натяг на межі, наприклад, рідина/газ та величину крайового кута змочування  $\Theta$ .

Різниця роботи адгезії та когезії називається **коефіцієнтом розтікання  $f$** :

$$f = W_A - W_C \cdot \quad (5.19)$$

З урахуванням (5.15) и (5.16):

$$W_A - W_C = \sigma_{p/lz} + \sigma_{m/lz} - \sigma_{m/p} - 2 \cdot \sigma_{p/lz} = \sigma_{m/lz} - (\sigma_{m/p} + \sigma_{p/lz}).$$

Якщо:

$$1. \sigma_{m/lz} \geq (\sigma_{m/p} + \sigma_{p/lz}), \text{ то } \sigma_{m/lz} - (\sigma_{m/p} + \sigma_{p/lz}) \geq 0;$$

$$W_A - W_C \geq 0 - \text{ умова безмежного розтікання.}$$

$$2. \sigma_{m/lz} < (\sigma_{m/p} + \sigma_{p/lz}), \text{ то } \sigma_{m/lz} - (\sigma_{m/p} + \sigma_{p/lz}) < 0;$$

$$W_A - W_C < 0 - \text{ рідина не розтікається.}$$

При розтіканні велике значення має когезія нанесеної на поверхню рідини. Багато органічних речовин розтікаються по поверхні води, а вода, як правило, не розтікається на органічних речовинах, що обумовлено значно більшою когезією води. З підвищенням температури зростає робота адгезії та зменшується робота когезії рідини, що змочує. Як наслідок, рідина, що не розтікається, зі зміною температури буде розтікатись, процес незмочування перейде у змочування. Рідину можна змусити розтікатися або змочувати введенням поверхнево-активної речовини (ПАР). Якщо дотримані умови розтікання однієї рідини на поверхні іншої, то завдяки прагненню нижньої рідини до зменшення поверхневої енергії та в результаті молекулярно-кінетичного руху в ній молекули речовини, що розтікається, утворюють на поверхні мономолекулярний шар. Надлишок нанесеної рідини утворює або

краплі, рівноважні з моношаром, або більш товсті плівки, особливо до моменту взаємного насичення рідин.

Якщо умови розтікання однієї рідини по іншій не дотримані, то навіть при знаходженні молекул нанесеної рідини в стороні від краплі, вони обов'язково долучаться до неї, оскільки в даних умовах цей стан відповідає мінімуму енергії Гіббса для цієї системи.

В таблиці 5.2 наведені коефіцієнти розтікання деяких рідин по поверхні води при  $T=298\text{K}$ .

Таблиця 5.2. Коефіцієнти розтікання рідин по поверхні води при  $T=298\text{K}$ .

| Рідина            | $f$ , мДж/м <sup>2</sup> |
|-------------------|--------------------------|
| Метилйодид        | -26,5                    |
| Дийодметан        | -24,0                    |
| Сірковуглець      | -8,2                     |
| Монобромтолуол    | -3,3                     |
| Бромтолуол        | -3,3                     |
| Бензол            | -1,6                     |
| н-Октан           | 0,2                      |
| Хлорбензол        | 2,3                      |
| Олеїнова к-та     | 24,6                     |
| н-Октиловий спирт | 35,7                     |
| 3-Метил-1-Бутанол | 44,0                     |

Розтікання рідини з меншим поверхневим натягом по рідині з більшим поверхневим натягом – прояв **ефекту Марангоні** – руху (течії) у поверхневих шарах, що викликаний градієнтом поверхневого натягу. Неоднорідність за поверхневим натягом обумовлена неоднаковим складом та температурою у різних точках міжфазної поверхні. Течія відбувається з області малих у бік великих поверхневих натягів, внаслідок самодовільного зменшення енергії Гіббса поверхні. Так, при розтіканні розчину ПАР градієнт поверхневого натягу можна розкласти на два співмножники, один з яких характеризує поверхневу активність ПАР, а другий – градієнт його концентрації у напрямку руху. Звідси випливає, що швидкість поверхневої течії розчину тим вище, чим більше поверхнева активність розчиненої речовини і чим більше різниця концентрацій у напрямку руху. **Ефект Марангоні** відіграє значну роль у процесах масопереносу (екстракція, абсорбція), впливає на стійкість плівок; в залежності від умов і природи компонентів стійкість плівок може збільшуватись і зменшуватись, аж до розриву плівки.

## 5.8. Капілярні явища

Капілярні явища – це явища підняття або зменшення рівня рідини в тонких трубках-капілярах.

Капілярні явища проявляються на межі трьох фаз: тверде тіло – рідина – газ (інша рідина).

Як вже відзначалося вище, у кожній точці викривленої поверхні діють сили поверхневого натягу, що направлені по дотичній до поверхні, а їх рівнодіюча спрямована до центру кривизни. Якщо поверхня є сферою, то рівнодіючі сили у всіх точках поверхні врівноважують (компенсують) одна одну, а всередині виникає надмірний Лапласівський тиск (5.12). Якщо поверхня являє собою частину сфери, то рівнодіючі сил поверхневого натягу у всіх точках не врівноважують одна одну – виникає капілярний тиск ( $\Delta P$ ), який направлений до центру кривизни поверхні.

Якщо помістити тонку трубку-капіляр з круглим внутрішнім перерізом частково у рідину, то, внаслідок взаємодії рідини з внутрішньою поверхнею, утворюється **меніск**, що являє собою усічену сферу певної кривизни (радіусу). Якщо рідина змочує стінки капіляра ( $\Theta < 90^\circ$ ), то утворюється увігнутий меніск з негативною кривизною поверхні. Якщо рідина не змочує стінки капіляра ( $\Theta > 90^\circ$ ), то утворюється опуклий меніск з позитивною кривизною. Кривизна поверхні залежить від діаметра капіляра і крайового кута змочування рідиною його внутрішньої поверхні. Щоб утворився меніск, радіус капіляра повинен бути порівняний із радіусом кривизни поверхні меніска.

На рисунку 5.4 схематично зображені випадки дії сил капілярного тиску для явищ змочування і незмочування поверхонь капіляра.

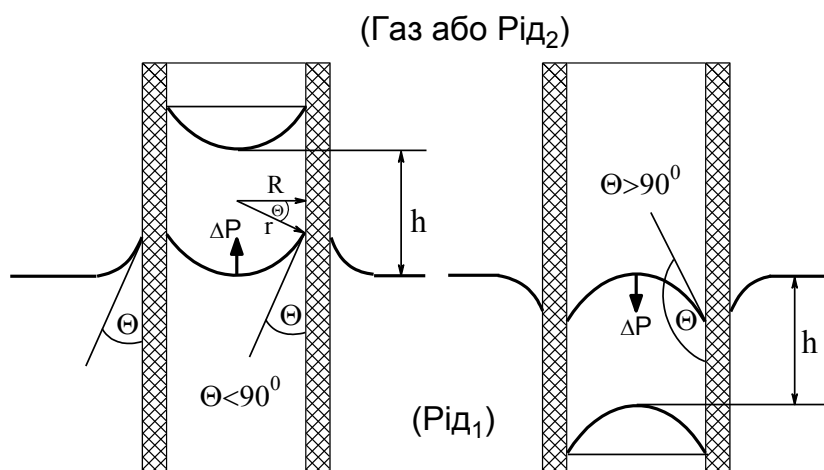


Рис. 5.4. Схематичне зображення дії сил капілярного тиску у випадках змочування і незмочування стінок капіляра.

Таким чином, капілярний тиск є рушійною силою підняття або спадання рідини у капілярах. При змочуванні рідиною стінок капіляра у ньому утворюється увігнута поверхня. Рівнодіюча сил поверхневого натягу (капілярний тиск  $\Delta P$ ), яка направлена до центру кривизни поверхні, піднімає рідину в капілярі до тих пір, поки гідростатичний тиск стовпчика рідини не врівноважить капілярний тиск. Якщо рідина не змочує поверхню капіляра, то у ньому утворюється опуклий меніск. Капілярний тиск, який у цьому випадку направлений у бік рідкої фази, змушує рідину спадати нижче її рівня поза капіляром.

Таким чином, механізм виникнення капілярного тиску полягає у:

- 1) змочуванні поверхні капіляра, що задає певний крайовий кут  $\theta$ , відповідно, кривизну меніска;
- 2) виникненні різниці тисків, яка підіймає (опускає) стовпчик рідини на певну висоту.

У капілярах з круглим перерізом утворюється меніск, що має сферичну форму поверхні радіусом  $r$ , для якої рівняння Лапласа має вигляд (5.12):

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}.$$

При піднятті (спаданні) рівня рідини у капілярі починає зростати гідростатичний тиск, направлений у протилежному напрямку. Якщо стовпчик рідини має висоту  $h$ , встановлюється рівновага:

$$\frac{2\sigma}{r} = (\rho - \rho_0)gh, \quad (5.20)$$

де  $r$  – радіус кривизни сферичної поверхні;  $h$  – висота підняття (спадання) рідини;  $\rho$  і  $\rho_0$  – густини рідини та газу (другої рідини з меншою густиною);  $g$  – прискорення вільного падіння.

Оскільки радіус кривизни поверхні експериментально визначити складно, його розраховують через радіус капіляра ( $R$ ) та крайовий кут змочування ( $\Theta$ ):

$$r = R / \cos \Theta.$$

Підставимо отримане співвідношення у (5.20) і виразимо  $h$ :

$$h = \frac{2\sigma \cos \Theta}{Rg(\rho - \rho_0)}. \quad (5.21)$$

Рівняння (5.21) було виведено у 1718 р. Джеймсом Жюреном і носить його ім'я.



ЖЮРЕН (ДЖУРИН) Джеймс (James Jurin) (1684 – 1750 рр.) – англійський лікар і фізик, член Королівського товариства та його секретар у 1721–1727 рр. Народився у Лондоні. Отримав освіту в Christ's hospital, а потім у Триніті-коледжі в Кембриджі. Для свого часу велике значення мали роботи з капілярних явищ (1718 – 1719 рр.) «Дослідження причини підйому та зупинки води у капілярних трубках» і «Нові експерименти з поведінки води та ртуті у скляних трубках»; сформульоване їм правило залежності підйому рідини у капілярі від його діаметру називається законом Жюрена. В області медицини велике значення мали роботи, які пов'язані з вакцинацією проти віспи: використав багато статистичного матеріалу і показав, що вакцинація дійсно ефективна.

Якщо  $\Theta < 90^\circ$ , то  $\cos\Theta > 0$  і, як наслідок,  $h > 0$  – випадок підняття рівня рідини в капілярі. Якщо  $\Theta > 90^\circ$ , то  $\cos\Theta < 0$  і, отже,  $h < 0$  – випадок спадання рівня рідини в капілярі.

Якщо над поверхнею рідини знаходиться газ, то його густиною можна нехтувати ( $\rho \gg \rho_0$ ), тоді рівняння Жюрена приймає вигляд:

$$h = \frac{2\sigma \cos \Theta}{Rg\rho}.$$

Для скляного капіляру і води ( $\sigma = 73$  Н/м;  $\Theta \rightarrow 0^\circ$ ;  $\cos\Theta \rightarrow 1$ ;  $g = 9,8$  м/с<sup>2</sup>;  $\rho = 1000$  кг/м<sup>3</sup>):

$$h = \frac{1,5 \cdot 10^{-5}}{R}, \text{ м}.$$

Часто спостерігається неможливість довільного повного витікання рідини з трубки або капіляру, наприклад, з носика мірної піпетки. Це і є проявлення дії капілярного тиску, спрямованого проти сили тяжіння, тому що на нижньому кінці капіляру утворюється меніск з позитивною кривизною. Якщо капіляр має довжину менше висоти підняття у ньому рідини ( $h$ ), то рідина не буде витікати з капіляру, тому що на рівні верхнього зрізу утворюється опуклий меніск – виникає тиск, спрямований у протилежному напрямку – встановлюється рівновага.

Вимірювання висоти рівня рідини у капілярі є підґрунтям одного з методів визначення поверхневого натягу. Радіус капіляру визначається вимірюванням довжини стовпчика ртуті відомої ваги. Якщо немає необхідності у високій точності визначення  $\sigma$ , то капіляр калібрують (встановлюють його радіус) за допомогою рідини з відомим поверхневим натягом.

Капілярні явища виникають також між паралельними пластинами. Рівняння Жюрена у цьому випадку буде мати наступний вигляд:

$$h = \frac{2\sigma \cos \Theta}{dg(\rho - \rho_0)}, \quad (5.22)$$

де  $d$  – відстань між пластинами, м.

Якщо пластини будуть притиснуті одна до одної, а між ними буде знаходитись рідина, що їх змочує, то меніск по периметру буде мати негативну кривизну (увігнутий меніск). Всередині рідини тиск буде менше, чим зовні. Різниця тисків буде стискати пластини з силою:

$$F = \frac{2\sigma \cdot S \cdot \cos \Theta}{d}, \quad (5.23)$$

де  $S$  – площа плями рідини,  $d$  – відстань між пластинами.

Якщо взяти дві скляні пластини 5x5 см та помістити між ними воду ( $\Theta \rightarrow 0^\circ$ ), то при відстані між ними  $d = 1$  мкм сила тяжіння буде досягати 375 Н. Але якщо ці пластини повністю занурити у воду, то сили тяжіння між ними виникати не будуть внаслідок відсутності третьої межі розділу фаз.

Якщо рідина не буде змочувати поверхню пластин ( $\Theta > 90^\circ$ ), то виникне сила, що відштовхує пластини.

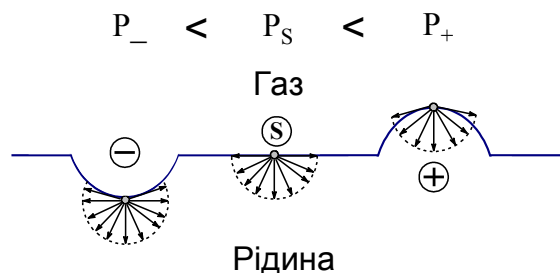
Капілярними явищами пояснюється поява формованості у річкового піску після його змочування, грудкування порошкових матеріалів при сушці. Гідрофобізація поверхні приводить до зворотного результату.

### 5.9. Тиск насиченої пари над викривленою поверхнею

Якщо енергія теплового руху молекули на поверхні рідини перевищує сили когезії, а вектор її руху спрямований у бік газової фази, то молекула відривається від поверхні – відбувається випаровування.

При  $T = const$  над пласкою поверхнею рідини встановлюється певна рівноважна концентрація пари даної рідини. Така концентрація виражається у вигляді **тиску насиченої пари** ( $P_0$  або  $P_S$ ).

Розглянемо поведінку молекули на плоскій поверхні рідини, на поверхні з негативною і позитивною кривизною:



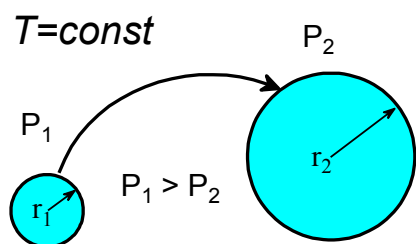
З рисунку випливає, що когезійна взаємодія молекули на поверхні максимальна у випадку увігнутої поверхні (з негативною кривизною) і мінімальна для опуклої поверхні (з позитивною кривизною). Це вказує на те, що при  $T = const$  швидкість випаровування молекул із поверхні з позитивною кривизною буде вище, ніж з пласкої, а тим більш з увігнутої поверхні. Отже, тиск насиченої пари рідини над трьома поверхнями будуть знаходитись у наступному співвідношенні:

$$P_+ > P_S > P_-.$$

Кількісну залежність парціального тиску насиченої пари від кривизни поверхні описує **рівняння Кельвіна (Томсона)**:

$$\ln \frac{P_r}{P_S} = \pm \frac{2\sigma V_M}{RT r}, \quad (5.24)$$

де  $P_s$  – тиск насиченої пари над плоскою поверхнею;  $P_r$  – тиск насиченої пари над поверхнею з радіусом кривизни  $r$ ;  $V_M$  – молярний об'єм рідини;  $\sigma$  – поверхневий натяг; знак (+) – для поверхні з позитивною, а знак (-) – для поверхні з негативною кривизною.



Ізотермічна перегонка

Таким чином, тиск насиченої пари над, наприклад, краплею туману вище порівняно з плоскою поверхнею. Це означає, що дрібні краплі легше випаровуються і можуть विकіпати при більш низькій температурі, а на більш крупних краплях буде відбуватись конденсація. Дрібні краплі будуть зникати (випаровуватися), а крупні – збільшуватись. Таке явище називається **ізотермічною перегонкою**.

Над рідиною, наприклад, у капілярі з негативною кривизною тиск насиченої пари буде менше порівняно з плоскою поверхнею. Це приводить до конденсації пари у порах при більш низькому тиску насиченої пари (при більш високій температурі). Іншими словами, якщо при певному тиску насиченої пари ще не відбувається конденсація над плоскою поверхнею рідини, то пори здатні заповнюватись рідиною за механізмом **капілярної конденсації** (див. теорію капілярної конденсації Дубініна-Радушкевича). У першу чергу будуть заповнюватись найбільш тонкі капіляри, внаслідок того, що чим менше діаметр капіляра, тим менше радіус кривизни поверхні, тим нижче тиск насиченої пари над поверхнею меніска з негативною кривизною.

## 6. АДСОРБЦІЯ.

Як відзначалось вище, будь-яка гетерогенна система буде самовільно прагнути до зменшення своєї поверхневої енергії Гіббса. Це можливо, або за рахунок зменшення площі межі розділу фаз (S), або за рахунок зменшення поверхневого натягу ( $\sigma$ ):

$$G_s = \sigma \cdot S .$$

Поверхневий натяг може бути зменшений внаслідок **адсорбції**.

**Адсорбція – це явище самовільного перерозподілу компонента між об'ємом та поверхневим шаром.**

Адсорбція – рівноважний процес.

Наслідком адсорбції є зміна концентрації компонента в поверхневому шарі порівняно з його концентрацією в об'ємі.

Речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція, називають **адсорбентом**. Речовина, що адсорбується – **адсорбатом**.

Процес, зворотний адсорбції, називається **десорбцією**.



В залежності від природи взаємодії молекул адсорбенту і адсорбату виділяють два види адсорбції:

**Фізична адсорбція** – адсорбція, обумовлена міжмолекулярною взаємодією за рахунок сил Ван-дер-Ваальса: орієнтаційних, індукційних та дисперсійних; характеризується оборотністю, неспецифічністю. Така адсорбція супроводжується екзотермічним тепловим ефектом ( $\Delta H_{\text{адс}} < 0$ ).

**Хімічна адсорбція (хемосорбція)** – адсорбція, яка здійснюється при взаємодії адсорбенту та адсорбату з утворенням хімічного зв'язку; характеризується необоротністю, специфічністю, локалізованістю.

|                   | <b>Фізична адсорбція</b>  | <b>Хімічна адсорбція</b>   |
|-------------------|---|--|
| чим обумовлена    | фізичними силами (сили Ван-дер-Ваальса та водневі зв'язки)                      | хімічними силами між адсорбентом і адсорбатом  |
| теплота адсорбції | мала, близька до теплоти випаровування, складає 10-40 кДж/моль                  | велика, близька до теплового ефекту утворення хімічних сполук: 40 - 400 кДж/моль             |
| вплив температури | з підвищенням температури зменшується   | підвищення температури сприяє процесу хемосорбції  |
| специфічність     | мало специфічна, слабо залежить від природи адсорбенту                          | специфічна, часто на поверхні адсорбенту утворюється поверхнева хімічна сполука              |
| оборотність       | оборотна  | часто необоротна   |
| швидкість         | швидка, з плином часу швидкість зменшується                                     | частіше уповільнена, що пов'язано з подоланням істотної енергії активації                    |
| локалізація       | не локалізована (молекули адсорбату здатні пересуватись по поверхні адсорбенту) | локалізована (молекули адсорбату зв'язані з адсорбентом за рахунок міцних хімічних зв'язків) |

Необхідно зазначити, що у випадку хемосорбції поверхнева надмірна енергія Гіббса  $G_S$  може навіть зростати на фоні зменшення енергії системи в цілому.

## **6.1. Кількісне описання адсорбції**

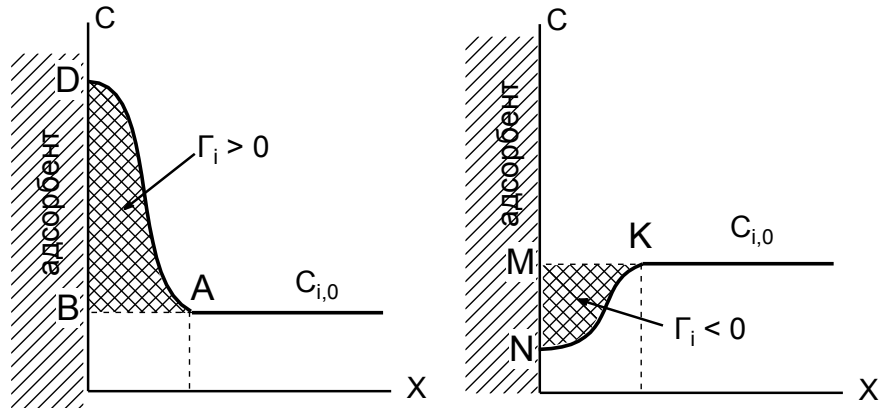
Кількісне описання адсорбції впливає з методу надлишкових величин Гіббса та методу шару кінцевої товщини.

### **1. Метод надлишкових величин Гіббса**

**Гіббсівська адсорбція** являє собою надлишок речовини у поверхневому шарі певної товщини порівняно з його кількістю в об'ємі фази, що віднесений до одиниці поверхні або маси адсорбенту. За товщину поверхневого шару приймають відстань по обидві сторони від межі розділу фаз, за межами якого властивості шару перестають відрізнятись від властивостей об'ємних фаз. Практично вся поверхнева енергія зосереджена у поверхневому шарі товщиною у декілька молекул, тому всі пов'язані з нею співвідношення можна відносити тільки до поверхневого шару.

Позначається Гіббсівська адсорбція грецькою буквою гамма ( $\Gamma$ ).

Розмірність:  $[\Gamma_i] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}; \frac{\text{моль}}{\text{г}}; \frac{\text{г}}{\text{м}^2}; \frac{\text{г}}{\text{г}}$ .



Гіббсівська адсорбція може бути як позитивною (ABD на рисунку), так і негативною (MNK).

В найпростішому випадку величина Гіббсівської адсорбції може бути виражена як:

$$\Gamma_i = \frac{(\bar{C}_{s,i} - C_{0,i}) \cdot V_s}{S}, \quad (6.1)$$

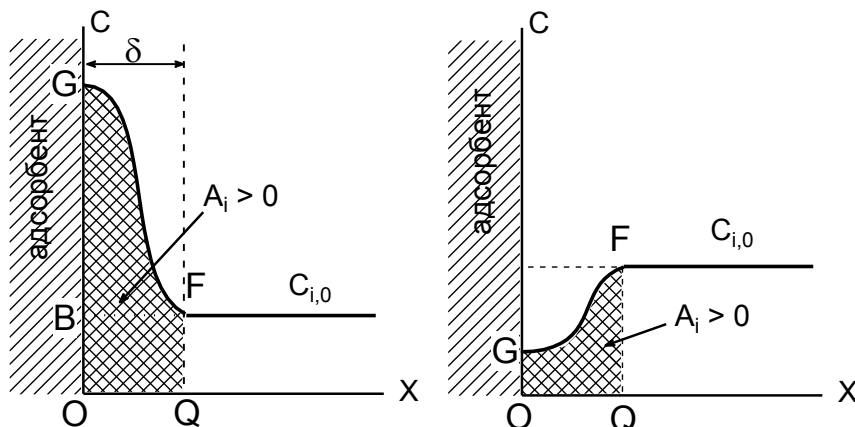
де  $\bar{C}_{s,i}$  – середня концентрація і-го компонента у поверхневому шарі;  $C_{0,i}$  – концентрація і-го компонента в об'ємі;  $V_s$  – об'єм поверхневого шару;  $S$  – площа.

### 2. Метод шару абсолютної товщини.

Адсорбція, що впливає з методу шару кінцевої товщини, являє собою абсолютну кількість компонента у поверхневому шарі, яка віднесена до одиниці поверхні або маси адсорбенту.

Абсолютна адсорбція позначається грецькою буквою альфа ( $A$ ).

Розмірність:  $[A_i] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}; \frac{\text{моль}}{\text{г}}; \frac{\text{г}}{\text{м}^2}; \frac{\text{г}}{\text{г}}$ .



Абсолютна адсорбція завжди **позитивна**.

Як впливає з рисунку, Гіббсівській адсорбції відповідає площа BFG, а абсолютній – OGFQ. Таким чином  $A_i$  більше  $\Gamma_i$  на величину площі прямокутника OBFQ:

$$A_i = \Gamma_i + C_{0,i} \frac{V_s}{S},$$

або

$$A_i = \Gamma_i + C_{0,i} \cdot \delta$$

де  $C_{0,i}$  – концентрація і-го компонента в об'ємі;  $V_s$  – об'єм поверхневого шару;  $S$  – площа адсорбенту;  $\delta$  – товщина поверхневого шару.

Якщо концентрація в поверхневому шарі суттєво вище за об'ємну концентрацію (сильна адсорбція), то площею прямокутника OBFQ можна нехтувати порівняно з BFG. У цьому випадку:

$$A_i \approx \Gamma_i.$$

При адсорбції речовини (і) з розчину об'ємом  $V$ , величину Гіббсівської адсорбції можна експериментально визначити наступним чином:

$$\Gamma_i = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{S} \quad \text{або} \quad \Gamma_i = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{g}, \quad (6.2)$$

де  $C_0$  – вихідна концентрація і-го компонента у розчині;  $C$  – концентрація і-го компонента в об'ємі після встановлення адсорбційної рівноваги;  $S$  та  $g$  – площа або маса адсорбенту.

Адсорбція залежить від концентрації (парціального тиску) і температури:

$$A(\Gamma) = f(C, T) \quad \text{або} \quad A(\Gamma) = f(P, T).$$

Для того щоб коректно вивчити функцію, яка залежить від декількох аргументів, необхідно зафіксувати всі аргументи, окрім одного. Таким чином, виділяють чотири види залежностей адсорбції від параметрів системи:

1. В ізотермічних умовах проведення процесу ( $T = const$ ) залежності

$$A = f(C); \Gamma = f(C); A = f(P); \Gamma = f(P)$$

називають **ізотермами адсорбції**.

2. Якщо зафіксувати рівноважну концентрацію адсорбату ( $C = const$ ), то отримуємо  $A = f(T)_C$ ;  $\Gamma = f(T)_C$  **ізопіку адсорбції**.

3. При фіксованому рівноважному парціальному тиску адсорбату ( $P = const$ ) залежність  $A = f(T)_P$ ;  $\Gamma = f(T)_P$  називають **ізобарою адсорбції**.

4. Якщо у системі, що вивчається, створити умови, при яких величина адсорбції буде залишатись постійною ( $A = const$  або  $\Gamma = const$ ), то залежності

концентрації (тиску) від температури  $C = f(T)$  ;  $P = f(T)$  будуть називатись **ізостерами адсорбції**.

При вивченні закономірностей адсорбції в даній системі базовою експериментальною залежністю є ізотерма адсорбції.

Для експериментального отримання ізопікі (ізобари) та ізостери адсорбції будують серію ізотерм при різних температурах (Рис. 6.1):

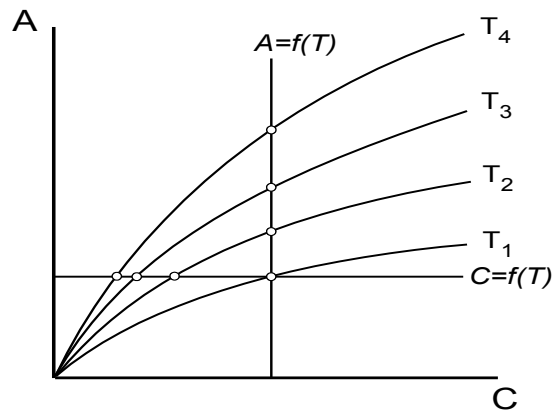


Рис. 6.1 Побудова ізопікі (ізобари) та ізостери адсорбції за ізотермами (при різних температурах).

## 6.2. Адсорбційне рівняння Гіббса

У випадку адсорбції ми стикаємося з незвичайним явищем, в якому інтенсивні величини (концентрація) не вирівнюються у довільному процесі, а навпаки, розходяться.

В результаті адсорбції відбувається перерозподіл компонентів між об'ємними фазами і поверхневим шаром, що тягне за собою зміну їх хімічних потенціалів у системі. Цей процес можна розглянути як перетворення **поверхневої енергії у хімічну**.

Співвідношення між поверхневим натягом та хімічними потенціалами компонентів системи було виведено Гіббсом і називається **фундаментальним адсорбційним рівнянням Гіббса**:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (6.3)$$

Необхідно вказати, що дане рівняння є слідством закону збереження енергії.

Застосуємо фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса для бінарної системи:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 ,$$

де індекс 1 відноситься до розчинника, а 2 – до розчиненої речовини.

Для розведеного розчину  $d\mu_1 \approx 0$  тоді:

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2; \quad d\mu_2 = RT d \ln a_2;$$

$$d\sigma = -\Gamma_2 RT d \ln a_2; \quad d\sigma = -\Gamma_2 RT \frac{da_2}{a_2}.$$

З урахуванням того, що для розведеного розчину  $a \approx C$ , отримаємо адсорбційне рівняння Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (6.4)$$

де  $C$  – рівноважна концентрація адсорбату;  $\frac{d\sigma}{dC}$  – поверхнева активність.

Поверхнева активність чисельно дорівнює кутовому коефіцієнту дотичної, що проведена у даній точці ізотерми поверхневого натягу (Рис. 6.2).

Речовини, для яких  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ , називаються поверхнево-активними речовинами (ПАР). Поверхнево-активні речовини знижують поверхневий натяг.

Речовини, для яких  $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ , називаються поверхнево-інактивними речовинами (ПІАР). Поверхнево-інактивні речовини підвищують поверхневий натяг.

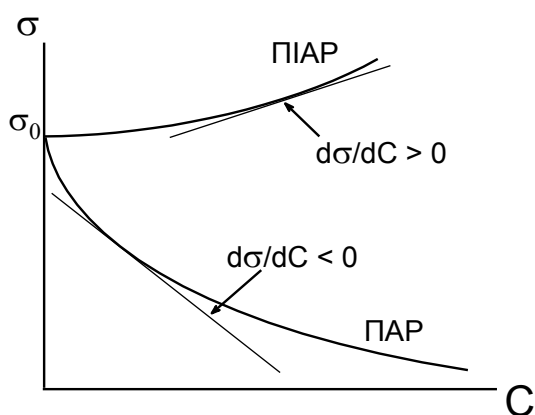


Рис. 6.2. Залежність поверхневого натягу розчинів від концентрації для ПАР і ПІАР

Виходячи з рівняння (6.4), якщо  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ , то  $\Gamma > 0$  – має місце позитивна адсорбція. Це означає, що концентрація розчиненої речовини у поверхневому шарі більше порівняно з об'ємом розчину.

При  $\frac{d\sigma}{dC} > 0$   $\Gamma < 0$  – має місце негативна адсорбція. Негативна адсорбція означає, що концентрація адсорбованої речовини в об'ємі більше порівняно з поверхневим шаром розчину.

До поверхнево-активних речовин відносяться більшість розчинних у воді органічних сполук: кислоти, спирти, ефіри, амінокислоти, білки.

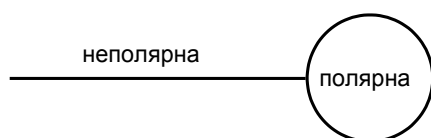
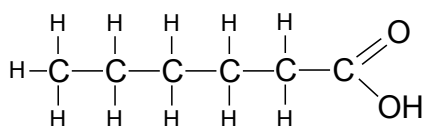
Поверхнево-інактивними речовинами по відношенню до води є неорганічні солі, кислоти та луги, молекули або іони яких взаємодіють з водою більше за взаємодію молекул води між собою. Внаслідок високої енергії гідратації молекули або іони втягуються у глибину розчину. Тому в розчинах

сильних електролітів граничний шар завтовшки в декілька молекулярних діаметрів складається переважно з молекул води, а іони солей містяться в дуже малій концентрації, потрапляючи у поверхневий шар завдяки тепловому руху.

Поверхнево-активні речовини мають **дифільну будову** – молекула ПАР має ліофільну та ліофобну частини, тобто полярну і неполярну групи.

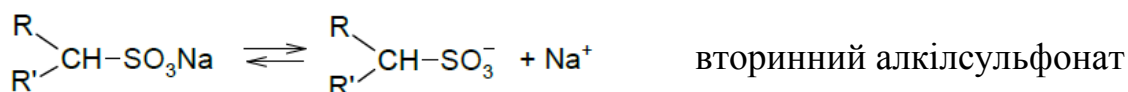
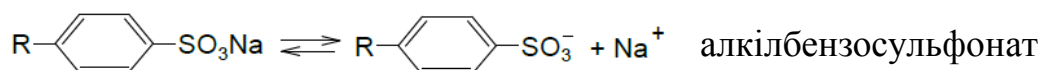
Полярні функціональні групи:  $-\text{COOH}$ ;  $-\text{COO}^-$ ;  $-\text{OH}$ ;  $-\text{O}-$ ;  $-\text{NH}_2$ ;  $-\text{SO}_3^-$ ;  $-\text{NO}_2$ . Вони добре гідратуються і тому гідрофільні.

Неполярні функціональні групи: вуглеводні та ароматичні радикали, які сольватуються неполярними органічними розчинниками.



Поверхнево-активні речовини діляться на неіоногенні, іоногенні (катионоактивні та аніоноактивні), амфолітні.

Аніоноактивні ПАР – це сполуки, які у водних розчинах дисоціюють з утворенням аніонів (негативно заряджених іонів), що обумовлюють поверхневу активність. Найбільше значення мають: алкілбензолсульфонати натрію, алкілсульфонати натрію та алкілсульфати натрію.



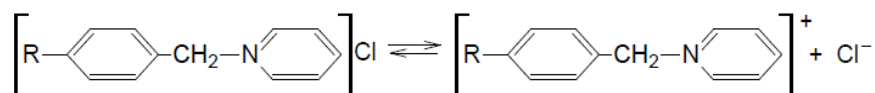
Катионоактивні ПАР – це сполуки, які у водному розчині дисоціюють з утворенням катіонів, що визначають поверхневу активність.

$\text{RNH}_2$  – первинний амін;

$\text{R}_2\text{NH}$  – вторинний амін;

$\text{R}_3\text{N}$  – третинний амін;

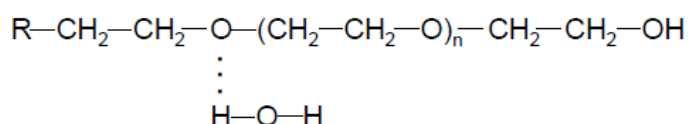
$\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  – четвертинна амонієва сіль.

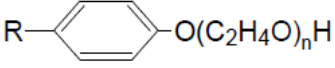
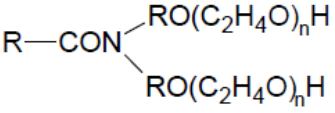


Алкілбензилпиридинний хлорид (катапин)

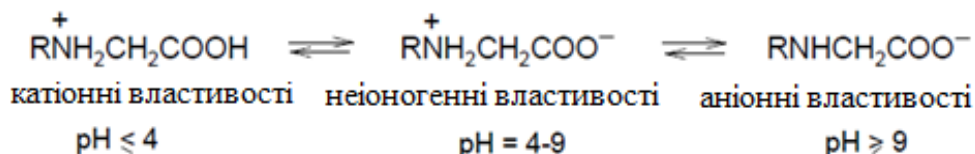
Неіоногенні ПАР – це сполуки, які при розчиненні у воді не іонізуються. Розчинність неіоногенних ПАР у воді обумовлена наявністю у них функціональних груп. Зазвичай вони утворюють гідрати у водному розчині внаслідок виникнення водневих зв'язків між молекулами води і

атомами, наприклад, кисню у поліетиленгліколевій частині молекули ПАР.



|   |   |
|---|---|
|  | полігліколеві ефіри сполук з алкілароматичними групами      |
|  | полігліколеві ефіри алкіламідів, що ацилюють або алкіловані |
| $\text{RCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$                             | полігліколеві ефіри жирних кислот                           |
| $\text{RCONH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$                            | полігліколеві ефіри амідів жирних кислот                    |

Амфолітні (амфотерні) ПАР – це сполуки, які у водних розчинах іонізуються та проявляють в залежності від умов (головним чином від рН середовища) властивості і катіонних речовин, тобто у кислому розчині проявляють властивості катіоноактивних, а в лужному розчині – аніоноактивних поверхнево-активних речовин.



### 6.3. Адсорбція на межі розчин–газ

При вивченні гомологічних рядів ПАР виявилось, що поверхнева активність збільшується з ростом довжини вуглеводневого радикала. Було сформульовано правило Дюкло-Траубе:

**Поверхнева активність членів гомологічного ряду зростає у 3-3,5 рази при збільшенні довжини вуглеводневого радикала на одну ланку  $-\text{CH}_2-$ .**

Для водних розчинів при 20<sup>0</sup>С збільшення поверхневої активності складає  $\approx 3,2$  рази на одну ланку  $-\text{CH}_2-$ .

Серія ізотерм поверхневого натягу для гомологічного ряду аліфатичних спиртів наведена на Рис. 6.3.

Відповідно до адсорбційного рівняння Гіббса та правила Дюкло-Траубе при зростанні довжини вуглеводневого ланцюжка (при  $C = \text{const}$ ) збільшується величина адсорбції на межі розчин-повітря, проте, всі ізотерми адсорбції прагнуть до одного значення, яке називається **граничною адсорбцією ( $\Gamma_\infty$ )** (Рис. 6.4).

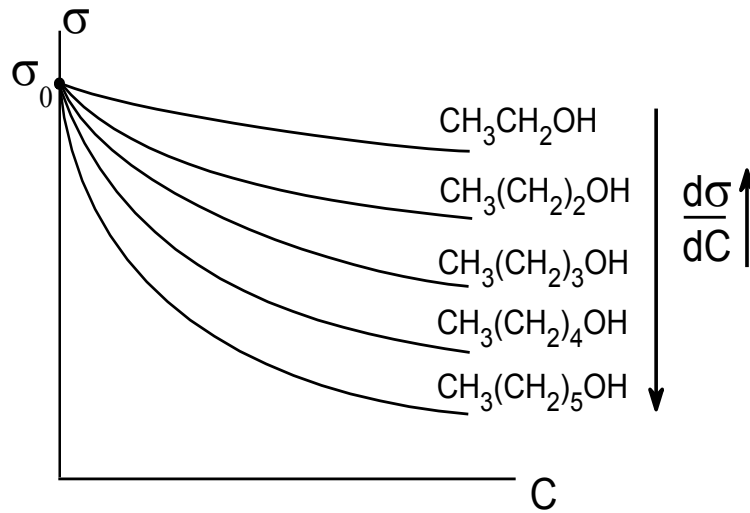


Рис. 6.3. Серія ізотерм поверхневого натягу для гомологічного ряду аліфатичних спиртів, що ілюструють правило Дюкло-Траубе.

При цьому ізотерми адсорбції для цього ряду спиртів будуть виглядати наступним чином:

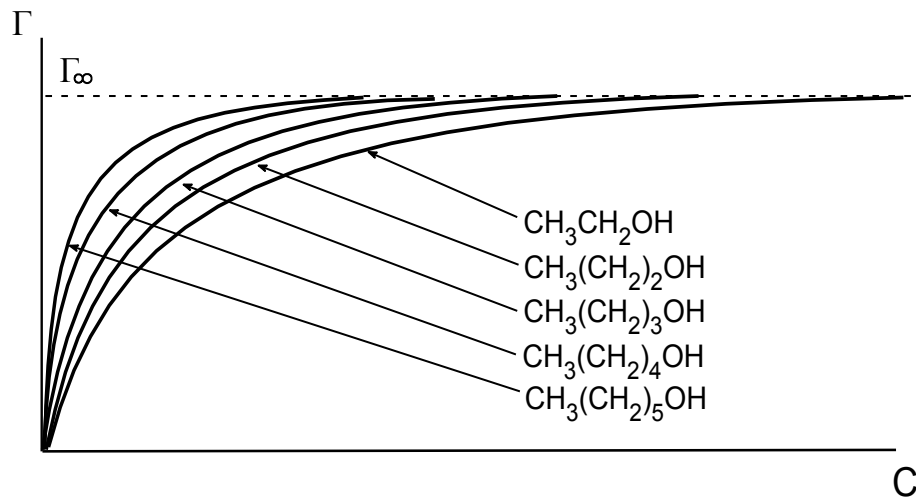


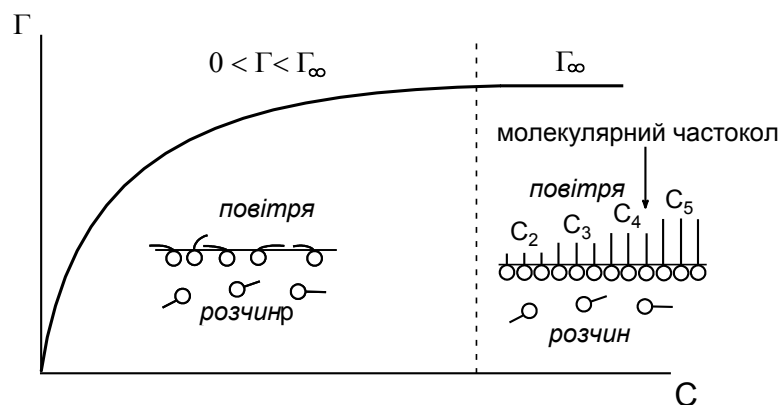
Рис. 6.4. Серія ізотерм адсорбції для гомологічного ряду аліфатичних спиртів, відповідно до адсорбційного рівняння Гіббса.

В залежності від концентрації ПАР у розчині будова поверхневого шару буде різною. Система, намагаючись позбавитись від надмірної енергії, яку забезпечує ліофобна взаємодія неполярних вуглеводневих частин молекули з полярним водним середовищем, виводить молекули на поверхню. При цьому полярні групи залишаються у розчині, а неполярні видаляються у газову фазу. В системі встановлюється рівновага ПАР між об'ємом та поверхневим шаром.

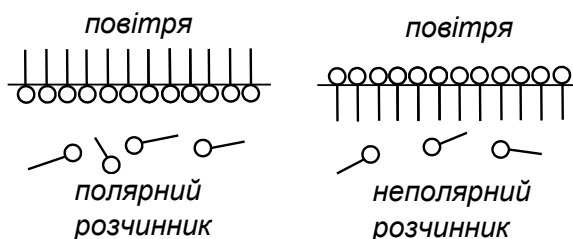
При невеликих концентраціях молекул в поверхневому шарі вуглеводні ланцюги лежать на поверхні, а полярна група занурена у воду. При поступовому зростанні концентрації ПАР вуглеводні ланцюжки піднімаються і при концентрації, яка відповідає мономолекулярному шару, що повністю заповнює поверхню, вони розміщуються перпендикулярно поверхні. Така



конфігурація молекул ПАР у поверхневому шарі називається **молекулярним частоклом**. При подальшому збільшенні концентрацій ПАР у розчині будова адсорбційного шару не змінюється. При цьому поверхнева концентрація не залежить від довжини вуглеводневого «хвоста». Площа, яку займають молекули ПАР у поверхневому шарі, визначається площею, яку займає полярна група.



Нижче схематично показана будова межі розділу при адсорбції ПАР з полярного і неполярного розчинників. На межі розділу розчин-повітря утворюється **мономолекулярний адсорбційний шар**.



Знаючи величину  $\Gamma_\infty$ , можна розрахувати площу, яку займає молекула в адсорбційному шарі  $S_0$  і довжину молекули, що дорівнює товщині моношару  $\delta$ :

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}, \quad \delta = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho}.$$

#### 6.4. Енергетичні параметри адсорбції

В наближеному вигляді енергія Гіббса для конденсованих систем має вигляд:

$$G_s = U_s - T \cdot S_s = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i.$$

Для однокомпонентної системи:

$$G_s = \sigma + \mu \cdot \Gamma.$$

Таким чином, поверхнева енергія Гіббса або робота створення одиниці нової поверхні включає не лише роботу утворення поверхні ( $\sigma$ ), але й ущільнення речовини у поверхневому шарі ( $\mu\Gamma$ ), тому що молекули в

поверхневому шарі сильніше або слабше взаємодіють між собою порівняно з молекулами всередині фази.

Звідси  $\Gamma_i$  – поверхнєве ущільнення речовини або Гіббсівська адсорбція.

При адсорбції зміна енергії Гіббса має наступний вигляд:

$$\Delta G_S = \Delta\sigma + \Gamma_2 \Delta\mu_2.$$

Таким чином, при адсорбції, наприклад, газу на твердій поверхні зміна енергії Гіббса обумовлена зміною поверхневого натягу на межі розділу фаз і зміною хімічного потенціалу  $\mu_2$  адсорбату. При цьому  $\Delta G_S < 0$ .

Адсорбція супроводжується тепловим ефектом:

$$\Delta H_A = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\Gamma_2} + RT^2 \frac{d \ln P_S}{dT}. \quad (6.5)$$

$\Delta H_L = -RT^2 \frac{d \ln P_S}{dT}$  – теплота конденсації (рівняння Клапейрона-Клаузіуса) – кількість теплоти, затраченої на випаровування адсорбату.

$\Delta H_d = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\Gamma_2}$  – диференціальна теплота адсорбції – кількість теплоти, якою супроводжується адсорбція при її величині  $\Gamma_2$ .

Величина диференціальної теплоти адсорбції з урахуванням об'ємної теплоти конденсації називається **чистою диференціальною теплотою адсорбції**:

$$\Delta H_A = \Delta H_d - \Delta H_L. \quad (6.6)$$

Таким чином, теплота, яка виділяється в процесі адсорбції, дорівнює різниці власне теплоти адсорбції і теплоти, необхідної для випаровування адсорбату.

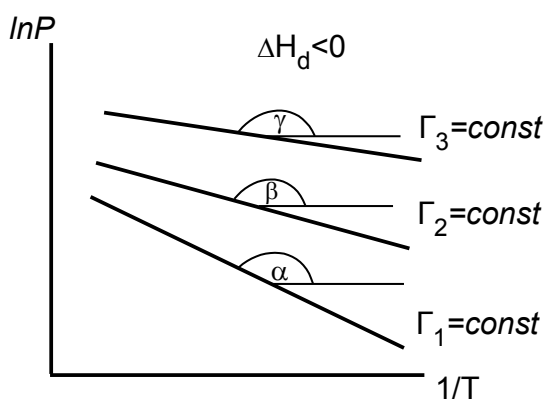


Рис. 6.5. Визначення диференціальних теплот адсорбції  $\Delta H_d$  за ізостерами в координатах  $\ln P - 1/T$ :

Для визначення диференціальної теплоти адсорбції  $\Delta H_d$  будують графічну залежність ізостер в координатах  $\ln P - 1/T$ :

$$(\ln P)_{\Gamma_2} = \text{const} + \frac{\Delta H_d}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (6.7)$$

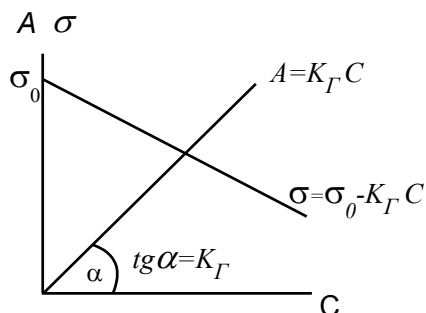
Знайдені таким чином диференціальні теплоти адсорбції називаються **ізостеричними**. В процесі заповнення поверхні абсолютне значення ізостеричної адсорбції зменшується – адсорбція стає менш екзотермічною.

## 6.5. Ізотерми мономолекулярної адсорбції

### Ізотерма Генрі.

В області **низьких концентрацій** величина адсорбції прямо пропорційна концентрації (тиску) адсорбату. Така закономірність відображується рівнянням ізотерми Генрі:

$$A = K_G \cdot C \text{ або } A = K'_G \cdot P, \quad (6.8)$$



де  $K_G$  – константа адсорбційної рівноваги Генрі;  $C$  і  $P$  – рівноважна концентрація і тиск адсорбату відповідно.

Ізотерма поверхневого натягу в цьому випадку описується наступним рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 - K_G RT \cdot C, \quad (6.9)$$

$K_G RT$  – поверхнева активність з протилежним знаком.

При адсорбції на твердих адсорбентах область концентрацій, де виконується закон Генрі, мала через неоднорідність поверхні. Проте навіть на однорідній поверхні при збільшенні концентрації ПАР закон Генрі перестає діяти. Це пов'язано з тим, що при збільшенні концентрації активності (фугітивності) адсорбату в об'ємі та у поверхневому шарі починають відрізнятися одна від одної. Система відхиляється від ідеальності.

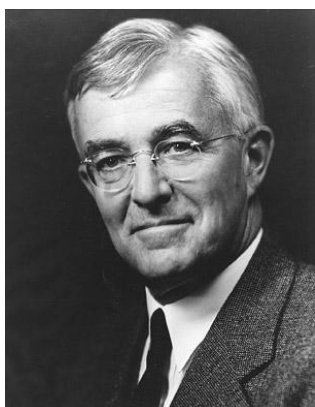
### Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра.

Дана теорія дозволяє врахувати відхилення від закону Генрі, пов'язані з обмеженою поверхнею адсорбенту.

Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра ґрунтується на наступних положеннях:

1. Адсорбція є локалізованою і викликається силами, близькими до хімічних.
2. Адсорбція відбувається не на всій поверхні адсорбенту, а на активних центрах, якими є виступи або западини на поверхні адсорбенту, що характеризуються наявністю так званих вільних валентностей. Активні центри вважаються незалежними (тобто один активний центр не впливає на адсорбційну здатність інших), і тотожними.
3. Кожний активний центр здатний взаємодіяти тільки з однією молекулою адсорбату; в результаті на поверхні може утворюватись тільки один шар адсорбованих молекул.
4. Процес адсорбції є оборотним і рівноважним – адсорбована молекула утримується активним центром деякий час, після чого десорбується; таким

чином, через деякий час між процесами адсорбції і десорбції встановлюється динамічна рівновага.



**Ірвінг Ленгмюр** (1881 –1957 рр.) – американський хімік і фізик, лауреат Нобелівської премії з хімії 1932 р. за дослідження поверхневих явищ. Народився 31 січня 1881 р. у Брукліні (шт. Нью-Йорк). У 1903 р. закінчив Гірничу школу при Колумбійському університеті; у 1906 р. отримав ступінь доктора філософії в Геттінгенському університеті. З 1909 р. по 1950 р. працював у дослідницькій лабораторії "Дженерал електрик". Роботи Ленгмюра присвячені вивченню розрядів у газах, фізики плазми, електроніки, хімічним силам у твердих тілах, рідинах, поверхневих плівках. У 1911 р. він отримав атомарний водень, розробив метод зварювання металів у водневому полум'ї (водневий пальник Ленгмюра). У 1913 р. встановив закон зміни густини струму термоелектронної емісії (закон Ленгмюра). Розробив технологію створення газонаповнених ламп розжарювання, високовакуумних потужних електронних ламп, сконструював газотронний випрямляч, в'язкісний манометр, пароструменевий насос. У 1919 р. спільно з Г. Льюїсом побудував теорію хімічної валентності (теорія Льюїса - Ленгмюра), запропонував модель атому (модель Ленгмюра). Вивчав поверхневі явища, пов'язані з утворенням плівок на поверхні води, сконструював для цього спеціальний прилад – ваги Ленгмюра, які дозволяли оцінювати силу поверхневого натягу. Вивів рівняння мономолекулярної адсорбції (рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра). У 1929 р. спільно з Л. Тонксом ввів поняття плазми та плазмових коливань (ленгмюрівські коливання). В період Першої світової війни Ленгмюр і В. Кулідж створили прилад для виявлення підводних човнів, а у час Другої світової війни разом із В. Шафером розробили метод димових завіс, що застосовувала армія США. Продовження цих робіт привело до створення технології розсіювання у повітрі кристаликів сухого льоду та йодиду аргентуму, що викликають дощ.

Аналітичним виразом ізотерми мономолекулярної адсорбції Ленгмюра в широкій області концентрацій (або тисків) на енергетично еквіпотенціальній поверхні є рівняння:

$$A = A_{\infty} \frac{bC}{1 + bC}$$

$$A = A_{\infty} \frac{bP}{1 + bP}$$

або

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bC}{1 + bC}$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bP}{1 + bP}$$

(6.10)

Рівняння (6.10) називається **рівнянням мономолекулярної адсорбції Ленгмюра**, де  $b$  – константа адсорбційної рівноваги.

Відношення адсорбції до граничного значення називається ступенем заповнення поверхні ( $\Theta$ ) – частка поверхні, яка зайнята молекулами адсорбату.

Часто рівняння ізотерми Ленгмюра записують у наступному вигляді:

$$\Theta = \frac{A}{A_{\infty}} = \frac{bC}{1 + bC}$$

(6.11)

Для мономолекулярної адсорбції  $\Theta = 0 \div 1$ .

При низьких концентраціях рівняння Ленгмюра перетворюється у рівняння ізотерми Генрі ( $1 + bC \approx 1$ ):  $A = A_\infty b \cdot C \Rightarrow A = K_r \cdot C$ .

В області високих концентрацій і тисків  $1 + bC \approx bC$ :  $A = A_\infty$ .

Типова ізотерма адсорбції Ленгмюра показана на рис. 6.6.

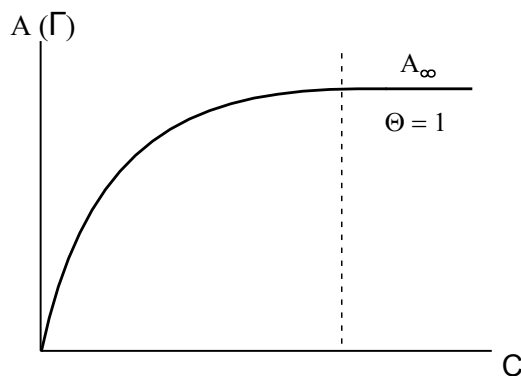


Рис. 6.6. Ізотерма адсорбції Ленгмюра .

Для визначення величини граничної адсорбції ( $A_\infty$ ) і константи адсорбційної рівноваги ( $b$ ) рівняння ізотерми Ленгмюра представляють у лінійному вигляді (Рис. 6.7) в двох варіантах:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty b} \cdot \frac{1}{C} \quad (6.12)$$

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_\infty b} + \frac{1}{A_\infty} \cdot C \quad (6.13)$$

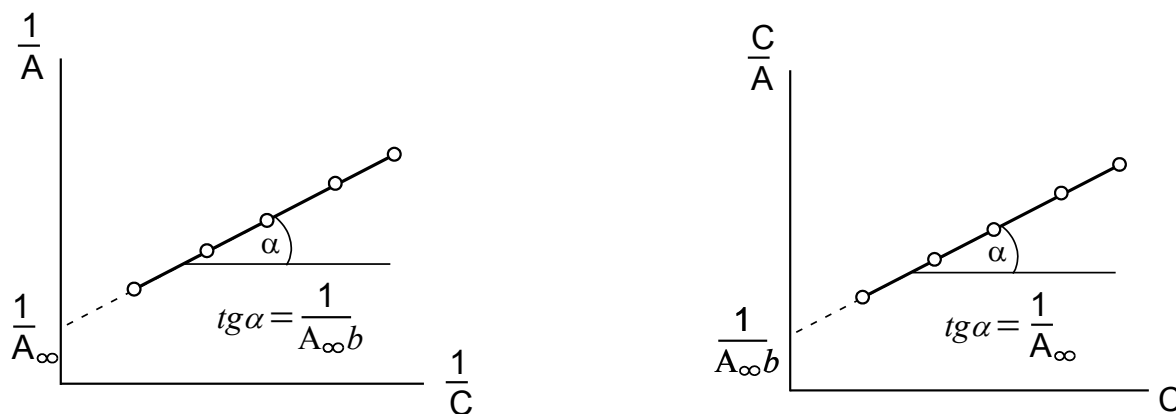


Рис. 6.7. Ізотерма адсорбції в координатах лінійної форми рівняння Ленгмюра.

При адсорбції газів з багатокомпонентних сумішей ступінь заповнення поверхні адсорбенту  $i$ -м компонентом складає:

$$\Theta_i = \frac{b_i C_i}{1 + \sum b_i C_i} \quad (6.14)$$

## Ізотерма Шишковського.

Залежність поверхневого натягу від концентрації для ПАР була експериментально описана Б. А. Шишковським, а пізніше Ленгмюр зв'язав рівняння Гіббса зі своїм рівнянням і визначив фізичну суть констант цієї емпіричної залежності. Одна з них дорівнює добутку  $A_{\infty}RT$ , а друга ( $b$ ) має суть константи адсорбційної рівноваги (або константи обміну) у рівнянні Ленгмюра. Отримане рівняння називається **рівнянням Шишковського**:

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty}RT \ln(1 + bC). \quad (6.15)$$

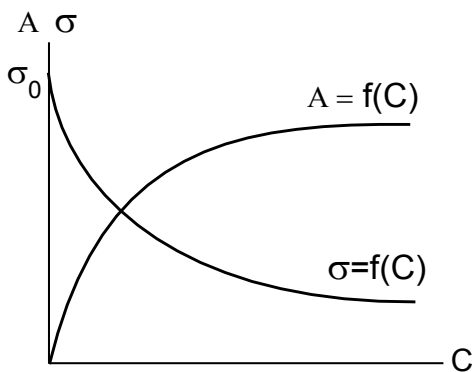


Рис. 6.8. Ізотерми адсорбції та поверхневого натягу для розчинів ПАР в області дії ізотерми Ленгмюра

приводить до фракціонування у процесі адсорбції, фракції з більшою молекулярною масою адсорбуються повільніше, але міцніше порівняно з фракціями молекул з малою молекулярною масою. З ростом концентрації ПАР в об'ємі розчину відбувається зменшення концентрації адсорбційних центрів на поверхні адсорбату.

Відповідно до рівняння (6.15), поверхневий натяг з ростом концентрації ПАР спочатку знижується різко, потім нахил зменшується (Рис. 6.8). Подальше підвищення концентрації ПАР з великою поверхневою активністю може привести до появи **міцел** у розчині і на міжфазній поверхні, що рівнозначно виникненню нової фази; поверхневий натяг буде прагнути до постійного значення. Значну специфіку адсорбції мають полімери, гігантський розмір їх молекул обумовлює малу швидкість адсорбційних і десорбційних процесів, а полідисперсність полімерів

## Поверхневі плівки, визначення їх стану та характеристик

Рівняння ізотерм поверхневого натягу для ПАР дозволяють перейти до рівнянь стану адсорбційних плівок. При дуже малих концентраціях ПАР у розчині і поверхневому шарі виконується закон розподілення Генрі, а залежність поверхневого натягу від концентрації визначається співвідношенням (6.9). Позначимо

$$\pi = \sigma_0 - \sigma. \quad (6.16)$$

з урахуванням (6.9) отримаємо:

$$\pi = ART. \quad (6.17)$$

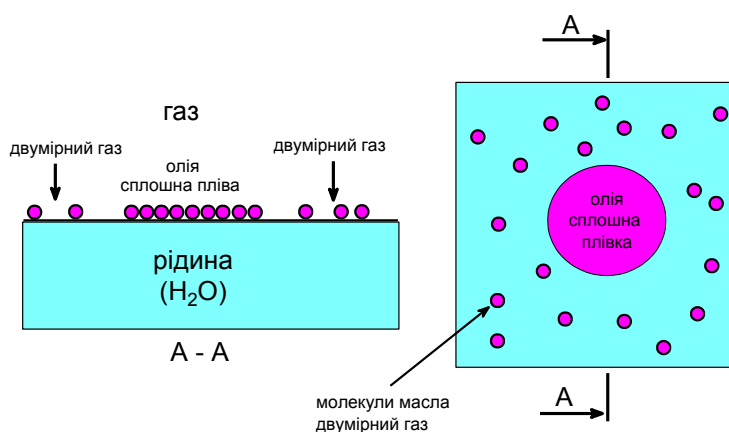
Так як величина  $A$  позначає число молей адсорбованої речовини, що припадає на одиницю поверхні, а зворотна їй величина  $S_M = 1/A$  виражає

поверхню, на якій розподілений 1 моль адсорбованої речовини, то співвідношення ((6.17) запишеться у вигляді:

$$\pi \cdot S_m = RT. \quad (6.18)$$

Рівняння (6.18) аналогічне рівнянню стану ідеального газу. Різниця полягає в тому, що замість об'єму 1 моль газу тут виступає поверхня, яку займає 1 моль ПАР, а замість тиску газу – різниця поверхневих натягів, що отримала назву двомірного тиску, або **тиску двомірного газу**. Відповідно до цього наведене співвідношення – **рівняння стану ідеального двомірного газу**.

Фізичний сенс тиску двомірного газу стає зрозумілим також при проведенні аналогії з газом, що знаходиться у тривимірному просторі. Наприклад, під дією молекулярно-кінетичного руху молекули газу вдаряються об стінки посудини, чим і пояснюється тиск газу в посудині. Подібним же чином молекули адсорбованої речовини у процесі молекулярно-кінетичного руху здійснюють хаотичні переміщення по поверхні, стикаючись зі стінками посудини, що обмежують поверхню. Двомірний тиск визначається силою, що припадає на одиницю довжини периметра, який обмежує поверхню з адсорбованою речовиною. Одиниці виміру цього тиску співпадають з одиницями виміру поверхневого натягу.



Адсорбційна плівка має стан ідеального двомірного газу при дотриманні закону розподілення Генрі. При високій концентрації ПАР у розчині для описання розподілення речовини між об'ємом та міжфазним шаром необхідно використовувати рівняння Ленгмюра, а зміна поверхневого натягу підпорядковується рівнянню Шишковського (6.15). Щоб отримати відповідне рівняння стану адсорбційної плівки, запишемо рівняння Шишковського в наступному вигляді:

$$\frac{RT}{\sigma_0 - \sigma} = \frac{RT}{\pi} = \frac{1}{A_\infty \ln(1 + KC)} \quad (6.19)$$

Після нескладних математичних дій отримаємо:

$$\frac{RT}{\pi} = \frac{1}{A_\infty KC}. \quad (6.20)$$

Як впливає з рівняння Ленгмюра у лінійній формі:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}b} \cdot \frac{1}{C}. \quad (6.21)$$

Оскільки  $1/A = S_m$ , а  $1/A = \beta$  – площа, яку безпосередньо займає 1 моль речовини, отримаємо:

$$\pi(S_m - \beta) = RT. \quad (6.22)$$

Рівняння (6.22) також є рівнянням стану двомірного газу, в якому враховуються кінцеві розміри молекул адсорбованої речовини і передбачається відсутність їх взаємодії на поверхні, що аналогічно рівнянню Ван-дер-Ваальса для тривимірного газу.

Більш складне рівняння стану двомірного газу, яке враховує взаємодію молекул ПАР на поверхні було запропоновано О.Н. Фрумкіним. Таке рівняння можна перетворити у рівняння ізотерми адсорбції з двома константами, які характеризують взаємодії адсорбат–адсорбент і адсорбат–адсорбат. Воно дозволяє описувати реальну адсорбцію багатьох речовин. Взаємодія молекул ПАР на поверхні зменшує поверхневий тиск, що рівнозначно зменшенню здатності ПАР знижувати поверхневий натяг розчину.

### Типи поверхневих плівок та визначення їх характеристик

Мономолекулярний шар ПАР на поверхні рідини може формуватись як в результаті адсорбції молекул ПАР з розчину, так і при нанесенні ПАР безпосередньо на поверхню з подальшим його розтіканням. При невеликих концентраціях поверхневі плівки ПАР поводять себе в двомірному просторі аналогічно до тривимірного газу. Взагалі в залежності від умов, природи ПАР та підкладки утворюються поверхневі плівки, які за властивостями **подібні** речовинам у трьох агрегатних станах – газоподібному, рідкому і твердому.

Можливість довільного утворення плівки на поверхні тіл визначається співвідношенням між роботою адгезії плівки до поверхні та роботою когезії речовини плівки, або коефіцієнтом розтікання за Гаркінсом. При відсутності взаємного насичення фаз (тіла та плівки) мономолекулярний шар може утворитись лише у тому випадку, коли робота адгезії більше за роботу когезії речовини, що розтікається (коефіцієнт розтікання має позитивний знак). Якщо спостерігається взаємне насичення фаз, то розтікання може перейти у нерозтікання – плівка збереться в лінзу, як це спостерігається, наприклад, при нанесенні бензолу на поверхню води. В цьому випадку поверхневий натяг водної фази буде відповідати моношару насиченого розчину бензолу у воді. Стан плівки залежить як від природи взаємодіючих фаз, так і від концентрації речовини, що розтікається (адсорбується) на поверхні. Якщо концентрація мала і мала взаємодія молекул у поверхневому шарі (великий коефіцієнт розтікання), то молекули ПАР рухаються по поверхні незалежно одна від одної. Такий стан нагадує поведінку газу, тому і плівку називають **газоподібною**, що є чисто



умовним, тому що молекули на поверхні значно віддалені одна від одної та не утворюють суцільного шару, а їх властивості описуються рівняннями стану двомірного газу.

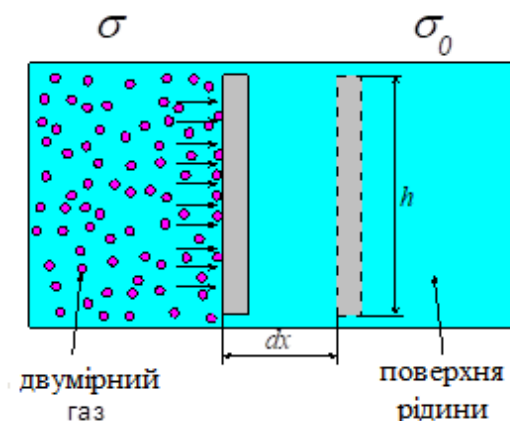
При зростанні концентрації ПАР на поверхні та роботи його когезії (зменшенні коефіцієнту розтікання), що може бути викликано, наприклад, збільшенням довжини вуглеводневого радикалу (зростання енергії дисперсійної взаємодії), створюються умови для конденсації плівки. В поверхневому шарі утворюються окремі острівці щільного моношару (рої молекул), які в процесі теплового руху пересуваються по поверхні значно повільніше за окремі молекули. Внаслідок цього поверхневий натяг розчину виявляється більшим (поверхневий тиск меншим) за утворення газоподібної плівки при тій же концентрації ПАР. Стан плівок, здатних до конденсації, описує рівняння, запропоноване О. Н. Фрумкіним:

$$\left( \pi + \frac{\alpha}{S_M^2} \right) \cdot (S_M - \beta) = RT, \quad (6.23)$$

де  $\alpha$  – константа, що враховує взаємодію молекул ПАР на поверхні.

Плівки, утворені за умов суцільного заповнення поверхневого шару, називають конденсованими. Тверді плівки мають структуру, подібну до структури твердого тіла. Тверді плівки отримують методом розтікання порівняно рідко. Це обумовлено тим, що їх утворюють речовини, які характеризуються великою роботою когезії, що перебільшує роботу адгезії до належної рідини. Оборотно конденсовані плівки ПАР частіше бувають рідкими. Молекули в рідких плівках достатньо легко пересуваються одна відносно другої, а самі плівки можуть вільно текти по поверхні. З підвищенням температури конденсовані плівки здатні переходити у газоподібні. Причиною такого переходу є зростання кінетичної енергії молекул і, відповідно, зменшення когезійної взаємодії.

Можливість існування поверхневих плівок у різних агрегатних станах уперше було наочно показано Ленгмюром. Для цього він використав спеціально сконструйований прилад – ваги (рис. 6.8), за допомогою якого можна виміряти поверхневий тиск.



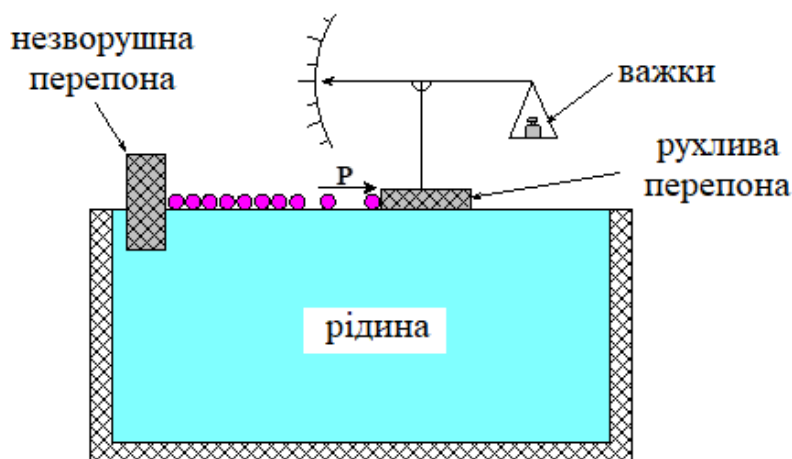


Рис. 6.8. Принципова схема вагів Ленгмюра.

Принцип методу вимірювання полягає в наступному. В кювету 1 наливають до країв належну рідину і на її поверхню між нерухомою 2 та рухливою 3 планками наносять речовину, яка утворює мономолекулярну плівку. В процесі молекулярно-кінетичного руху молекули речовини вдарюються об планку, створюють тиск, який можна врівноважити та виміряти за допомогою важків у чашці 4 вагів. Пересуваючи планку 3, можна виміряти площу, займану молекулами плівки, і тим самим змінювати її тиск.

Потім будують залежність поверхневого тиску плівки від площі поверхні, що припадає на 1 молекулу (або 1 моль) речовини плівки, і роблять висновок щодо змін стану плівки. Особливо наочно ця залежність проявляється для плівок, що утворені молекулами лауринової  $C_{11}H_{23}COOH$ , міристинової  $C_{11}H_{27}COOH$  и пальмітинової  $C_{15}H_{31}COOH$  кислот. Таким чином, мономолекулярна плівка лауринової кислоти майже до максимальної концентрації поводить себе подібно до двомірного газу; міристинова кислота при малих концентраціях утворює газоподібну плівку, яка при збільшенні концентрації і досягненні певного поверхневого тиску конденсується в рідку плівку. Подальше зростання тиску може привести до руйнування плівки, до порушення її мономолекулярності. Пальмітинова кислота має найбільш довгий вуглеводний радикал, тому у неї більше і тангенціальна когезія у плівці, тобто при всіх реальних концентраціях ця кислота утворює конденсовані плівки.

Ізотерми поверхневого тиску дозволяють не тільки встановити тип поверхневої плівки, але й визначити розміри і форму молекул ПАР, що утворюють плівку. Різке зростання поверхневого тиску при стисканні плівки відповідає утворенню суцільного мономолекулярного шару, в якому молекули щільно притиснуті одна до одної. Якщо площа  $S_m$ , на якій розміщений таким чином 1 моль речовини, розділити на число Авогадро, то отримаємо площу, безпосередньо займану однією молекулою. В суцільному мономолекулярному шарі вуглеводні радикали орієнтуються вертикально, утворюючи так званий «частокіл Ленгмюра». Ленгмюр уперше встановив цей факт, який дозволив розрахувати товщину поверхневої плівки  $\delta$ . Об'єм плівки, що займає одиницю поверхні, чисельно дорівнює  $\delta$ . Цей об'єм дорівнює добутку максимальної

адсорбції  $A_\infty$  на мольний об'єм ПАР  $V_M$

$$\delta = A_\infty V_M = A_\infty \frac{M}{\rho} = \frac{M}{S_M^0 \rho}, \quad (6.24)$$

де  $M$  – маса 1 моль ПАР;  $\rho$  – густина ПАР.

Товщина плівки відповідає довжині радикала, тому можна визначити відстань між вуглецевими атомами, тобто довжину, яка припадає на групу  $-\text{CH}_2-$ .

Плівки полімерів (високомолекулярних ПАР, що мають полярні групи) отримують методом розтікання розчинів у легколетких рідинах. Молекули полімерів у плівці в значній мірі розвернуті, причому полярні групи звернені до води, а неполярні – до неполярної фази. Високомолекулярні ПАР схильні до утворення конденсованих, твердоподібних плівок зі значною товщиною.

### Рівняння ізотерми Фрейндліха.

Рівняння Ленгмюра справедливе для однорідних поверхонь. На реальних твердих тілах через неоднорідність їх геометрії адсорбційні центри енергетично нееквівалентні. В області середніх концентрацій і тисків адсорбція на твердих тілах добре описується **рівнянням Фрейндліха**, теоретичне виведення якого передбачає експоненційний розподіл адсорбційних центрів за енергією:

$$A = K \cdot C^{1/n}, \quad (6.25)$$

де  $K$  і  $n$  – константи.



**Фінлей-ФРЕЙНДЛІХ Герберт Макс** (1880 – 1941 гг.) німецький фізико-хімік. Народився у Берліні. Навчався в Мюнхенському та Лейпцігському університетах (доктор філософії, 1908). Викладав у Лейпцігському університеті, в 1911-1916 рр. – у Вищій технічній школі Брауншвейга, з 1916 р. працював в Інституті фізичної хімії та електрохімії кайзера Вільгельма у Берліні. З 1923 р. – професор Берлінського університету, з 1925 р. – Вищої технічної школи в Берліні. В 1933 р. емігрував в Англію, де викладав в Університетському коледжі в Лондоні. З 1938 р. – професор університету Мінесоти (США). Основні роботи відносяться до колоїдної хімії. Досліджував (з 1911) коагуляцію та стійкість колоїдних розчинів. Встановив (1920-1922) залежність адсорбції від температури, підтвердив справедливість емпіричного рівняння ізотерми адсорбції, яке вивів у 1888 р. голландський хімік І. М. ван Бемелен (так звана **ізотерма адсорбції Фрейндліха**). Відкрив (1930 р.) колоїдні системи, здатні до оборотного гелеутворення при постійній температурі та спокою. Встановив здатність твердоподібних структур оборотно руйнуватися (розріджуватися) під механічним впливом і назвав це явище **тиксотропією**. Використав ефект тиксотропії в технології силікатів. Займався колоїдно-хімічними проблемами, пов'язаними з біологією та медициною.

Для обробки експериментальних даних рівняння (6.25) логарифмують. В результаті виходить ізотерма Фрейндліха у лінійному вигляді:

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln C. \quad (6.26)$$

Фізична суть  $K$  в тому, що вона дорівнює величині адсорбції при рівноважній концентрації, яка дорівнює одиниці (якщо  $C = 1$  моль/л, то  $K = A$ ). Константа  $K$  залежить від природи адсорбенту і адсорбату. Значення адсорбційного показника  $1/n$  лежить в межах від 0,1 до 1 і залежить від температури та природи адсорбату.

Для адсорбції з газового середовища  $1/n$  зазвичай має значення від 0,2 до 1, а з рідких середовищ – від 0,1 до 0,5. Значення  $n$  дуже чутливі до змін температури. Вони характеризують міцність адсорбції: при  $n = 1$  рівняння Фрейндліха зводиться до рівняння Генрі, а значення  $n = 8$  говорить про проходження хемосорбції.

Рівняння Фрейндліха є емпіричним і придатне головним чином для середніх концентрацій. В ряді випадків рівняння Фрейндліха виконується точно, наприклад, при описанні адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям з водних розчинів.

## 6.6. Теорія полімолекулярної адсорбції БЕТ

При аналізі ізотерм адсорбції газів та пари на твердих адсорбентах з'ясувалось, що тільки у двох випадках (вугілля та шабазит) ізотерми адсорбції мають форму, що описується рівнянням ізотерми Ленгмюра.

Аналіз дозволив виділити п'ять основних типів ізотерм (Рис. 6.9):

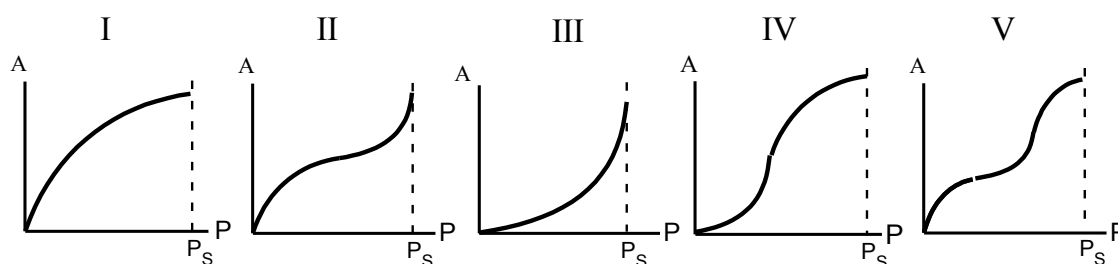
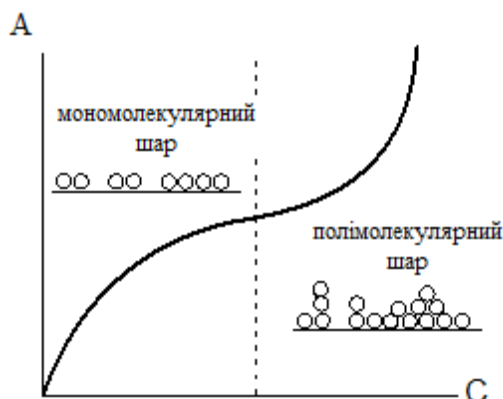


Рис. 6.9. Основні типи ізотерм: I – крива Ленгмюрівського типу; II – S-образна крива з лінійною ділянкою в області середніх тисків; III – крива без перегину з монотонним зростанням  $dA/dP$ ; IV і V.

криві II і III, ускладнені капілярною конденсацією.  $P_s$  – тиск насиченої пари при даній температурі.

На практиці при концентраціях адсорбату більших за концентрації, відповідні насиченню поверхні, зазвичай спостерігається різке зростання питомої адсорбції. Це відбувається через перехід від мономолекулярної до

полімолекулярної адсорбції, що і приводить до збільшення питомої адсорбції. Далі для пористих адсорбентів може розвиватись капілярна конденсація в порах.



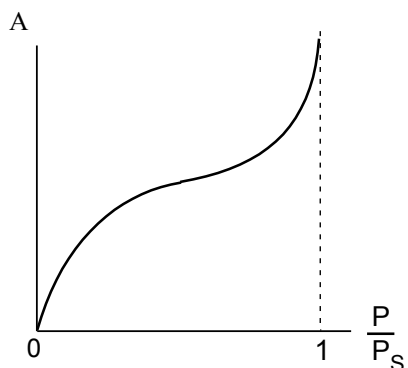
В реальних умовах на поверхні рідко формується мономолекулярний шар. Це має місце тільки при низьких тисках і концентрації. Мономолекулярний адсорбційний шар не повністю компенсує поверхневу енергію адсорбенту. Поверхневі сили впливають на формування другого, третього і далі адсорбційних шарів. При  $P \rightarrow P_s$  починається об'ємна конденсація пари на поверхні – має місце **полімолекулярна адсорбція**.

Сучасна теорія полімолекулярної адсорбції стосовно адсорбції пари була запропонована Брунауером, Емметом, Теллером (1935–1940 рр.) і отримала назву теорії БЕТ. Згідно теорії адсорбційна фаза може бути представлена як сукупність адсорбційних компонентів – молекулярних ланцюжків, які починаються молекулами першого шару. Ланцюжки не взаємодіють між собою. Подібність до теорії Ленгмюра – в наявності активних центрів. Процес адсорбції розглядається як серія послідовних квазіхімічних реакцій.

### Основні положення теорії БЕТ:

1. Адсорбція багат шарова.
2. Перший шар утворюється в результаті дії Ван-дер-Ваальсових сил між адсорбентом та адсорбатом; наступні – в результаті конденсації найбільш «холодних» молекул адсорбату, що мають кінетичну енергію меншу за теплоту випаровування.
3. Можлива побудова подальших шарів при незаповненому першому.

### Рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ:



$$A = \frac{A_M \cdot C \cdot \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_s}\right]}, \quad (6.27)$$

де  $A_M$  – адсорбційна ємність насиченого моношару або адсорбованого газу в моношарі;  $P_s$  – тиск насиченої пари;  $C = \frac{K_P}{K_L}$  – константа  $K_P$  – константа адсорбційної рівноваги;  $K_L$  – константа конденсації пари.

При низьких тисках  $\frac{P}{P_s} \ll 1$  рівняння (6.27) перетворюється у рівняння ізотерми Ленгмюра:

$$A = \frac{A_M \cdot C \cdot \frac{P}{P_s}}{1 + C \frac{P}{P_s}}, \text{ т.я. } K_P = \frac{C}{P_s}, \text{ то } A = \frac{A_M \cdot K_P \cdot P_s \cdot \frac{P}{P_s}}{1 + K_P \cdot P_s \frac{P}{P_s}}, \text{ звідси } A = A_M \frac{K_P \cdot P}{1 + K_P \cdot P}. \quad (6.28)$$

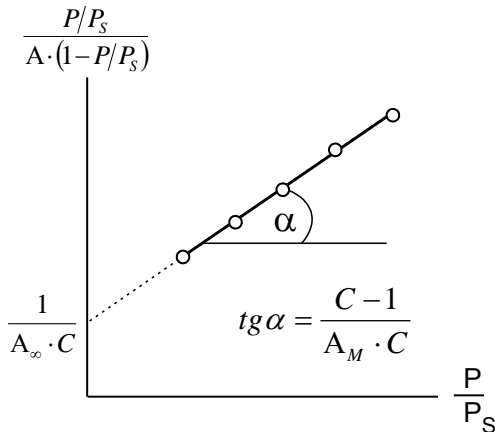


Рис. 6.10. Лінійна форма ізотерми адсорбції БЕТ

На практиці застосовують рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ в лінійному вигляді:

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{A \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{A_M \cdot C} + \frac{C - 1}{A_M \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s} \quad (6.29)$$

Графічно знаходяться  $C$  і  $A_M$ . Знаючи  $A_M$ , можна розрахувати поверхню адсорбату:

$$S_{y\partial} = S_0 \cdot A_M \cdot N_A, \quad (6.30)$$

де  $S_0$  – площа молекули адсорбату;  $N_A$  – константа Авогадро.

Після визначення  $C$ , можна розрахувати роботу адсорбції ( $W_{адс}$ ):

$$W_{Адс} = -\Delta G_{Адс} = RT \ln K_P, \text{ так як } C = \frac{K_P}{K_L}, \text{ то:}$$

$$W_{Адс} = RT \ln C + RT \ln K_L. \quad (6.31)$$

Необхідно відзначити, що рівняння БЕТ найкраще описує адсорбцію пари та газів, коли  $K_P > K_L$  в області  $0,05 < \frac{P}{P_s} < 0,3$ . При  $0,05 < \frac{P}{P_s}$  – починає вносити вклад неоднорідність поверхні адсорбенту (рівняння БЕТ припускає її однорідність); при  $\frac{P}{P_s} > 0,3$  – впливає взаємодія між адсорбованими молекулами.

## 6.7. Молекулярна адсорбція з розчинів

Перші дослідження адсорбції з розчинів належать академіку Петербурзької Академії наук Т. Є. Ловицю (1757-1804 рр.). Він вперше запропонував використовувати вугілля для очистки спиртів та води.

Адсорбція розчинених речовин з розведених розчинів достатньо добре описується рівняннями ізотерм Фрейндліха і Ленгмюра.

При розгляданні адсорбції газів на твердих адсорбентах припускають, що спочатку поверхня адсорбенту вільна від молекул адсорбату. Поверхня поступово заповнюється молекулами адсорбату з ростом тиску у відповідності до ізотерми адсорбції.

При адсорбції з рідких розчинів спочатку поверхня адсорбенту зайнята молекулами розчинника і розчиненої речовини. При цьому розчинена речовина може адсорбуватись тільки витісняючи з поверхневого шару молекули розчинника – відбувається **обмінна адсорбція**.

В адсорбції з розчину беруть участь як мінімум два компоненти, що адсорбуються. У цьому випадку фундаментальне адсорбційне рівняння Гіббса (6.3):

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2. \quad (6.32)$$

Із рівняння Гіббса-Дюгема виразимо  $d\mu_1$ :

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

$$d\mu_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\mu_2. \text{ Отриманий вираз } d\mu_1 \text{ підставимо у (6.32):}$$

$$-d\sigma = \left( \Gamma_2 - \frac{x_2}{x_1} \Gamma_1 \right) d\mu_2. \text{ З урахуванням того, що } \Gamma_2 = -\Gamma_1 \text{ і } x_1 + x_2 = 1$$

отримаємо:

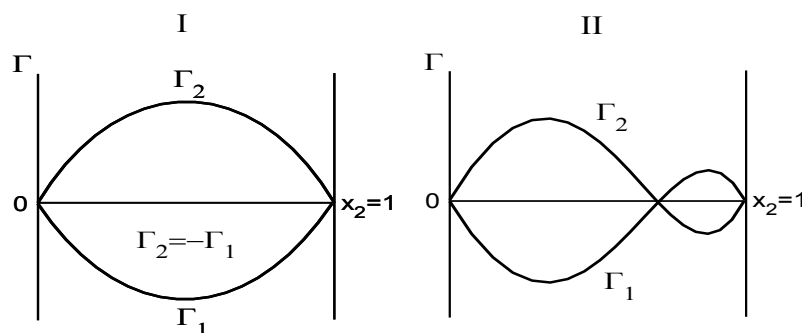
$$\Gamma_2 = -(1 - x_2) \frac{d\sigma}{d\mu_2}. \text{ Якщо замінити } d\mu_2 = RT \ln a_2, \text{ то отримаємо кінцевий}$$

вираз:

$$\Gamma_2 = -(1 - x_2) \frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2}. \quad (6.33)$$

Отримане рівняння аналогічне адсорбційному рівнянню Гіббса (6.4), проте, дане рівняння відображує більш загальну залежність і справедливе у всій області концентрацій. Однак у цьому випадку рівняння використовувати важче для описання адсорбції на межі поділу рідина - газ, оскільки складно визначити величину  $\sigma_{p/TB}$  та її зміну в ході адсорбції.

Нижче наведені типові залежності Гіббсівської адсорбції від складу бінарного розчину:



$\Gamma_1$  і  $\Gamma_2$  – Гіббсівська адсорбція компонентів розчину.

При цьому  $\Gamma_1 = -\Gamma_2$ . Тут приріст в адсорбційному шарі одного компонента дорівнює спаду другого.

Випадок I – адсорбція компонента 2 у всьому інтервалі концентрацій позитивна. Відповідно до рівняння (6.33) адсорбція позитивна, якщо  $\frac{d\sigma}{da_2} < 0$ , тобто з ростом концентрації міжфазний натяг на межі розчин/адсорбент зростає. Положення максимуму залежить від залежності поверхневого натягу і коефіцієнта активності ( $\gamma_2$ ) від складу розчину.

Випадок II – ізотерми адсорбції перетинаються. Таке можливо, якщо компоненти розчину мають близькі значення поверхневої активності. В точці перетину склад розчину і поверхневого шару однакові. Це означає, що компоненти розчину не можуть бути розділені за допомогою даного адсорбенту. Таке явище називається **адсорбційною азеотропією**.

До адсорбції з розчинів застосовується правило Дюкло-Траубе. Адсорбційна здатність зростає в гомологічному ряді і конкурентна адсорбція йде на користь адсорбату з більшою молекулярною масою.

## 6.8. Правило вирівнювання полярностей Ребіндера

*Спорідненість до адсорбенту визначається властивостями адсорбенту, адсорбату та розчинника. Ступінь впливу адсорбенту на величину адсорбції визначається хімічною природою його поверхні, пористістю, наявністю функціональних груп, здатних до специфічної взаємодії, утворенню водневих зв'язків. Наприклад, бензол краще адсорбується на гідроксильованій поверхні, при цьому проявляє специфічну спорідненість до неї. З переходом до дегідроксильованої поверхні, а потім до графітованої сажі така спорідненість не проявляється, і бензол адсорбується так само, як і граничні вуглеводні.*

*Для оцінки здібності речовин до адсорбції широко використовується правило вирівнювання полярностей, запропоноване П. О. Ребіндером.*

*Процес адсорбції йде у бік вирівнювання полярностей фаз тим сильніше, чим більше первинна різниця полярностей.*



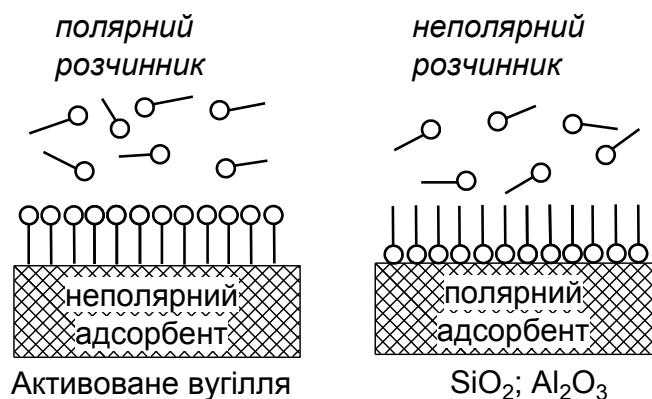
Якщо контактуючі фази дуже відрізняються за своєю полярністю (вода-вугілля; бензол-SiO<sub>2</sub>; олія-вода), то така межа поділу характеризується високою надмірною поверхневою енергією (високим поверхневим натягом). Дана обставина сприяє процесу адсорбції ПАР на межі розділу фаз, що приводить до зниження надмірної поверхневої енергії Гіббса.

Якщо адсорбція відбувається з полярного розчинника на поверхні неполярного адсорбенту, то адсорбційний шар молекул ПАР, що утворюється, робить поверхню полярною – йде вирівнювання полярностей контактуючих фаз.



РЕБІНДЕР Петро Олександрович (1898 – 1972) – радянський фізико-хімік, академік АН СРСР, Герой Соціалістичної Праці. Петро Олександрович опублікував більше 500 наукових праць. На основі його теоретичних розробок були створені такі нові матеріали як металокераміка, різні види штучної шкіри, надміцний цемент. Основні його роботи – в області фізико-хімії дисперсних систем і поверхневих явищ. Один з засновників нового розділу колоїдної хімії – фізико-хімічної механіки, що вивчає зв'язки структурно-механічних властивостей твердого тіла та матеріалів з фізико-хімічними процесами. Відкрив (1928 р.) явище адсорбційного зниження міцності і опору деформації твердих тіл внаслідок оборотної фізико-хімічної дії на них середовища (ефект Ребіндера) і розробив (1930 – 1940 рр.) шляхи полегшення обробки дуже твердих і важкооброблюваних матеріалів. Виявив електрокапілярний ефект пластифікування металічних монокристалів в процесі повзучості при поляризації їх поверхні у розчинах електролітів. Дослідив особливості водних розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР), вплив адсорбційних шарів на властивості дисперсних систем. Результати його досліджень стали теоретичним підґрунтям вдосконалення ряду технологічних процесів: флотаційного збагачення руд, буріння гірських порід, тонкого подрібнення і обробки матеріалів, отримання дисперсних структур, твердих тіл, будівельних, конструкційних та інших матеріалів із заданими властивостями, а також отримання та руйнації стійких дисперсних систем (емульсій, пін, суспензій), інтенсифікації здобичі та переробки нафти і т.ін. В роки Другої світової війни наукова діяльність Петра Олександровича була пов'язана з укріпленням боєздатності Радянської Армії. Саме він, П. О. Ребіндер, винайшов займисту рідину, яку пізніше назвали «коктейлем Молотова», що використовувалась для боротьби з танками супротивника. Він також керував групою вчених, що розробили машинне мастило для бронетехніки, яке не тверднуло і не густіло на морозі.

Якщо адсорбція відбувається з неполярного розчинника на поверхні полярного адсорбенту, то адсорбційний шар молекул ПАР, який утворюється, робить поверхню неполярною – відбувається вирівнювання полярностей контактуючих фаз.



Таким чином, для видалення речовин, що мають поверхневу активність, з полярного розчинника (води) необхідно використовувати неполярний адсорбент, а з неполярного розчинника – полярний адсорбент.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ковальчук Э.П., Решетняк О.В. Фізична хімія: Підручник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 800 с.
2. Рубцов В.І. Фізична хімія: задачі та вправи: навчальний посібник / В.І. Рубцов. – Х.: ХНУ імені В.Н Каразіна, 2012. – 416 с.
3. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.М., Глазкова О.М., Єльцов С.В., Дубина О.М., Панченко В.Г. Колоїдна хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 304 с.
4. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник для студентів ВНЗ. Вінниця, Нова книга, 2007.
5. Голюков Г.А. Посібник з фізичної хімії. - М.: Вищ. шк., 1988. -382 с.
6. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Фізична хімія. - М.: Вищ. шк., 1988.
7. Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник для студ. хім. спец. Харків, Гімназія, 2008.
8. Яцимирський В.К. Фізична хімія: Підручник для студ. вищ. Навч. закл. К.; Ірпінь: ВТФ «Перун». 2007. – 512 с.
9. Кудряшов І.В., Каретніков Г.С. Збірник прикладів і завдань із фізичної хімії. - М.: Вищ. шк., 1991. - 526 с.
10. Кисельова Є.В., Каретнікова Г.С., Кудряшов І.В. Збірник прикладів та завдань з фізичної хімії. - М.: Вищ. шк., 1983. - 456 с.
11. Короткий довідник фізико-хімічних величин/Под ред. Міщенко К.С., Равделя О.О. - Л.: Хімія, 1983. - 231 с.