

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

До друку та в світ
дозволяю на підставі
«Єдиних правил»,
п. 2.6.14

Начальник організаційно-методичного
управління

В. Б. Юскаєв

Конспект лекцій з дисципліни
«Медицина хімія»
для студентів за спеціальністю 221 «Медицина»
денної форми навчання

Усі цитати, цифровий та
фактичний матеріал,
бібліографічні відомості перевірені,
запис одиниць
відповідає стандартам
Укладачі:

І. Г. Воробйова

О. П. Манжос

Відповідальний за випуск

С. Б. Большаніна

Декан фак-ту ТеСЕТ

О. Г. Гусак

Суми
Сумський державний університет
2019

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

Конспект лекцій з дисципліни
«Медична хімія»
для студентів за спеціальністю 221 «Медицина»
денної форми навчання

Суми
Сумський державний університет
2019

Тема 1. Комплексні сполуки

1.1. Комплексоутворення в біологічних системах. Основи хелатотерапії

Комплексні сполуки складають найбільш поширену і неоднорідну групу хімічних речовин. До них належить значна кількість мінералів і природних металоорганічних сполук (хлорофіл, гемоглобін, вітамін В₁₂ тощо), а також багато штучно синтезованих речовин, що набули важливого значення у прикладній хімії, хімічній технології та майже в усіх без винятку галузях господарства.

Комплексними називаються сполуки, у вузлах кристалічних решіток яких містяться складні іони, побудовані за рахунок координації певних частинок навколо центрального атома (іона) та здатні до самостійного існування після переходу речовини у розчинений чи розплавлений стан.

1.2. Координаційна теорія комплексних сполук

Засновник координаційної теорії А. Вернер (1893 р.) припустив, що на відміну від звичайних сполук у комплексних сполуках елементи виявляють, крім головної валентності, ще й додаткову, побічну. Завдяки дії сил саме побічної валентності відбувається процес комплексоутворення. Проте в побудованому комплексі відмінність між головною та побічною валентностями зникає, тому всі зв'язки стають рівноцінними, їх називають **координаційними**.

У сучасному вигляді **координаційна теорія А. Вернера**, що постійно поглиблюється та доповнюється, містить декілька основних положень.

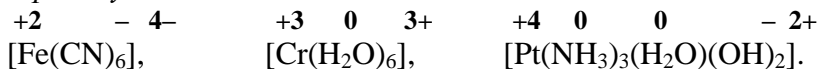
1. У молекулі комплексної сполуки атом (іон), який за рахунок головної та побічної валентностей координує навколо себе певну кількість нейтральних молекул чи протилежно заряджених іонів, називається **центральним атомом**, або **комплексоутворювачем**.

Найчастіше у ролі комплексоутворювача виступають позитивно заряджені іони (рідше – атоми) d- та р-металів, інколи – лужноземельних і навіть лужних металів, а також неметалів (B, Si, P, As).

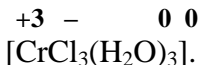
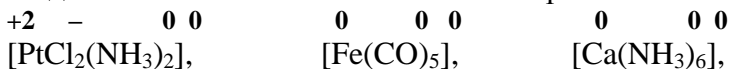
2. Із центральним атомом безпосередньо сполучаються молекули чи іони, що називаються координованими групами, адендами, або **лігандами**.

3. *Комплексоутворювач разом із лігандами складає внутрішню сферу комплексної сполуки або просто **комплекс***, який при написанні координаційної формули береться у квадратні дужки, щоб підкреслити монолітність внутрішньої сфери: $K_3[Fe(CN)_6]$, $Na[BF_4]$.

Заряд внутрішньої сфери визначається алгебраїчною сумою ступеня окиснення комплексоутворювача і сумісних зарядів усіх лігандів:

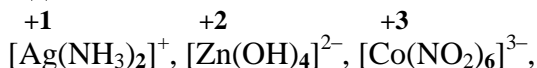


4. Якщо ступінь окиснення комплексоутворювача за абсолютною величиною не дорівнює сумі зарядів усіх лігандів, то комплексна сполука містить **зовнішню сферу**, яку записують поза квадратними дужками: $[Ag(CN)_2]Cl$, $K[Ag(NH_3)_2]$. Однак існують і нейтральні комплекси, позбавлені зовнішньої сфери, їх іноді називають комплексними неелектролітами:



5. Загальна кількість координаційних валентностей, за допомогою яких комплексоутворювач у внутрішній сфері зв'язаний із лігандами, називається **координаційним числом** (к. ч.).

Відомі координаційні числа від 1 до 9 і 12. Найпоширенішими є комплексні сполуки з координаційними валентностями 2, 4 та 6. Досить часто к. ч. буває вдвічі більшим, ніж ступінь окиснення комплексоутворювача, наприклад:



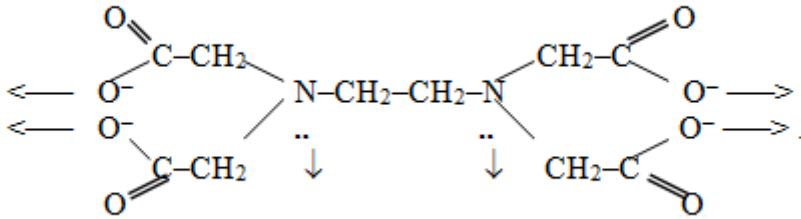
однак ця залежність не є суровою.

6. Різні ліганди можуть займати біля центрального атома різну кількість координаційних місць.

*Кількість місць, що займає навколо комплексоутворювача окрема координована група, називається **координаційною ємністю ліганду**.*

За координаційною ємністю розрізняють такі ліганди:

- *монодентантні*, які займають одне координаційне місце, наприклад, аніони Cl^- , CN^- , Br^- , F^- , I^- чи нейтральні молекули H_2O , NH_3 , CO ;
- *бідентантні*, які займають по два координаційних місця. До них належать деякі органічні сполуки: гідразин $\text{NH}_2\text{--NH}_2$, амінооцтова кислота $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$, етилендіамін $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2$, а також іони SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ та інші. Однак необхідно пам'ятати, що ці іони іноді можуть сполучатися з комплексоутворювачем лише одним координаційним зв'язком, як було показано на прикладі сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\text{Cl}$;
- *полідентантні*, яким притаманна велика координаційна ємність (3–6). Одним із найважливіших полідентантних лігандів є аніон етилендіамінтетраоцтової кислоти (скорочено позначається ЕДТА), який має координаційну ємність 6:



У структурній формулі ЕДТА стрілками показані атоми, за рахунок яких утворюється шість зв'язків із комплексоутворювачем.

1.3. Класифікація комплексних сполук

Існує декілька класифікацій комплексних сполук. Залежно від ознаки, яку беруть до уваги, одну і ту саму комплексну сполуку можна віднести одночасно до різних видів.

1. За знаком заряду розрізняють такі комплексні сполуки:

- *катіонні*, що містять позитивно заряджену внутрішню сферу, наприклад: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;
- *аніонні* з негативно зарядженою внутрішньою сферою, наприклад: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$;
- *нейтральні*, що позбавлені зовнішньої сфери: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$.

2. Залежно від природи лігандів розрізняють:

- *аквакомплекси*, що містять у внутрішній сфері молекули води, наприклад: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$;
- *аміакати*, в яких лігандами є молекули аміаку: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$;
- *карбоніли*, що мають за ліганди молекули оксиду вуглецю (II): $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;
- *гідроксокомплекси*: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$;
- *ацидокомплекси*, в яких лігандами є аніони різних кислот, зокрема, оксалатні ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), галогенідні (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), ціанідні (CN^-), сульфатні (SO_4^{2-}), тіосульфатні ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), нітратні (NO_3^-), нітричні (NO_2^-) тощо;

- *змішані комплекси*, у внутрішній сфері яких містяться ліганди різної природи: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

1.4. Номенклатура комплексних сполук

Згідно з Міжнародною номенклатурою IUPAC назви комплексних сполук утворюються відповідно до певних правил.

1. Порядок переліку іонів. У назві *аніонної* комплексної сполуки після переліку лігандів зазначається корінь латинської назви комплексоутворювача з додаванням закінчення **-ат** та його ступеня окиснення (римською цифрою у дужках), а потім окремо – українська назва катіона у родовому відмінку. Наприклад:

$\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ – гексагідроксоплюмбат (II) калію,

$\text{Na}_2[\text{HgI}_4]$ – тетраїодомеркурат (II) натрію,

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексаціаноферат (III) калію.

При називанні *катіонної* комплексної сполуки спочатку наводять назву аніона у називному відмінку, далі окремим словом перелічують ліганди, додаючи українську назву комплексоутворювача у родовому відмінку та його ступінь окиснення:

$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ – нітрат тетраквасвинцю (II),

$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – хлорид тетраамінртуті (II),

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат гексаквазаліза (III).

У назві *нейтрального* комплексу, яка записується одним словом, після переліку лігандів подають українську назву комплексоутворювача у називному відмінку та його ступінь окиснення:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – трихлоротриамінкобальт;

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбонілзалізо;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородіамінплатина.

2. Перелік лігандів та їх назви. Ліганди у комплексі перелічують без розділення їх дефісом один від одного у такій послідовності: аніонні, нейтральні, катіонні.

При називанні *аніонних лігандів* дотримуються такого порядку: гідридо H^- , оксо O^{2-} , гідроксо, потім згідно з алфавітом (не враховуючи множувальних префіксів «ди», «три», «тетра»

тощо) – прості ліганди з додаванням закінчення «о» (бромо Br⁻, йодо I⁻, хлоро Cl⁻), поліатомні аніони (нітрато NO₃⁻, нітрито NO₂⁻, оксалато C₂O₄²⁻, сульфато SO₄²⁻, тиосульфато S₂O₃²⁻, фосфато PO₄³⁻, ціано CN⁻), органічні аніони (аміноацетато NH₂CH₂COO⁻, етилендіамінтетраацетато ЕДТА, етиледіамін Еп).

Нейтральні ліганди називають так: аква H₂O, амін NH₃, карбоніл СО, нітро NO₂. У прикладах, що наводяться нижче, аніонні ліганди виділені жирним шрифтом, а нейтральні – курсивом:

K₂[Pt(NO₂)₂Cl₄] – динітритотетрахлороплатинат(IV) калію;

Co(NH₃)₄Br(H₂O)](NO₃)₂ – нітрат **бромоакватетраамін**–
кобальту(III);

[Nd(H₂O)₉](BrO₃)₃ – бромат **нонакванеодиму**(III).

3. Префікси для позначення кількості лігандів. Для лігандів з простою назвою використовують префікси, що походять від грецьких числівників: ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- тощо. Наприклад:

K₄[SnF₈] – **окта**фторостанат (IV) калію;

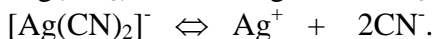
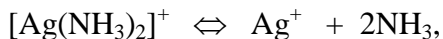
[Al(H₂O)₅(OH)]SO₄ – сульфат гідроксо**пента**акваалюмінію.

1.5. Стійкість комплексних сполук

У розведених водних розчинах більшість комплексних сполук піддається *первинній дисоціації* на внутрішню та зовнішню сфери. При цьому комплексний іон, що утворюється, поводить себе як єдине ціле:



Поряд із цим процесом незначною мірою проходить *вторинна дисоціація* – розкладання внутрішньої сфери комплексу на складові частинки:



Оскільки комплексний іон виявляє себе як дуже слабкий електроліт, вторинна дисоціація підлягає закону діючих мас. Тому можна записати вираз константи рівноваги, яка у даному випадку називається **константою нестійкості** комплексного іона:

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[\text{Ag}^+].[\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6 \cdot 10^{-8},$$

$$K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{[\text{Ag}^+].[\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = 10^{-22}.$$

Константа нестійкості є мірою міцності внутрішньої сфери: чим меншу величину має $K_{\text{нест}}$, тим міцніший комплекс. Отже, з двох вищенаведених прикладів більшу стійкість виявляє другий комплекс, оскільки йому відповідає менше значення константи нестійкості.

Іноді замість константи нестійкості використовують обернену їй величину – константу стійкості:

$$K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7,$$

$$K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{22}.$$

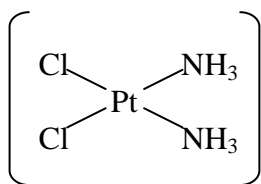
Більшому значенню константи стійкості відповідає більша концентрація комплексоутворювача у розчині під час стану рівноваги.

1.6. Ізометрія комплексних сполук

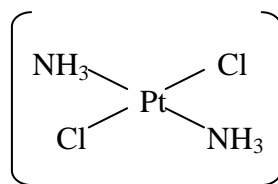
У хімії комплексних сполук поширене явище ізомерії, при якому речовини одного складу мають різну молекулярну будову і різні властивості. Розрізняють декілька видів ізомерії.

1. Просторова, або геометрична ізомерія, що спостерігається лише у тому випадку, коли комплексний іон містить неоднорідні ліганди, що можуть займати різні положення навколо комплексоутворювача. У цис-ізомерах однакові ліганди розміщуються один біля одного, а в транс-ізомерах – один напроти одного.

Наприклад, існує два просторових ізомери $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ з різними властивостями:

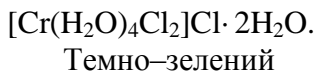
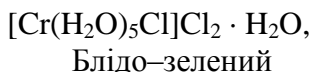
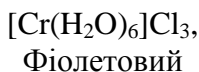


Цис-ізомер
(оранжеві кристали)

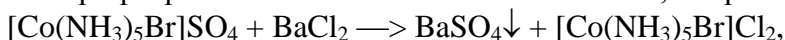


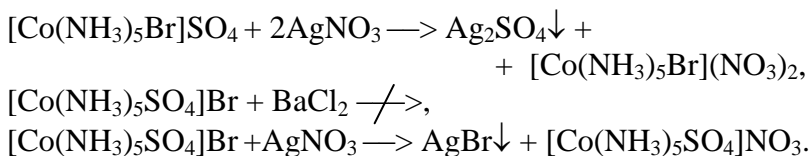
Транс-ізомер
(жовті кристали,
менш розчинні у воді)

2. Сольватна ізомерія, яка виявляється у неоднаковому розподілі молекул розчинника між внутрішньою і зовнішньою сферами комплексної сполуки. Якщо розчинником є вода, сольватну ізомерію називають **гідратною**. Наприклад, комплексна сполука загального складу $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ має такі ізомери:

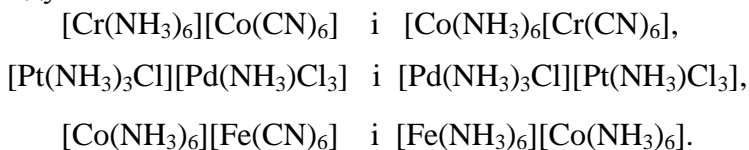


3. Іонізаційна ізомерія, що зумовлюється різним розподілом аніонів між внутрішньою та зовнішньою сферами. Так, комплексна сполука загального складу $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ має два іонізаційних ізомери: червоно-фіолетовий $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ і червоний $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$. Для обох сполук координаційні ємності лігандів Br^- і SO_4^{2-} однакові і дорівнюють 1. Обидва ізомери розрізняються за своїми властивостями, наприклад:





4. Координаційна ізомерія, яка виявляється лише в багатоядерних комплексах, коли різні комплексо-утворювачі можуть обмінюватися своїми лігандами без зміни загального складу:



1.7. Хімічний зв'язок у комплексних сполуках

Щодо природи хімічного зв'язку в комплексних сполуках існує декілька сучасних теорій, які не містять протилежних тверджень, однак доповнюють одна одну, трактуючи одні й ті самі питання з різних точок зору. Всі вони зазвичай приводять до ідентичних результатів.

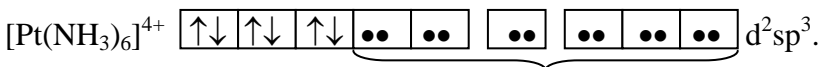
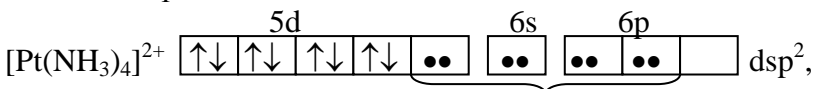
Метод валентних зв'язків, запропонований Полінгом і Слейтером (1934 р.), у застосуванні до комплексних сполук базується на декількох основних положеннях.

1. Між комплексоутворювачем і лігандом у комплексі виникає донорно-акцепторний зв'язок, на утворення якого ліганди (донори) надають свої неподілені електронні пари, а комплексоутворювач (акцептор) – вакантні орбіталі. Міцність зв'язків залежить від величини області перекривання орбіталей: чим вона більша, тим стійкіший комплекс. Наприклад, при утворенні донорно-акцепторного зв'язку в катіоні NH_4^+ sp^3 -гібридизований атом азоту ($1s^2 2s^2 2p^3$), який витрачає три одноелектронні орбіталі на сполучення з трьома атомами водню за обмінним механізмом, надає свою двоелектронну орбіталь (неподілену електронну пару), а іон H^+ – вакантну орбіталь. Подібно побудований і комплекс $[\text{BF}_4]^-$, в якому донором

електронної пари є аніон F^- , а акцептором – атом бору з молекули BF (за рахунок вільної орбіталі на зовнішньому шарі).

2. Атомні орбіталі, що беруть участь в утворенні зв'язків, піддаються гібридизації, тип якої зумовлюється кількістю, природою та електронною структурою лігандів і яка, в свою чергу, зумовлює геометричну будову комплексу.

Якщо в утворенні донорно-акцепторного зв'язку беруть участь sp -гібридні орбіталі, то комплекс має лінійну будову, якщо sp^3 -гібридні – тетраедричну, якщо dsp^2 - квадратну, якщо dsp^3 – тригональну біпіраміду, якщо d^2sp^3 – октаедричну. Наприклад, катіони Pt^{2+} і Pt^{4+} у комплексах $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ оточені різною кількістю лігандів і зазнають різної гібридизації, тому і мають різну будову: квадратну за рахунок dsp^2 -гібридизації в $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ і октаедричну за рахунок d^2sp^3 -гібридизації в $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$. На схемі електронні пари комплексоутворювачів показані стрілками, а електронні пари лігандів – крапками:



Тема 2. Кислотно-основні рівноваги в біологічних розчинах

2.1. Загальні уявлення про дисперсні системи

Дисперсною називається система, в якій дуже подрібнені частинки однієї речовини рівномірно розподілені в об'ємі іншої.

При цьому розрізняють два поняття: дисперсна фаза і дисперсійне середовище.

Дисперсна фаза – це диспергована речовина, тобто та частина дисперсної системи, яка рівномірно розподілена в об'ємі іншої речовини.

Дисперсійним називається середовище, в якому рівномірно розподілені частинки дисперсної фази.

Залежно від розмірів частинок дисперсної фази дисперсні системи умовно поділяються на три групи.

1. Грубодисперсні, або мікрогетерогенні дисперсні системи, в яких розмір частинок перебільшує 1 мкм (10^{-6} м).

Ця група дисперсних систем характеризується такими ознаками: частинки дисперсної фази осідають (або спливають) у полі гравітаційних сил, не проходять крізь паперові фільтри; їх можна роздивитися через звичайний мікроскоп. До них належать суспензії, емульсії, пил, піна тощо.

Суспензія – це дисперсна система, в якій дисперсною фазою є тверда речовина, а дисперсійним середовищем – рідина.

Прикладом суспензії може бути система, що утворюється при збовтуванні глини чи крейди у воді.

Емульсія – це дисперсна система, в якій рідка дисперсна фаза рівномірно розподілена в об'ємі рідкого дисперсійного середовища, тобто емульсія складається з двох взаємно нерозчинних рідин.

До емульсій належить, наприклад, молоко, в якому дисперсною фазою є краплини жиру. При відстоюванні суспензії та емульсії розділяються (розшаровуються) на складові частини: дисперсну фазу і дисперсійне середовище. Так, якщо збовтати бензол із водою, то утворюється емульсія, яка через деякий час розділяється на два шари: верхній бензолний і нижній водний.

2. Проміжні, або середньодисперсні системи з розміром частинок $10^{-6} - 10^{-7}$ м. До них належать тонкі зависи, дими, поруваті тверді тіла.

3. Тонкодисперсні (ультрамікрогетерогенні) системи, або **колоїдні розчини**, в яких частинки розміром 1–100 нм ($10^{-9} - 10^{-7}$ м) складаються з $10^3 - 10^9$ атомів, і між ними та

розчинником виникає поверхня поділу. Для більшості колоїдних розчинів притаманні такі ознаки:

- невелика швидкість дифузії та відсутність здатності проходити через напівпроникні мембрани;
- частинки дисперсної фази (колоїдні частинки) можна роздивитися лише за допомогою ультрамікроскопа чи електронного мікроскопа;
- розсіювання променів світла колоїдними частинками, внаслідок цього в ультрамікроскопі вони мають вигляд світних цяток, що перебувають у безперервному хаотичному русі.

Як приклади колоїдних частинок можна навести крохмаль, білки, полімери, каучук, мила, гідроксиди алюмінію та заліза.

2.2. Розчини. Основні поняття

Якщо дисперсна фаза подрібнена до розмірів молекул та іонів (менше 10^{-9} м), між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища зникає поверхня поділу, а система стає гомогенною, – утворюється **істинний розчин**, або просто розчин. Відсутність поверхні поділу зумовлює прозорість і високу стійкість розчинів, тому вони самочинно не розділяються на складові частини впродовж тривалого часу.

Розчин – це гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, яка містить декілька компонентів: розчинник, розчинена речовина (одна чи декілька) та продукти їх взаємодії.

Залежно від агрегатного стану розчини поділяються на три групи, кожна з яких має свої особливості.

1. Газоподібні розчини – це суміш газів, що не взаємодіють між собою, наприклад, повітря (суміш N_2 , O_2 , CO_2 та ін.), природний газ.

2. Тверді розчини, які можуть утворюватися солями, металами чи оксидами.

Наприклад, тверді розчини можуть утворюватися при кристалізації рідких солей KCl і KBr, металів Au і Ag або внаслідок сумісної кристалізації парів Au і Pt, Si і Ge, K₂SO₄ і K₂SeO₄.

3. Рідкі розчини – це однофазові гомогенні системи, що утворюються при розчиненні газоподібних, рідких або твердих речовин у рідкому розчиннику, роль яких можуть відігравати неорганічні речовини (найчастіше – це вода, рідкий амоніак, безводна сірчана кислота) чи органічні сполуки (метанол, спирт, ацетон, бензол, тетрахлорметан тощо).

Утворення розчинів. Розчинення слід вважати складною сукупністю фізико-хімічних явищ, серед яких виділяють три основні процеси.

1. Руйнування структури речовини, що розчиняється. На руйнування хімічних і міжмолекулярних зв'язків необхідно витратити певну енергію, тому цей етап протікає з поглинанням теплоти і зростанням ентальпії: $\Delta H_{\text{руйн}} > 0$.

2. Хімічна взаємодія розчинника з частинками речовини – **сольватація** (або **гідратація**, якщо розчинником є вода). При цьому утворюються сольвати (або **гідрати**) – нестійкі хімічні сполуки частинок речовини з молекулами розчинника (або води). Отже, виникають нові зв'язки, тому енергія вивільняється і теплота виділяється. Ентальпія системи при цьому зменшується: $\Delta H_{\text{сольв}} < 0$.

3. Самочинний процес рівномірного розподілення сольватів (гідратів) у розчиннику, що пов'язаний із дифузією і вимагає витрати енергії. Ентальпія системи при цьому зростає: $\Delta H_{\text{диф}} > 0$.

Сумарний тепловий ефект розчинення

$$\Delta H = \Delta H_{\text{руйн}} + \Delta H_{\text{сольв}} + \Delta H_{\text{диф}}$$

може бути додатним (ендотермічне розчинення) чи від'ємним (екзотермічне розчинення). Якщо у воді розчиняються гази чи рідини, то енергія $\Delta H_{\text{руйн}}$ для розриву зв'язків невелика і розчинення супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H < 0$). При розчиненні кристалічних речовин руйнування решітки потребує значної витрати енергії. Тому розчинення твердих речовин у воді частіше протікає з поглинанням теплоти ($\Delta H > 0$) і належить до ендотермічних процесів.

2.3. Концентрація розчинів

Важливою кількісною характеристикою розчинів вважається їх концентрація.

Концентрація розчинів – це величина, що характеризує кількість розчиненої речовини, що міститься у певній кількості розчину або припадає на певну кількість розчинника.

Для точного вираження концентрації розчину застосовують декілька способів.

1. Масова частка ω – це величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини ($m_{\text{реч}}$) до маси усього розчину ($m_{\text{розч}}$) і вимірюється у частках одиниці

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}}. \quad (1)$$

Однак іноді масову частку виражають у відсотках – у цьому випадку її можуть називати відсотковою концентрацією, або масовою часткою у відсотках, і позначати літерою C :

$$C = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} \cdot 100 \%. \quad (2)$$

Із рівняння (2) випливає, що відсоткова концентрація показує, скільки грамів розчиненої речовини $m_{\text{реч}}$ міститься у 100 г розчину.

2. Молярна концентрація, або молярність C_M – це величина, що дорівнює відношенню кількості розчиненої речовини ($v_{\text{реч}}$) до об'єму розчину ($V_{\text{розч}}$), виміряному в літрах:

$$C_M = \frac{v_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}} = \frac{m_{\text{реч}}}{M_{\text{реч}} \cdot V_{\text{розч}}}. \quad (3)$$

Молярність розчину виражається у моль/л, але замість цієї розмірності дозволено позначати її буквою M , наприклад, записи 2моль/л H_2SO_4 і 2M H_2SO_4 є рівноцінними. Вони вказують на розчин сірчаної кислоти, в одному літрі якого міститься 2моль H_2SO_4 . Розчини, в 1л яких міститься 0,1моль і 0,01моль розчиненої речовини називаються відповідно *децимолярними* і *сантимолярними*.

3. Нормальна (еквівалентна) концентрація, або нормальність C_N – це величина, що визначається відношенням кількості еквівалентів ($n_{\text{екв}}$) розчиненої речовини до об'єму розчину ($V_{\text{розч}}$), виміряному в літрах:

$$C_N = \frac{n_{\text{екв}}}{V_{\text{розч}}}. \quad (4)$$

Нормальна концентрація виражається у моль-екв/л. За аналогією до молярної концентрації нормальність позначають буквою N , наприклад, запис 0,25N тотожний запису 0,25моль-екв/л. Розчини називають *деци-* і *сантинормальними*, якщо вони містять відповідно 0,1моль і 0,01моль еквівалентів розчиненої речовини в одному літрі.

Значення нормальності та молярності збігаються для одноосновних кислот (HNO_3 , HCl , CH_3COOH), однокислотних основ (KOH , NaOH , NH_4OH) та солей, утворених цими основами і кислотами. Якщо кислота, наприклад, триосновна, то її нормальність у три рази більша за молярність.

За допомогою нормальної концентрації можна виразити частинний випадок **закону еквівалентів** щодо реакцій у розчинах:

взаємодія між розчинами відбувається в об'ємних співвідношеннях, обернено пропорційних їх нормальностям

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}, \quad \text{або } N_1 V_1 = N_2 V_2. \quad (5)$$

Із цього випливає:

$$N_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2} \quad \text{і} \quad V_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{N_2}. \quad (6)$$

4. Моляльна концентрація, або моляльність C_m – це величина, яка визначається відношенням кількості розчиненої речовини до маси розчинника, виміряного у кілограмах:

$$C_m = \frac{\nu \cdot 1000}{m_{\text{розч-ка}}}. \quad (7)$$

Отже, моляльність показує число молів розчиненої речовини, що припадає на 1кг (1 000г) розчинника, тому вона виражається у моль/кг. Зазвичай, у більшості стехіометричних розрахунків кількість речовини (ν) звичайно вимірюють у г/моль, а масу розчинника ($m_{\text{розч-ка}}$) – у грамах, тому для приведення моляльної концентрації до відповідної розмірності у числівнику рівняння (7) необхідно ставити число 1 000. Якщо ж маса розчинника буде виміряною у кг, тоді домножувати числівник на 1 000 не потрібно.

5. Мольна частка – це величина, що визначається відношенням кількості розчиненої речовини ν_1 до загальної кількості всіх речовин у розчині (тобто суми числа молів розчиненої речовини ν_1 і числа молів розчинника ν_2). Раніше мольна частка позначалася великою літерою N , але в останній час уведене нове позначення – грецькою буквою капа χ , тому необхідно брати до уваги обидва варіанти

$$\chi = N_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}. \quad (8)$$

$$V_1 + V_2$$

6. Титр Т (г/мл) – це величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини до об'єму розчину:

$$T = \frac{m_{\text{реч}} \cdot 1\,000}{V_{\text{розч}} \text{ (л)}}. \quad (9)$$

Інакше кажучи, титр показує, скільки грамів розчиненої речовини міститься в 1мл розчину, тому вимірюється в г/мл. Щодо формули (9) знову необхідно зробити деякі пояснення. Число 1 000 у числівнику ставиться у тому разі, коли об'єм розчину виміряний у літрах. Якщо об'єм виражається у мл, то числівник на 1 000 домножувати не потрібно.

2.4. Розчинність

*Здатність речовини рівномірно розподілятися по всьому об'єму розчинника називається **розчинністю**.*

За розчинністю у воді усі речовини поділяють на три групи.

1. *Добре розчинні речовини*, наприклад, цукор, хлорид натрію, гідроксид натрію (тверді); етиловий спирт, ацетон (рідкі); хлороводень, аміак (гази).

2. *Малорозчинні*: сульфат кальцію, свинець (тверді речовини); діетиловий ефір, бензол (рідини); кисень, азот, метан (гази).

3. *Нерозчинні*: скло, срібло, золото (тверді речовини); гас, рослинні масла (рідини); гелій, неон, аргон (гази).

Кількісною характеристикою розчинності можуть бути дві величини: *коефіцієнт розчинності γ* , яким найчастіше користуються в інженерних розрахунках, і *розчинність s* , до

якої звичайно звертаються при обчисленні задач аналітичної хімії.

Коефіцієнт розчинності γ показує, скільки грамів речовини може максимально розчинитися у 100 г розчинника за даної температури. Наприклад, величина $\gamma^{18}_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 51,7$ означає, що при 18°C у 100 г води може максимально розчинитися 51,7 г солі $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

*Розчин, у якому за даної температури речовина більше не розчиняється і встановлюється динамічна рівновага між розчиненою речовиною у розчині та її осадом, називається **насиченим**, а молярна концентрація насиченого розчину – **розчинністю s**:*

$$s = C_{\text{M(насич)}}$$

Розчинність s виражається у моль/л, її використовують для розрахунків поряд із коефіцієнтом розчинності γ .

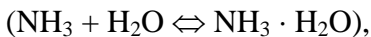
*Розчин, що містить менше розчиненої речовини, ніж необхідно для його насичення, називається **ненасиченим**.*

На розчинність речовин впливають як зовнішні умови, так і співвідношення між хімічною природою речовини і розчинника. Тут діє відома закономірність, на яку звертав увагу ще Д. І. Менделєєв: подібне розчиняється в подібному. Це означає, що речовини з неполярним ковалентним зв'язком краще розчиняються в неполярних розчинниках і, навпаки, речовини з полярним або іонним зв'язком краще розчиняються в неполярних розчинниках. Так, кисень, у молекулах якого здійснюється неполярний ковалентний зв'язок, добре розчиняється у неполярному бензолі і погано у полярному розчиннику – воді.

2.4.1. Розчинність газів

Для газів характерна залежність розчинності від тиску і температури. Крім того, необхідно враховувати хімічну природу газу і можливість його взаємодії з розчинником. Так, за

однакових зовнішніх умов розчинності N_2 і NH_3 у воді неоднакові, оскільки аміак утворює гідрат



у той час як молекулярний азот із водою не реагує.

Розчинність газів виражається кількістю літрів (а інколи кількістю грамів) розчиненого газу в 1л розчинника. Наприклад, за кімнатної температури в 1л H_2O розчиняється близько 700 л NH_3 і лише 0,02л N_2 .

Залежність розчинності газів від тиску виражається **законом Генрі:**

*розчинність газів у рідині за умов сталої темпера-
тури прямопропорційна його парціальному тиску*

$$m = k \cdot p, \quad (10)$$

де m – маса газу, що розчиняється в 1 л розчинника; p – тиск газу (або парціальний тиск, коли має місце суміш газів); k – коефіцієнт, що характеризує природу розчину.

А за сталого тиску розчинність газів зменшується з підвищенням температури. Тому кип'ятіння розчину дає змогу практично повністю позбутися розчинених у воді газів.

2.4.2. Розчинність рідин

При розмішуванні двох рідин може спостерігатися декілька випадків.

1. Рідини розчиняються одна в одній у будь-яких масових чи об'ємних співвідношеннях. Прикладом таких бінарних систем можуть бути системи: вода-етанол, вода-гліцерин, бензол-гексан, ацетон-етанол та ін.

2. Рідини здатні до обмеженої взаємної розчинності за певної температури. При нагріванні взаємна розчинність рідин збільшується і за деякої температури настає необмежена взаємна розчинність компонентів системи.

*Температура, за якої обмежена розчин-
ність компонентів, переходить у необмежену,
називається **критичною температурою***

розчинення.

3. Рідини практично не розчиняються одна в одній. До таких систем належать системи: вода-бензол, вода-ртуть, вода-циклогексан та ін. Для цього випадку спостерігається цікаве явище: одночасна розчинність третього компонента в двох рідинах, які перебувають у контакті, але не змішуються між собою. Це явище підкоряється **закону розподілення Нернста-Шилова:**

за сталої температури незалежно від кількості внесеної речовини відношення рівноважних концентрацій цієї речовини між двома рідинами, що не змішуються, є сталою величиною:

$$K_{\text{розп}} = \frac{C_A}{C_B}, \quad (11)$$

де $K_{\text{розп}}$ – коефіцієнт розподілення; C_A і C_B – молярні концентрації третього компонента у рідинах (фазах) А і В.

Наприклад, коефіцієнт розподілення I_2 між C_2H_5OH і CS_2 за $18^\circ C$ дорівнює 2,8, між CCl_2 і H_2O – 85, а між CS_2 і H_2O – 413. Коефіцієнт розподілення показує, у скільки разів розчинність третього компонента більша у фазі А, ніж у фазі В.

Закон розподілення покладений в основу концентрування та очищення рідин методом екстракції, який використовується для розділення продуктів радіоактивного розпаду елементів АЕС, добування металів із руд, виділення органічних сполук із рослинної сировини, очищення лікарських препаратів, а також у розподільній хроматографії.

2.4.3. Розчинність твердих речовин

Розчинність різних твердих речовин в одному і тому самому розчиннику може змінюватися у широких межах. При підвищенні температури здебільшого розчинність твердих тіл зростає, проте для деяких сполук вона може зменшуватися.

Дані щодо розчинності індивідуальних солей за різних температур наведені у спеціальних довідниках. Залежність розчинності твердих речовин від температури покладено в основу методу очищення сполук перекристалізацією.

2.5. Загальні властивості розчинів

Загальними, або колігативними є такі властивості розчинів, які залежать лише від їх концентрації і не залежать від природи розчинених речовин.

Колігативні властивості можуть повною мірою виявлятися лише в ідеальних розчинах.

Ідеальним називається розчин, в якому не відбувається хімічної реакції між компонентами, а сили міжмолекулярної взаємодії між усіма молекулами однакові.

Утворення ідеальних розчинів не супроводжується тепловим ефектом ($\Delta H = 0$) і кожний компонент поводить себе незалежно від інших компонентів. До ідеальних розчинів за своїми властивостями наближаються лише дуже розведені розчини неелектролітів.

До колігативних властивостей належать зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчинів, а також осмотичний тиск.

2.5.1. Закони Рауля

Молекули розчиненої нелеткої речовини перешкоджають випаровуванню з розчину молекул розчинника. Тому за умов сталої температури тиск насиченої пари розчинника над розчином менший, ніж над чистим розчинником. Отже, крива тиску насиченої пари розчинника над розчином розміщена нижче, ніж крива тиску пари над чистим розчинником (рис. 1).

Зниження тиску пари над розчином тим помітніше, чим вища концентрація розчину.

Залежність зниження тиску пари від концентрації розчинів виражається **першим законом Рауля**:

зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином пропорційне мольній частці нелеткої розчиненої речовини

$$P_A^0 - P_A = \Delta P_A = P_A^0 \chi_B, \quad (12)$$

де P_A^0 і P_A – тиск насиченої пари розчинника відповідно над чистим розчинником і над розчином; ΔP_A – зниження (або депресія) тиску пари; χ_B – мольна частка розчиненої речовини; $\chi_B = \nu_B / (\nu_A + \nu_B)$. Враховуючи це, рівняння (12) можна переписати у вигляді

$$P_A^0 - P_A = P_A^0 \frac{\nu_B}{\nu_A + \nu_B}, \text{ або } \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{\nu_B}{\nu_A + \nu_B}, \quad (13)$$

Із цих рівнянь випливає, що зниження насиченої пари розчинника над розчином не залежить від природи розчиненої речовини, а зумовлюється лише її концентрацією.

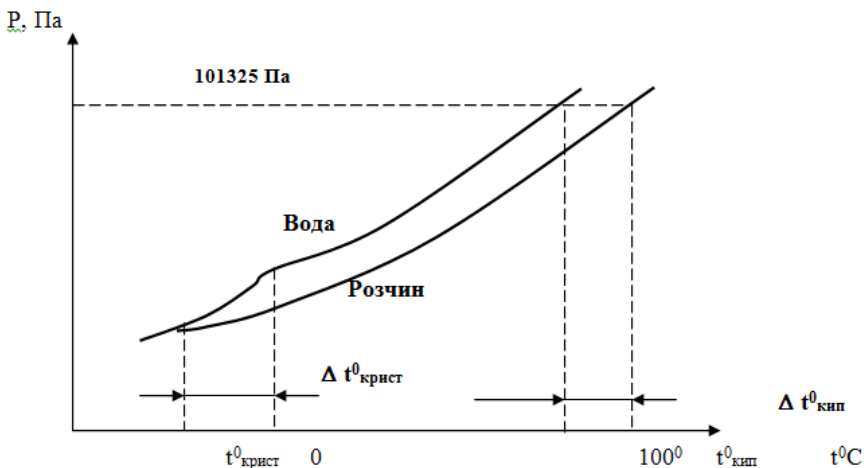


Рисунок 2.1 – Криві тиску пари чистої води і розчину

Тиск насиченої пари розчинника над розчином впливає на температури кипіння і замерзання (кристалізації) розчинів. Тому зменшення цього тиску спричиняє підвищення температури кипіння або зниження температури кристалізації розчину порівняно з відповідними температурами для чистого розчинника.

Підвищення температури кипіння розчину зумовлюється тим, що тиск насиченої пари розчинника над розчином стає рівним атмосферному тиску (це є умовою кипіння рідин) за температури, вищої, ніж температура кипіння чистого розчинника. А зниження температури замерзання (кристалізації) зумовлюється нижчим тиском насиченої пари розчинника над розчином, ніж над чистим розчинником.

Ця залежність встановлюється **другим законом Рауля:**

підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину прямо пропорційне молярній концентрації розчиненої речовини

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \cdot C_m, \quad (16)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_K \cdot C_m, \quad (17)$$

де C_m – молярна концентрація, що показує кількість розчиненої речовини у 1кг розчинника; K_E і K_K – відповідно ебуліоскопічна і криоскопічна константи, які визначаються природою розчинника і не залежать від складу та концентрації розчиненої речовини. Фізичний зміст цих сталих впливає з рівнянь (16) і (17) при розгляданні випадку, коли $C_m = 1$ моль/1кг. Тоді K_E і K_K чисельно дорівнюють відповідно підвищенню температури кипіння і зниженню температури замерзання одномолярних розчинів порівняно з температурою кипіння і температурою замерзання чистого розчинника. K_E і K_K вимірюють у градусах, їх значення для різних розчинників наводяться у довідниках.

У рівняння (16) і (17) можна підставити вираз молярної концентрації:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_E \frac{m \cdot 1\,000}{M \cdot m_{\text{розч-ка}}}, \quad \Delta T_{\text{ам}} = K_K \frac{m \cdot 1\,000}{M \cdot m_{\text{розч-ка}}}. \quad (18)$$

Користуючись рівняннями (18), визначають молярну масу розчиненої речовини за даними щодо підвищення температури кипіння чи зниження температури замерзання:

$$M = \frac{K_E \cdot m \cdot 1\,000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_{\text{розч-ка}}}; \quad M = \frac{K_K \cdot m \cdot 1\,000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_{\text{розч-ка}}}. \quad (19)$$

Визначення молярних мас речовин за підвищенням температури кипіння або зниженням температури замерзання розчинів називається відповідно **ебуліоскопією і криоскопією**.

Ці методи використовуються для встановлення складу сполук, визначення ступеня дисоціації електролітів, вивчення процесів полімеризації у розчинах. Здатність розчинів замерзати за більш низької температури, ніж чистий розчинник, застосовується для приготування різних охолоджувальних сумішей і розчинів із низькою температурою замерзання (антифризів – для циліндрів двигунів при їх експлуатації у зимовий період). Наприклад, 66,7 % водний розчин етиленгліколю замерзає лише за температури – 75 °С.

2.5.2. Закон осмотичного тиску

Самочинний перехід розчинника через напівпроникну мембрану, що розділяє розчин і розчинник або два розчини різної концентрації, називається осмосом.

Осмос зумовлений дифузією молекул розчинника через напівпроникну мембрану (перегородку), яка пропускає лише

молекули розчинника і затримує молекули розчиненої речовини. Молекули розчинника дифундують із розчинника у розчин (чи з менш концентрованою розчином у більш концентрований), тому концентрований розчин розбавляється, при цьому збільшується і висота його стовпа у трубці (рис. 2).

Кількісно осмос характеризується **осмотичним тиском**, що дорівнює силі, яка припадає на одиницю площини поверхні і примушує молекули розчинника проходити через напівпроникну мембрану. Тобто осмотичний тиск дорівнює тиску сповна розчину в осмометрі висотою h (рис. 2.2) .

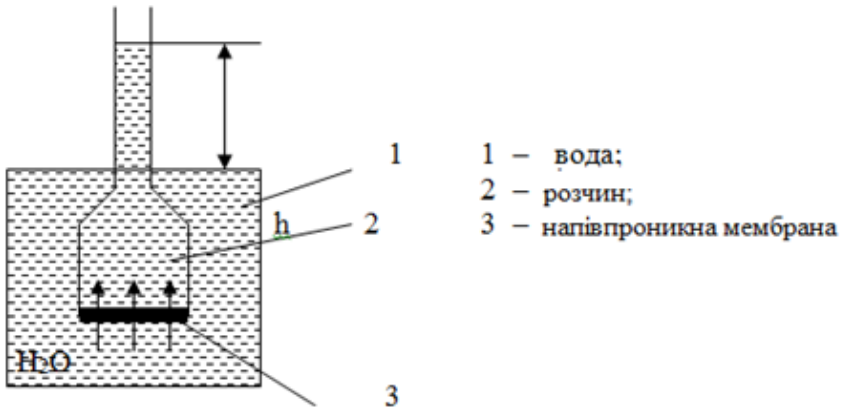


Рисунок 2.2 – Схема приладу для визначення осмотичного тиску

Осмос – процес динамічний, оскільки проникнення молекул розчинника через мембрану відбувається в обох напрямках. Динамічна рівновага встановлюється лише тоді, коли осмотичний тиск π зрівноважується зовнішнім тиском p ; при цьому осмос припиняється.

Закон осмотичного тиску сформулював Вант-Гофф: *осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила б розчинена речовина, якби вона при тій самій температурі перебувала б у газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.*

Вант-Гофф припустив, що для осмотичного тиску можна застосувати рівняння стану ідеального газу

$$\pi V = \nu RT, \quad \text{або} \quad \pi = \frac{\nu RT}{V}$$

звідки

$$\pi = C_M RT, \quad (20)$$

де π – осмотичний тиск ($[\text{Па}] = [\text{Дж}]/[\text{м}^3]$); C_M – молярна концентрація розчину ($C_M = \nu/V = m/M \cdot V$). За відомим значенням осмотичного тиску легко обчислити молярну масу речовини

$$M = \frac{m RT}{\pi V}. \quad (21)$$

Осмо́с відіграє важливу роль у біологічних процесах, забезпечуючи надходження води у клітини й інші структури. Розчини з однаковим осмотичним тиском називають **ізотонічними**. Якщо осмотичний тиск вищий, ніж внутрішньоклітинний, то він називається **гіпертонічним**, а якщо нижчий – **гіпотонічним**. Наприклад, середній осмотичний тиск крові при 36⁰С дорівнює 780 кПа.

Тема 3. Кислотно-основні рівноваги в біологічних розчинах

3.1. Електроліти і неелектроліти

За електропровідністю:

*Речовини, які не проводять електричний струм ні у розплавленому, ні у розчиненому стані, називаються **неелектролітами**.*

До неелектролітів належать речовини з ковалентними неполярними чи малополярними зв'язками: цукор, спирт, ефір, більшість органічних сполук. Для розчинів неелектролітів характерні колігативні властивості, які лінійно залежать від концентрації розчиненої речовини і не залежать від її хімічної природи.

Електролітом називається система, що містить у розплавленому чи у розведеному стані позитивно і негативно заряджені іони, які існують незалежно від зовнішніх електричних і магнітних полів.

Важливою ознакою електролітів є відхилення їх розчинів від законів Рауля і Вант-Гоффа. Для оцінки цього відхилення було введено поправковий **ізотонічний коефіцієнт i** , який за умов однакової концентрації показує, у скільки разів кількісні характеристики колігативних властивостей розчинів більші за відповідні теоретично обчислені величини

$$i = \frac{\Delta P_{\text{експ}}}{\Delta P_{\text{теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам.експ}}}{\Delta t_{\text{зам.теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип.експ}}}{\Delta t_{\text{кип.теор}}} = \frac{\pi_{\text{осм.експ}}}{\pi_{\text{осм.теор}}}$$

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

де α - ступінь дисоціації електроліту; n – кількість іонів, утворених при дисоціації однієї молекули електроліту.

Процес розщеплення істинного електроліту на іони при розплавленні або під дією полярних молекул розчинника називається електролітичною дисоціацією.

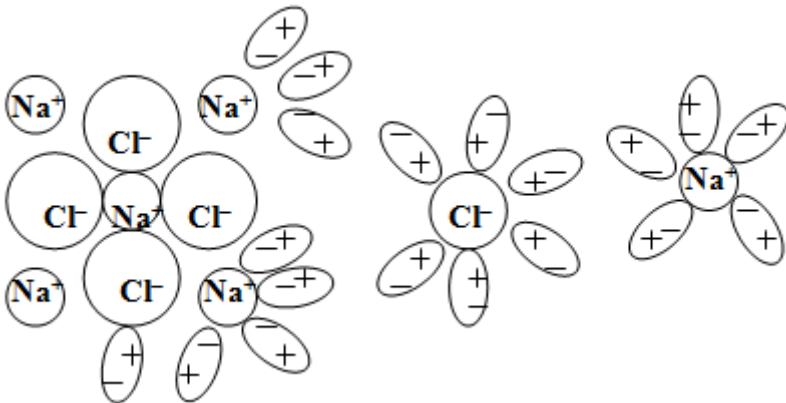
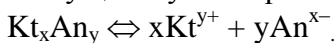


Рисунок 3.1 – Схема розчинення іонного кристала NaCl і утворення гідратованих іонів

3.2. Теорія електролітичної дисоціації

Теорія електролітичної дисоціації містить декілька положень.

1. Розчинення електроліту супроводжується його розкладанням на позитивно і негативно заряджені іони, які піддаються сольватації (або гідратації, якщо розчинником є вода). Сумарний заряд катіонів дорівнює сумарному заряду аніонів, тому електроліт у цілому електронейтральний.



Властивості іонів відрізняються від властивостей атомів, з яких вони утворилися. Наприклад, металічний Na взаємодіє з водою із виділенням водню, а іони Na^+ на воду не діють. Атоми Cl утворюють двоатомні молекули Cl_2 , які мають різкий запах та отруйні властивості, а іони Cl^- зовсім нешкідливі і позбавлені запаху. Іони перебувають у більш стійкому електронному стані, ніж атоми. Вони можуть складатися з одного атома (Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^-) чи з декількох (SO_4^{2-} , NO_3^-). Більшість іонів мають забарвлення, наприклад, MnO_4^- – рожевого кольору, MnO_4^{2-} – зеленого, CrO_4^{2-} – жовтого, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – жовтогарячого.

У розчинах іони переміщуються неупорядковано у різних напрямках.

2. При пропусканні електричного струму через розчин електроліту іони набувають спрямованого руху: позитивно заряджені переміщуються до катода, тому називаються **катіонами**, а негативно заряджені – до анода і називаються **аніонами**.

3. Електролітична іонізація є оборотним процесом, тобто одночасно з розпаданням молекул на іони відбувається зворотний процес – сполучення іонів у молекули (асоціація, або рекомбінація).

4. Електрична провідність і колігативні властивості розчинів електролітів пропорційні загальній концентрації молекул та іонів.

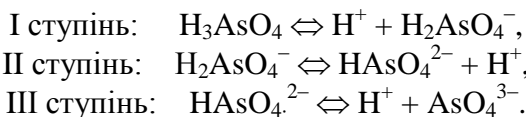
5. Кількісними характеристиками процесу дисоціації є ступінь і константа дисоціації.

3.2.1 Властивості кислот, основ і солей з позицій теорії електролітичної дисоціації

Кислотами називаються електроліти, що при дисоціації як позитивно заряджені іони утворюють виключно катіони водню.

Кількість іонів водню, що утворюються при дисоціації однієї молекули, визначає **основність** кислот. Так, HCl, HNO₃, CH₃COOH – одноосновні кислоти, H₂S, H₂SO₄, H₂CO₃ – двоосновні, H₃PO₄, H₃AsO₄ – триосновні. Кислоти з більшою основністю трапляються рідко.

Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто, наприклад:



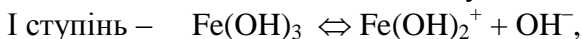
Основи – це електроліти, що при дисоціації у як негативно заряджені іони утворюють виключно гідроксид-аніони.

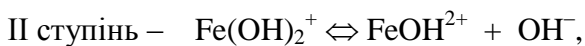
Сила основ також характеризується величиною константи дисоціації: чим вище значення $K_{\text{дис}}$, тим основа сильніша.

Розчинні у воді основи називаються **лугами**. До них належать гідроксиди лужних (Li, Na, K, Rb, Cs) і лужноземельних металів (Ca, Sr, Ba), а також слабка основа NH₄OH.

Кількість гідроксильних груп, що входять до складу основи, визначає її **кислотність**. Так, KOH – однокислотна основа, Fe(OH)₂ – двокислотна.

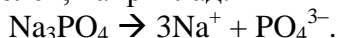
Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто:





Солі – це електроліти, при дисоціації яких утворюються катіони металів (або катіон амонію NH_4^+) і аніони кислотних залишків.

Проте треба мати на увазі, що це визначення стосується лише середніх солей, наприклад:



Необхідно звернути увагу, що в рівняннях електролітичної дисоціації середніх солей, більшість яких належить до сильних електролітів і піддається повній дисоціації, замість знака оборотності (\Leftrightarrow) записують стрілку (\rightarrow).

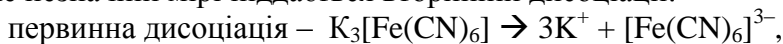
При дисоціації кислих солей, яка проходить ступінчасто, крім катіонів металу, утворюються й іони водню:



Основні солі теж дисоціюють ступінчасто і утворюють не лише аніони кислотних залишків, але й гідроксид-аніони:



При дисоціації комплексних солей утворюється комплексний іон (первинна дисоціація), який у свою чергу в дуже незначній мірі піддається вторинній дисоціації:



3.2.2. Ступінь дисоціації

Ступінь дисоціації α – це відношення концентрації електроліту, що розпався на іони, до його загальної концентрації у розчині

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{заг}}}, \quad (1)$$

де $C_{\text{дис}}$ і $C_{\text{заг}}$ – відповідно концентрація продисоційованого електроліту і загальна концентрація, моль/л. Ступінь дисоціації виражається у частках одиниці або у відсотках.

Фактори, що впливають на ступінь дисоціації α

Природа речовин.

Ступінь дисоціації пов'язаний з ізотонічним коефіцієнтом Вант-Гоффа залежністю

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}, \quad i = \alpha(n - 1) + 1,$$

де n – загальна кількість іонів, що утворюється при дисоціації електроліта, наприклад, для солі $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$
 $n = 2 + 3 = 5$.

Залежно від величини ступеня дисоціації, який виявляють сполуки у розведених розчинах, електроліти поділяють на окремі групи.

Сильними електролітами вважають такі, ступінь дисоціації яких у розведених розчинах перебільшує 0,3 (або 30%), а **слабкими** – якщо він менший ніж 0,02 (2%); ті, що мають проміжні значення ступеня дисоціації, належать до **електролітів середньої сили**.

Іноді ділення електролітів залежно від їх здатності до дисоціації (у розчинах концентрації 0,01–0,1н) більш загальне: відокремлюють лише сильні і слабкі електроліти. До сильних електролітів відносять речовини, які у розведеному розчині дисоціюють практично повністю: більшість солей; сильні кислоти (H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3 , HMnO_4 , HCl , HBr , HI); гідроксиди лужних і лужноземельних металів; деякі комплексні основи, наприклад $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Слабкі електроліти навіть у розведених розчинах дисоціюють частково. До них належить більшість органічних кислот і основ, слабкі неорганічні кислоти (H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , H_3AsO_3 , HCN , HF , HClO); основа $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (або NH_4OH); деякі солі, особливо галогеніди, наприклад, Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , а також

велика кількість комплексних іонів ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ та ін.).

3.2.3. Константа дисоціації

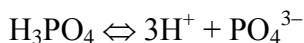
Оскільки електролітична дисоціація слабких електролітів є оборотним процесом, то вона підкоряється закону діючих мас.

Константа рівноваги K слабого електроліту називається константою дисоціації $K_{\text{дис}}$ і характеризує здатність речовини розпадатися у розчині на іони.

Чим менше значення $K_{\text{дис}}$, тим слабкішим є електроліт, і навпаки, велике значення $K_{\text{дис}}$ свідчить про високу здатність до дисоціації.

Важливішою ознакою константи дисоціації є те, що вона не залежить від концентрації розчину, а залежить лише від природи розчиненої речовини і розчинника та від температури.

Наприклад, для ортофосфорної кислоти для загального процесу



сумарна константа дисоціації

$$K_{\text{заг}} = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

3.2.4. Закон розведення

Зв'язок між ступенем дисоціації, концентрацією розчину і константою електролітичної дисоціації встановлює закон розведення *Оствальда*. Для його виведення запишемо рівняння електролітичної дисоціації слабого бінарного електроліту



Позначимо вихідну молярну концентрацію електроліту через C (моль/л), тоді концентрація тієї частини електроліту, яка піддалася дисоціації, з урахуванням ступеня дисоціації,

дорівнює αC . Як видно з рівняння реакції, утворюються однакові кількості іонів обох знаків, причому їх концентрації дорівнюють концентрації продисоційованої частини електроліту:

$$[Kt^+] = [An^-] = \alpha C,$$

а концентрація недисоційованих молекул

$$[KtAn] = C - \alpha C = C(1 - \alpha).$$

Підставляючи значення концентрацій у вираз константи дисоціації, одержимо

$$K_{\text{дис}} = \frac{[Kt^+][An^-]}{[KtAn]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}. \quad (3)$$

Рівняння (3) є математичним виразом закону розведення Оствальда.

У тому випадку, коли електроліт дуже слабкий, ступінь дисоціації має невелике значення ($\alpha \rightarrow 0$), яким можна знехтувати, тоді знаменник у рівнянні (3) $(1 - \alpha) \sim 1$, а закон розведення набуває вигляду

$$K = \alpha^2 C, \quad (4)$$

звідки ступінь дисоціації

$$\alpha = \sqrt{K/C}. \quad (5)$$

Рівняння (5) дає можливість сформулювати закон розведення Оствальда:

у міру розведення розчину (тобто зменшення концентрації електроліту) ступінь його електролітичної дисоціації підвищується.

3.3. Теорія сильних електролітів

Сучасна теорія сильних електролітів складається з декількох положень.

1. Істинні електроліти у розчині піддаються **необоротному** процесу дисоціації, тому **не підкоряються** закону діючих мас і закону розведення Оствальда. Оскільки дисоціація протікає повністю, то дійсний ступінь дисоціації

дорівнює одиниці. Проте при вивченні властивостей розчинів сильних електролітів значення α виявляється меншим.

Величина ступеня дисоціації сильних електролітів, встановлена експериментально, називається уявним ступенем дисоціації.

2. Відхилення у значенні ступеня дисоціації від одиниці описується моделлю іонних атмосфер, які утворюються завдяки електростатичній взаємодії великої кількості іонів один із одним, а також з диполями розчинника.

Згідно з цією теорією кожний іон розглядається як умовний центр, оточений сферою, що містить іони обох знаків, однак число іонів, протилежно заряджених відносно центрального іона, перебільшує кількість одноіменно заряджених. Сумарний заряд іонної атмосфери дорівнює заряду центрального іона, але протилежний йому за знаком.

3. Внаслідок впливу сил міжіонної взаємодії електроліт поводить себе так, начебто його концентрація менша за реальну. Для урахування цього було введено поняття активної концентрації, або *активності*.

Активність a – це ефективна концентрація, відповідно до якої електроліт виявляє себе в дії.

Під активністю розуміють величину, при підстановці якої у термодинамічні рівняння обчислені значення збігаються з експериментально визначеними.

Активність, як і молярна концентрація, має розмірність моль/л і пов'язана з нею залежністю

$$a = f \cdot C,$$

де f – коефіцієнт активності, безрозмірна величина, на яку необхідно помножити концентрацію, щоб дістати значення активності.

Якщо $f < 1$, іони у розчині перебувають під взаємним впливом і тоді $a < C$, а якщо $f \sim 1$, то взаємодія між іонами практично відсутня і $a \sim C$.

3.4. Рівновага в розчинах електролітів

3.4.1. Електролітична дисоціація води. Водневий показник

Хімічно чиста вода є дуже слабким електролітом, оскільки її дисоціація пригнічується дією водневих зв'язків, завдяки чому окремі молекули H_2O сполучаються в асоціати.

З іншого боку, значна полярність ковалентних зв'язків $\text{O}-\text{H}$ деякою мірою спричиняє електролітичну дисоціацію (точніше – іонізацію), яка здійснюється за схемою



Зрозуміло, що вода належить до надзвичайно слабких електролітів і піддається закону діючих мас. Тому для неї можна записати вираз константи дисоціації

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (8)$$

$$\text{або } [\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = K_{\text{дис}}\cdot[\text{H}_2\text{O}]. \quad (9)$$

Права частина рівняння (9) є сталою величиною $K\cdot[\text{H}_2\text{O}]=\text{const}$, оскільки константа дисоціації, визначена експериментально, при 22°C дорівнює $K_{\text{дис}}=1,8\cdot 10^{-16}$, а концентрацію недисоційованих молекул води $[\text{H}_2\text{O}]$ практично можна вважати такою, що дорівнює її загальній концентрації. Молярна концентрація води обчислюється як відношення маси 1л води (1000г) до її молярної маси

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000\text{г}}{18\text{г/моль} \cdot 1\text{л}} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Добуток двох сталих величин теж є величиною сталою за умов постійної температури

$$K\cdot[\text{H}_2\text{O}] = 1,8\cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Таким чином, і добуток концентрацій іонів H^+ , і OH^- у лівій частині рівняння (9) – теж постійна величина, яка називається **іонним добутком води** і позначається K_v або K_w , або K_{H_2O} :

$$[H^+]\cdot[OH^-] = K_{H_2O}, \quad (10)$$

де K_{H_2O} – іонний добуток води.

З рівняння



зрозуміло, що $[H^+] = [OH^-]$, тому в чистій воді концентрації іонів водню і гідроксид-іонів становлять

$$[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л. (22}^{\circ}\text{C)}$$

Це дає змогу обчислити концентрацію $[H^+]$ чи $[OH^-]$, якщо одна з цих величин відома:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{і} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}. \quad (12)$$

Проте, вести розрахунки $[H^+]$ і $[OH^-]$ через від'ємний ступінь не зовсім зручно, тому за пропозицією Серенсена (1909р.) використовується **водневий показник рН** – від'ємний десятковий логарифм концентрації іонів водню:

$$pH = -\lg [H^+]. \quad (13)$$

За аналогією до нього було введено і **гідроксильний показник рОН**:

$$pOH = -\lg [OH^-]. \quad (14)$$

Логарифмуючи рівняння (11), одержимо

$$\lg [H^+] + \lg [OH^-] = -14. \quad (15)$$

Якщо перемножити усі члени рівняння (15) на -1 , то

$$-\lg [H^+] - \lg [OH^-] = 14$$

або з урахуванням (13) і (14)

$$pH + pOH = 14. \quad (16)$$

Розглянемо можливі межі змінення рН і рОН залежно від реакції середовища у розчині.

Для *нейтрального середовища* $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, тому водневий показник дорівнює:

$$pH = 7.$$

У *кислому середовищі* концентрація іонів водню завжди вища, ніж концентрація гідроксильних іонів $[H^+] > [OH^-]$, тому $[H^+] > 10^{-7}$, а значення

$$pH < 7.$$

У *лужному середовищі*, навпаки, переважає концентрація гідроксильних іонів $[H^+] < [OH^-]$ і $[H^+] < 10^{-7}$, тому

$$pH > 7.$$

Індикатори. Точне значення pH розчинів можна розрахувати або експериментально визначити за допомогою спеціальних електрохімічних методів. Однак для наближеного знаходження величини pH користуються індикаторами. Найчастіше це складні органічні кислоти чи основи, які змінюють своє забарвлення залежно від реакції середовища (табл. 1).

Таблиця 1 – Кислотно–основні індикатори

Назва	Інтервал переходу pH	Забарвлення у середовищі	
		Кислому	лужному
Фенол–фталейн	8,2–10,0	Безбарвне	Малинове
Метилловий оранжевий	3,1–4,4	Рожеве	Жовте
Лакмус	6,0–8,0	Червоне	Синє

3.4.2. Гідроліз солей

Гідролізом солей називається взаємодія їх складових частин з водою, яка приводить до утворення слабого електроліту: кислоти чи

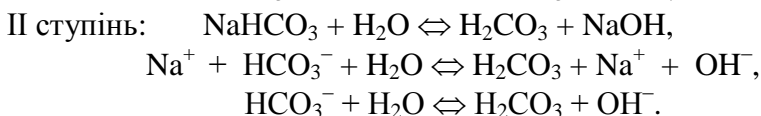
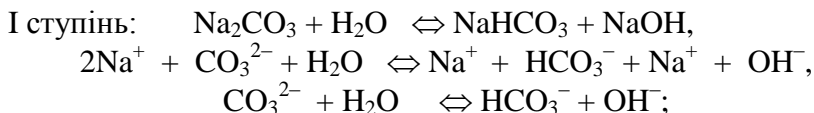
основи, кислій чи основної солі.

У реакцію гідролізу вступають лише ті солі, які містять кислотні залишки слабких кислот чи катіони слабких основ. Сіль, що складається з катіонів сильних основ і аніонів сильних кислот, ніколи не гідролізується, оскільки катіони і аніони таких солей не зв'язують іони води, а отже, не зміщують іонну рівновагу.

Залежно від природи солі гідроліз поділяють на три типи.

I тип – гідроліз солей, утворених сильними основами і слабкими кислотами. До таких солей належать Na_2CO_3 , CH_3COONa , KCN , K_3PO_4 , Na_2S та інші.

Якщо у складі солі є багатозарядний аніон слабкої кислоти, то така сіль гідролізується ступінчасто, наприклад, гідроліз карбонату натрію:



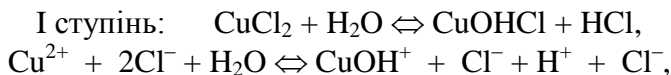
Розчини цієї солі мають лужне середовище і $\text{pH} > 7$.

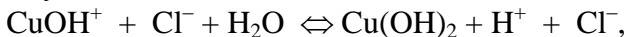
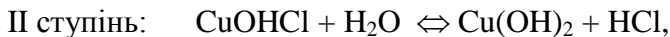
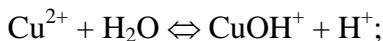
За звичайних умов гідроліз, як правило, обмежується першою стадією.

II тип – гідроліз солей, утворених слабкими основами і сильними кислотами (NH_4NO_3 , FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, CuSO_4 та ін.).

Отже, чим слабкішою є основа (або чим менше значення $K_{\text{дис.осн}}$), тим більша константа гідролізу і тим сильніше гідролізується сіль.

Для солей з багатозарядними катіонами гідроліз відбувається ступінчасто:

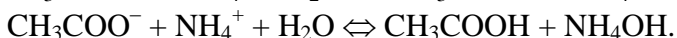
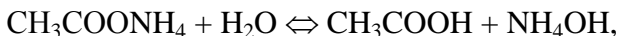




Надлишок іонів H^+ свідчить про кислу реакцію середовища і $\text{pH} < 7$. Кожній стадії відповідає своя константа гідролізу:

III тип – гідроліз солей, утворених слабкими кислотами і слабкими основами. Гідроліз таких солей протікає досить повно, а іноді й необоротно, оскільки внаслідок гідролізу утворюються дві малодисоційовані, леткі чи малорозчинні сполуки. Реакція середовища у розчині солей цього типу найчастіше буває нейтральною ($\text{pH} = 7$), але може бути слабкокислою ($\text{pH} \leq 7$), або слабколужною ($\text{pH} \geq 7$).

Гідроліз ацетату амонію:



Внаслідок гідролізу цієї солі утворюються слабка кислота і слабка основа. Для того, щоб зробити висновок про pH розчину солі $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, необхідно порівняти сили обох слабких електролітів за їх константами дисоціації:

$$K_{\text{дис.}\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}; \quad K_{\text{дис.}\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

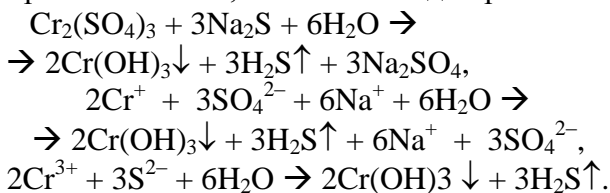
Оскільки обидві константи практично однакові, розчин солі $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ має нейтральну реакцію середовища, $\text{pH} = 7$.

Деякі солі, утворені дуже слабкими кислотами і дуже слабкими основами, гідролізуються не ступінчасто, а піддаються повному **необоротному гідролізу**, наприклад, сульфід

алюмінію, утворений слабкою амфотерною основою $\text{Al}(\text{OH})_3$ і слабкою сірководневою кислотою H_2S , гідролізується майже миттєво навіть у невеликій кількості води, причому гідроліз одночасно проходить і за катіоном, і за аніоном:



Необоротний гідроліз також може спостерігатися і при змішуванні розчинів солей, які належать до протилежних типів:



Кількісною мірою гідролізу, крім константи гідролізу, може бути й інша характеристика – ступінь гідролізу h .

Ступінь гідролізу h – це відношення концентрації гідролізованої солі до її загальної концентрації

$$h = \frac{C_{\text{гідр}}}{C_{\text{заг}}}.$$

На відміну від $K_{\text{гідр}}$, яка не залежить від концентрації і за даної температури є сталою величиною для певної солі, ступінь гідролізу залежить від концентрації розчину: h тим більший, чим менша концентрація солі. На величину h впливає температура: при її зростанні гідроліз посилюється і відповідно збільшується ступінь гідролізу. Крім того, ступінь гідролізу залежить від природи солі: чим слабкішою є кислота, аніон якої утворює сіль, тим повніше відбувається гідроліз; чим слабкішою є основа, катіон якої утворює сіль, тим більше значення h .

Для дуже розведених розчинів солей виконується залежність, аналогічна рівнянню Оствальда, яка пов'язує ступінь гідролізу з концентрацією і константою гідролізу:

$$K_{\text{гiдр}} = Ch^2 \quad \text{і} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{гiдр}}}{C}}.$$

3.5. Буферні зони

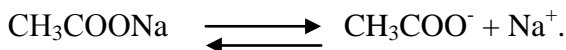
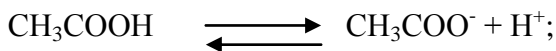
Буферними розчинами називаються розчини, рН яких практично не змінюється від додавання невеликої кількості сильних кислот або лугів, а також при розведенні. Буферні розчини за складом бувають в основному двох видів: кислотні – суміш слабкої кислоти (донор протонів) і солі, що має з цією кислотою спільний аніон (акцептор протонів), та основні – суміш слабкої основи (акцептор протонів) та солі, що має з цією основою спільні катіони (донор протонів). До кислотних буферних розчинів належать системи: ацетатна ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), гідрофосфатна ($\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$), гідрокарбонатна ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$), а також гемоглобіну ($\text{Hhb} + \text{KHb}$) та оксигемоглобіну ($\text{HhbO}_2 + \text{KhbO}_2$).

Прикладом основного буферного розчину є амонійна буферна система $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

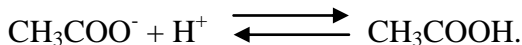
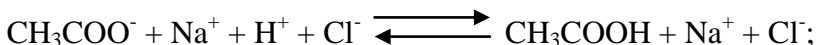
Білкові буферні системи залежно від складу амінокислот, що містяться у білку, можуть бути як кислотними, так і основними.

Кожна буферна система характеризується певною концентрацією іонів H^+ , тобто рН, яку прагне зберегти при додаванні кислот або лугів.

Розглянемо механізм буферної дії на прикладі ацетатного буфера (рН = 4,76):

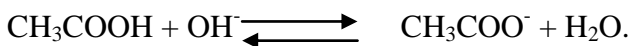
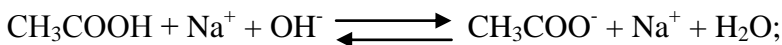


При додаванні сильної кислоти HCl відбувається взаємодія з ацетатом натрію:



З рівняння видно, що сильна кислота замінюється еквівалентною кількістю слабкої кислоти CH₃COOH і концентрація іонів водню H⁺ в буферні збільшується незначно. Так, при додаванні 0,05 моль/л HCl до ацетатного буфера pH зменшилась до 4,28 (на 0,48) і концентрація іонів H⁺ збільшилася в 3 рази. Якщо таку саму кількість HCl додати до чистої води, тоді pH зменшиться з 7,0 до 1,3, а концентрація іонів H⁺ збільшиться у 500000 разів.

При додаванні до ацетатного буфера розчину сильного лугу NaOH концентрації іонів H⁺ і pH змінюються також незначно:



Внаслідок реакції сильний луг замінюється на еквівалентну кількість слабоосновної солі. У ході цієї реакції витрачається оцтова кислота, але значного зниження концентрації іонів H⁺ не відбувається, оскільки замість іонів кислоти H⁺ і CH₃COO⁻, що прореагували, утворюються нові за рахунок потенційної кислотності. Кислотність буферного ацетатного розчину визначається концентрацією іонів водню, яку можна розрахувати, використовуючи вираз констант дисоціації кислоти

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{ звідки}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{дис}} \frac{\text{[кислота]}}{\text{[CH}_3\text{COO}^-]} \quad (25)$$

або в загальному вигляді

$$[\text{H}^+] = K_{\text{дис}} \frac{\text{[кислота]}}{\text{[сіль]}}. \quad (26)$$

Якщо прологарифмувати цей вираз, тобто взяти негативний десятковий логарифм, то

$$\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{дис}} - \lg \frac{\text{[кислота]}}{\text{[сіль]}},$$

$$-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}, \quad -\lg K_{\text{дис}} = \text{pKa},$$

$$-\lg \frac{\text{[кислота]}}{\text{[сіль]}} = \lg \frac{\text{[сіль]}}{\text{[кислота]}}.$$

$$\text{Звідси } \text{pH} = \text{pKa} + \lg \frac{\text{[сіль]}}{\text{[кислота]}} \quad (\text{рівняння Гендерсона-Гассельбаха}). \quad (28)$$

Отже, значення pH кислотної буферної системи залежить від величини константи дисоціації слабкої основи (pKa) і від співвідношення концентрації солі і основи в розчині.

Аналогічний висновок можна зробити і для розрахунку pH основної буферної системи з урахуванням, що $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ при 298 K:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_\phi - \lg \frac{\text{[сіль]}}{\text{[основа]}}. \quad (29)$$

Таким чином, pH основного буферного розчину залежить лише від величини константи дисоціації слабкої основи (pK_в) і співвідношення концентрації солі і основи в розчині.

При розведенні буферного розчину водою концентрація іонів H^+ у розчині змінюється також незначно. Оскільки концентрації зменшуються, але змінюються однаково, і тому їх співвідношення не змінюється, то $K_{дис}$ слабого електроліту при розведенні не змінюється.

Так, при розведенні 0,1 н ацетатного буферного розчину в 100 разів його рН підвищується з 4,76 до 4,80, тобто на 0,04.

Однак забезпечення підтримання в певних межах значень рН буферними розчинами може відбуватися при додаванні до них лише певної кількості кислот і лугів.

Здатність буферної системи зберігати рН на певному рівні обмежується так званою буферною ємністю. **Буферною ємністю (В)** називається число молів еквівалента сильної кислоти або лугу, яке необхідно додати до 1 літра буферного розчину, щоб змістити величину його рН на одиницю.

Буферна ємність визначається за належністю до кислоти або лугу ($V_{кисл}$ або $V_{луг}$) і розраховується за рівнянням

$$V_{кисл} = \frac{C_{(е.к-ти)} V_{к-ти}}{pH \cdot V_{буф.розчину}}, \quad (30)$$

$$V_{луг} = \frac{C_{(е.луг)} V_{луг}}{pH \cdot V_{буф.розчину}}, \quad (31)$$

де $C_{(е.к-ти)}$ або $C_{(е.луг)}$ – молярна концентрація еквівалента кислоти або лугу;

$V_{к-ти}$ або $V_{луг}$ – об'єм кислоти або лугу, мл;

pH – зрушення рН буферного розчину, яке викликане додаванням сильної кислоти або лугу;

$V_{буф.розчину}$ – викидний об'єм буферного розчину, мл.

Буферна ємність залежить від концентрації компонентів, які складають буферну систему, і від їх співвідношення. Чим вище концентрація компонентів, тим більша буферна ємність.

Буферні розчини відіграють важливу роль у природі та техніці. Наприклад, завдяки дії певних буферів у всіх фізіологічних

системах організму людини рН змінюється неістотно, мало змінюється рН морської води (рН=8). При проведенні багатьох технологічних процесів рН середовища підтримують постійним за допомогою відповідних буферів

Тема 4. Енергетика хімічних реакцій

Ця тема є вступом до хімічної термодинаміки – розділу хімії, який вивчає енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні процеси, а також напрямки та межі їх самочинного протікання.

4.1. Загальні поняття і величини хімічної термодинаміки

Об'єктами вивчення термодинаміки є система, яка перебуває у певному енергетичному стані та має певний фазовий склад, і термодинамічний процес.

Системою називається сукупність взаємодіючих речовин, які уявно або фактично відокремлені від навколишнього середовища.

Фаза – це гомогенна частина системи, що характеризується однаковими фізичними і хімічними властивостями та складом і відокремлюється від інших частин системи поверхнею розділу, при переході через який відбувається стрибкоподібне змінювання властивостей.

За природою системи поділяються на:

- **ізолювані**, в яких відсутні енергообмін і масообмін з навколишнім середовищем;
- **закриті**, що обмінюються з навколишнім середовищем лише енергією;
- **відкриті, або незамкнуті**, які обмінюються з навколишнім середовищем і речовиною і енергією.

За фазовим складом системи поділяються на:

-- **гомогенні**, що містять лише одну фазу (наприклад, суміш газів);

-- **гетерогенні**, які складаються з декількох фаз, відокремлених одна від одної поверхнею розділу (наприклад, лід і рідка вода, рідина та її пара, дві рідини, що не змішуються між собою).

Стан системи описується за допомогою **термодинамічних параметрів** – певних характеристик, при зміні яких змінюється і стан усієї системи. До термодинамічних параметрів належать тиск, температура, концентрація тощо.

Щоб не порушувалася термодинамічна рівновага системи з навколишнім середовищем, процес повинний здійснюватися дуже повільно, а в ідеалі – нескінченно довго. При цьому можуть змінюватися всі або окремі параметри системи. Залежно від сталості певних параметрів термодинамічні процеси поділяються на типи:

-- ізобарні ($p = \text{const}$);

-- ізохорні ($V = \text{const}$);

-- ізотермічні ($T = \text{const}$);

-- адіабатичні ($q = \text{const}$).

При сталості двох параметрів процес належить до комбінованих; це відбивається в його назві, наприклад, ізобарно-ізотермічний процес, якщо $p, T = \text{const}$.

Термодинамічні властивості системи виражаються за допомогою спеціальних **функцій стану, або характеристичних функцій**, які мають дві основні особливості:

-- їх значення не залежать від способу (або шляху) досягнення даного стану системи, а визначаються лише станом самої системи, тобто її термодинамічними параметрами;

-- значення характеристичних функцій залежать від кількості або маси речовини, тому їх відносять до одного моля речовини.

Найчастіше застосовуються такі характеристичні функції: внутрішня енергія **U**, ентальпія **H**, ентропія **S** та енергія Гіббса **G**.

4.1.1. Внутрішня енергія. Перший закон термодинаміки

Хімічні реакції супроводжуються виділенням або поглинанням енергії у вигляді теплоти, світла, випромінювання, роботи тощо. Виділення енергії внаслідок взаємодії речовин доводить, що у них ця енергія існувала у захованій формі ще до реакції. Така захована енергія, яка звільнюється під час хімічних реакцій і при фізичних явищах (конденсація пари, кристалізація рідин) являє собою внутрішню енергію.

Внутрішня енергія – це функція стану, яка характеризує здатність системи до здійснення роботи або до передавання теплоти. Вона складається з усіх видів енергії системи (енергії руху та взаємодії молекул, атомів, ядер та інших частинок), за винятком кінетичної енергії руху системи як єдиного цілого і потенціальної енергії її положення.

Внутрішня енергія, як і будь-яка характеристична функція, залежить лише від стану системи, тому неможливо виміряти її абсолютне значення, однак можна встановити її змінення ΔU при переході системи з одного стану в інший:

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

де U_2 і U_1 – відповідно внутрішня енергія у кінцевому і початковому станах. Вимірюється внутрішня енергія у Дж/моль.

Оскільки неізольована система здатна обмінюватися з навколишнім середовищем енергією у вигляді теплоти Q і роботи A , тому змінення внутрішньої енергії ΔU вимірюють за допомогою роботи і теплоти.

Теплота Q – це кількісна міра хаотичного руху частинок даної системи.

Енергія більш нагрітого тіла передається у формі теплоти менш нагрітому тілу. При цьому не відбувається перенесення речовини від одного тіла до іншого.

Робота A – це кількісна міра напрямленого руху частинок, або міра енергії, що передається від однієї системи до іншої за рахунок переміщення речовини під дією певних сил (наприклад, гравітаційних).

Теплота і робота вимірюються у джоулях (Дж) або кілоджоулях (кДж).

Додатними вважаються робота ($A > 0$), що виконується системою проти дії зовнішніх сил, і теплота, ($Q > 0$), яка підводиться до системи.

На відміну від внутрішньої енергії U теплота Q і робота A залежать від способу проведення процесу, тому вони не належать до характеристичних функцій.

Співвідношення між зміненням внутрішньої енергії ΔU , теплотою Q і роботою A встановлює **перший закон термодинаміки**:

теплота, підведена до системи, витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи і на її роботу над навколишнім середовищем

$$Q = \Delta U + A. \quad (1)$$

Перший закон термодинаміки є вираженням універсального закону збереження енергії, згідно з яким енергія не може виникати нізвідкіль і зникати нікуди, однак може перетворюватися з однієї форми в іншу.

4.1.2. Ентальпія системи та її змінення

Для більшості хімічних взаємодій, які найчастіше протікають за ізобарних умов ($p = \text{const}$), єдиним видом роботи є робота розширення:

$$A = p \Delta V,$$

де p – зовнішній тиск, $\Delta V = V_2 - V_1$ – змінення об'єму системи від початкового V_1 до кінцевого V_2 .

З урахуванням цього рівняння (1) за умов постійного тиску набуває вигляду:

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V. \quad (2)$$

Якщо замість ΔU і ΔV підставити відповідні значення, одержуємо:

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (3)$$

Сума $(U + pV)$ позначається через H і називається ентальпією.

Ентальпія – це функція стану, що за умов постійного тиску характеризує внутрішню енергію системи та її здатність до виконання роботи.

Як й інші характеристичні функції, ентальпія залежить від кількості речовини, тому її змінення ΔH відносять до одного моля і вимірюють у кДж/моль.

При підстановці H у рівняння (3) одержуємо:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (4)$$

Отже, в ізобарному процесі теплота, що підводиться до системи, дорівнює зміненню ентальпії системи.

4.1.3. Тепловий ефект хімічних реакцій

Тепловим ефектом хімічної реакції називається змінення енергії системи внаслідок взаємодії

речовин.

Згідно з першим законом термодинаміки теплота реакції не є функцією стану, оскільки залежить від способу проведення процесу, тобто від шляху переходу системи із початкового у кінцевий стан.

Однак хімічні реакції найчастіше відбуваються при постійному тиску, тому, крім особливо зазначених винятків, розглядають ізобарні умови, а тепловий ефект хімічної реакції називають також **ентальпією хімічної реакції** ΔH_T , де індекс T позначає температуру процесу.

*Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартному стані за стандартних умов, то тепловий ефект реакції називається **стандартною ентальпією хімічної реакції** ΔH_{298}^0 .*

Стандартними умовами вважаються: $T = 298\text{K}$ і $p = 10^5$ Па, а стандартні стани наведені у табл. 2.

Таблиця 2 – Умови стандартного стану речовини

Стан речовини	Ознаки стандартного стану
Проста тверда речовина	Кристалічний стан
Проста рідка речовина	Хімічно чиста рідина
Газоподібний	Парціальний тиск 10^5 Па
Розчинений	Концентрація 1 моль/л

Для більшості хімічних реакцій змінення теплового ефекту у межах температур і тисків, які мають практичне значення, відносно невелике, тому для приблизних розрахунків можна знехтувати залежністю ΔH від температури і вважати тепловий ефект реакції постійним, тобто $\Delta H_T \sim \Delta H_{298}^0$.

4.1.4. Ентальпія утворення

Тепловий ефект утворення 1 моль речовини із простих сполук, стійких за умов 298 К і 10^5 Па, називається ентальпією, або теплою утворення цієї речовини.

Ентальпію утворення позначають $\Delta H_{\text{утв}}$ або ΔH_f , де індекс f походить від початкової букви англійського слова formation.

Ентальпію утворення простих речовин, стійких за умов 298 К і 10^5 Па, вважають такою, що дорівнює нулю.

Якщо одна і та сама проста речовина може перебувати у різних станах, то нульове значення ΔH_f має фаза або модифікація, найстійкіша при 298К і 10^5 Па, наприклад, газоподібний кисень, рідкий бром, білий фосфор, біле оливо, ромбічна сірка.

*Теплові ефекти реакцій утворення речовин за стандартних умов називаються **стандартними ентальпіями утворення** $\Delta H_{\text{утв},298}^0$, або $\Delta H_{f,298}$.*

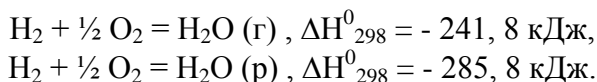
Значення $\Delta H_{f,298}$ для декількох тисяч сполук наведені у термохімічних довідниках.

4.2. Основи термохімії

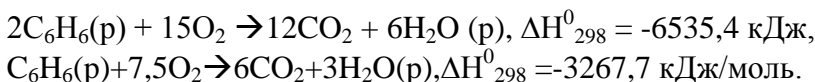
Термохімія – це розділ хімічної термодинаміки, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій та фазових перетворень.

Для термохімічних розрахунків використовують **термохімічні рівняння**, в яких зазначаються агрегатний стан

кожної речовини і тепловий ефект реакції. Агрегатний стан або модифікація речовин позначається буквами: г – газоподібний, р – рідкий, т – твердий, к – кристалічний, р-н – розчинений. Якщо агрегатні стани речовин для умов реакції очевидні, наприклад O_2 , N_2 , Al_2O_3 при 298 К, то їх можна не зазначати. Таким чином, будь-яку хімічну реакцію можна зобразити у вигляді відповідного термохімічного рівняння, наприклад, утворення із простих речовин водяної пари і рідкої води:



Термохімічні рівняння складаються так само, як і звичайні хімічні рівняння, проте коефіцієнтами перед формулами сполук позначають не кількість молекул, а кількість речовини, тобто ΔH^0_{298} відносять до одного моля. У цих рівняннях допускається використання дробових коефіцієнтів, щоб теплові ефекти виражалися у кДж/моль для однієї з вихідних або кінцевих речовин, наприклад:



4.2.1. Термохімічні розрахунки. Закон Гесса

При термохімічних розрахунках слід пам'ятати **перший закон термохімії**, відомий ще під назвою “закон Лавуазьє-Лапласа” (1784 р.):

ентальпія утворення даної сполуки чисельно дорівнює ентальпії її розкладання, взятій з протилежним знаком.

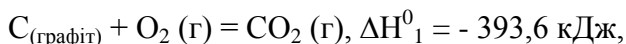
Наприклад, $\Delta H^0_{\text{утв.}}(H_2O) (г) = - \Delta H^0_{\text{розкл.}}(H_2O) (г)$.

Незалежність теплоти хімічної реакції від шляху процесу за ізобарно-ізотермічних умов ($p, T = \text{const}$) була встановлена на

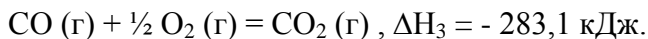
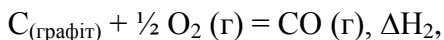
основі експериментальних досліджень і має назву **закону Гесса**, або другого закону термохімії.

тепловий ефект хімічної реакції за умов сталого тиску і сталої температури не залежить від шляху її протікання, а залежить лише від природи і фізичного стану вихідних речовин і продуктів реакції.

Розглянемо закон Гесса на конкретному прикладі. Одержання оксиду вуглецю (IV) можна здійснювати двома різними способами: при безпосередній взаємодії простих речовин



або через проміжну стадію утворення CO і подальшого його горіння за рівняннями



Відповідно до закону Гесса тепловий ефект утворення CO₂ із простих речовин дорівнює сумарному тепловому ефекту утворення CO₂ через проміжну стадію

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

У розглянутій схемі експериментально визначають теплові ефекти ΔH_1 і ΔH_3 , а тепловий ефект ΔH_2 , який виміряти дуже важко, можна розрахувати:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393,6 - (-283,1) = - 110,5 \text{ кДж}.$$

Закон Гесса використовують для обчислення теплових ефектів реакцій, які неможливо визначити експериментально. Із закону Гесса випливає наслідок

тепловий ефект зворотної реакції дорівнює тепловому ефекту прямої реакції з протилежним знаком

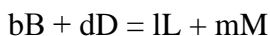
$$\Delta H_{\text{пр}} = - \Delta H_{\text{зворотн.}}$$

Таким чином, закон Гесса показує, що яким би шляхом не протікала реакція, її тепловий ефект буде однаковим, якщо при цьому не змінюється кінцевий і вихідний стани системи.

Закон Гесса дає можливість розрахувати ентальпію хімічної реакції. Згідно з **наслідком із закону Гесса**,

ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції за винятком суми ентальпій утворення вихідних речовин з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.

Тепловий ефект реакції загального вигляду

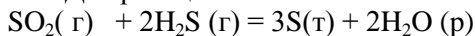


обчислюється за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = l\Delta H_{\text{f,L}}^0 + m\Delta H_{\text{f,M}}^0 - b\Delta H_{\text{f,B}}^0 - d\Delta H_{\text{f,D}}^0.$$

Приклад 1. Обчислити тепловий ефект реакції між оксидом сірки (IV) та сірководнем за даними ентальпій утворення речовин (кДж/моль): $\Delta H_{\text{f}}^0(\text{SO}_2) = -296,9$; $\Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{S}) = -20,15$; $\Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O})_{(\text{p})} = -285,84$. Чи належить ця реакція до екзотермічних?

Розв'язок. Для реакції



тепловий ефект обчислюється за допомогою закону Гесса:

$$\Delta H_{298}^0 = 3\Delta H_{\text{f}}^0(\text{S}) + 2\Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{f}}^0(\text{SO}_2) - 2\Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{S}) =$$

$$= 3 \cdot 0 + 2(-285,84) - (-296,9) - 2(-20,15) = -234,4 \text{ кДж.}$$

Оскільки $\Delta H_{298}^0 < 0$, то реакція екзотермічна.

Оскільки ентальпія хімічної реакції є наслідком руйнування одних хімічних зв'язків і утворення інших, то за відомими значеннями енергії хімічних зв'язків можна обчислити ентальпію хімічної реакції або за відомою ентальпією – енергію зв'язку.

4.3. Ентропія та її змінення в хімічних реакціях

При вивченні хімічних процесів надзвичайно важливо оцінити можливість їх протікання, а також напрямок і межі самочинного перебігу реакцій за даних умов, тобто визначити хімічну спорідненість.

Хімічна спорідненість – це прагнення речовини до взаємодії.

Найбільша хімічна спорідненість притаманна речовинам з високими відновними або окиснювальними властивостями.

4.3.1. Самочинні процеси

Самочинними називаються такі процеси, що протікають без підведення енергії ззовні, тобто без витрати роботи.

Виходячи із спостережень, Бертло (1867р.) сформулював **принцип самочинного перебігу** хімічних реакцій:

Самочинно протікають лише ті процеси, що супроводжуються виділенням теплоти.

Однак, як свідчить досвід, умова $\Delta H < 0$ не може бути вичерпним критерієм, оскільки існують і самочинні ендотермічні процеси, в яких $\Delta H > 0$ (наприклад, розчинення NH_4NO_3 і KCl у воді), і навпаки, деякі екзотермічні реакції за

стандартних умов не здійснюються, наприклад, синтез рідкого н-гептану C_7H_{16} або аміаку NH_3 .

Отже, крім ентальпійного фактору, існує й інша рушійна сила самочинного перебігу процесів – це здатність частинок (молекул, іонів, атомів) до хаотичного руху, внаслідок якого система набуває найбільш імовірного стану і переходить із більш впорядкованого стану в менш впорядкованого. Так, якщо через отвір сполучити дві посудини з індивідуальними газами, то через деякий час гази змішаються, а система із більш упорядкованого стану (індивідуальний газ) перейде до менш упорядкованого (суміш газів). Імовірність зворотного переходу в упорядкований стан, коли суміш газів самочинно розподіляється на індивідуальні гази, практично дорівнює нулю.

4.3.2. Ентропія хімічних реакцій

Для оцінки ступеня неупорядкованості введено спеціальну термодинамічну функцію – ентропію S .

Ентропія – це характеристична функція, яка є мірою неупорядкованості і характеризує відносну імовірність стану системи.

Основною властивістю ентропії є її збільшення ($\Delta S > 0$) у будь-якій замкнутій системі, що змінює свій стан у напрямку рівноваги, якій притаманні максимальна неупорядкованість частинок і найбільші значення ентропії ($\Delta S = 0$).

Кількість мікростанів, з яких складається макроскопічний стан системи, називається термодинамічною імовірністю W .

Оскільки на практиці число частинок у системі величезне, термодинамічна імовірність має дуже високі значення, тому користуються логарифмом термодинамічної імовірності $\ln W$, що пов'язаний з ентропією залежністю:

$$S = k \ln W, \quad (5)$$

де k - стала Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), яка в свою чергу пов'язана з молярною сталою: $k = R/N_A$. З урахуванням цього зв'язку для одного моля речовини ($\nu = 1$ моль) рівняння (5) набуває вигляду:

$$S = R \ln W. \quad (6)$$

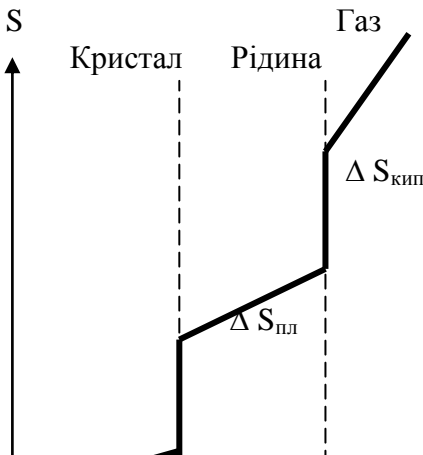
Із (6) видно, що ентропія, як і молярна стала R ($R = 8,314$ Дж/моль · К), вимірюється у Дж/моль · К.

*Ентропія речовини у стандартному стані називається **стандартною ентропією** S^0_{298} .*

На відміну від інших термодинамічних функцій можна визначити не лише змінення ентропії ΔS , але й її абсолютні значення. Це впливає із сформульованого Планком (1911 р.) постулату, який називається **третім законом термодинаміки**:

при абсолютному нулі ентропія ідеального кристалу дорівнює нулю.

У міру віддалення від абсолютного нуля при підвищенні температури зростає швидкість руху частинок, збільшується кількість мікростанів, тому підвищується термодинамічна імовірність i , відповідно, ентропія (рис.1). При переході речовини із одного агрегатного стану в інший різко змінюється невпорядкованість системи, тому ентропія змінюється стрибкоподібно ($\Delta S_{\text{плав}}$, $\Delta S_{\text{кип}}$).



$T_{\text{пл}}$ $T_{\text{кип}}$

T, K

Рисунок 4.1 – Змінення ентропії речовини при підвищенні температури

Значення ентропії складним чином відображує всю сукупність властивостей сполуки. На величину ентропії речовин впливають різні фактори:

-- *агрегатний стан* (ентропія зростає при переході із твердого стану в рідкий, і особливо, у газоподібний);

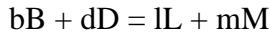
-- *молекулярна маса* (ентропія збільшується із зростанням молекулярної маси у ряді близьких за властивостями речовин, наприклад, для кисню (Дж/моль·К)

$$S^0_{298}(O) = 161; S^0_{298}(O_2) = 205; S^0_{298}(O_3) = 239);$$

-- *будова твердого тіла* (ентропія речовини з більш упорядкованою кристалічною решіткою нижча за ентропію тієї самої речовини з менш упорядкованою кристалічною структурою, а ентропія речовини в аморфному стані вища ніж ентропія цієї речовини у кристалічному стані);

Оскільки ентропія є функцією стану, то її змінення ΔS при протіканні хімічної реакції дорівнює сумі ентропій продуктів реакції за винятком суми ентропій вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Змінення ентропії системи (або просто ентропія хімічної реакції) для реакції загального вигляду



дорівнює

$$\Delta S = (lS_L + mS_M) - (bS_B + dS_D).$$

4.3.3. Другий закон термодинаміки

Другий закон термодинаміки має декілька формулювань. Для систем, в яких відсутні енергообмін і масообмін з навколишнім середовищем, він формулюється так:

в ізольованих системах самочинно протікають лише ті процеси, що супроводжуються зростанням ентропії.

Другий закон термодинаміки не є абсолютним законом природи, подібно до першого закону, а має статистичний характер, тобто поширюється лише на системи, які складаються з великої кількості частинок.

Хімічні реакції, які у більшості випадків відбуваються в неізольованих системах, не підлягають другому закону термодинаміки. Частина процесів протікає зі зменшенням ентропії і супроводжується змінням внутрішньої енергії (тепловий ефект) завдяки тому, що система обмінюється енергією з навколишнім середовищем. Коли хімічні реакції відбуваються із зменшенням ентропії, то зростає ентропія навколишнього середовища. Наприклад, хімічні реакції в організмі будь-якої живої істоти супроводжуються зменшенням ентропії, тому що збільшується впорядкованість системи. Але організм одержує енергію з навколишнього середовища (повітря, харчі), внаслідок чого зростає ентропія саме навколишнього середовища.

Під час протікання хімічних реакцій система обмінюється енергією з навколишнім середовищем, тобто вона не є

ізолюваною. При цьому, як правило, змінюються і ентропія і ентальпія.

Отже, в хімічних реакціях виявляються дві тенденції. Перша пов'язана з прагненням системи до утворення міцних зв'язків між частинками і виникнення більш складних сполук, що супроводжується зниженням внутрішньої енергії системи. За ізобарно-ізотермічних умов це характеризується **ентальпійним фактором** і виражається через ΔH (кДж/моль). Друга тенденція виявляється у прагненні до роз'єднування частинок, до безпорядку і зростанню ентропії. Ця тенденція характеризується **ентропійним фактором** і кількісно виражається добутком абсолютної температури на ентропію $T\Delta S$ (кДж/моль).

4.4. Напрявленість хімічних реакцій

4.4.1. Енергія Гіббса як критерій самочинного протікання процесів

Ентальпійний і ентропійний фактори, що відображають дві протилежні тенденції, не можуть бути вичерпним критерієм самочинного протікання процесів. Для ізобарно-ізотермічних процесів їх об'єднує функція, яка називається **енергією Гіббса процесу** (ΔG) і дорівнює:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (7)$$

Енергія Гіббса вимірюється у кДж/моль.

Рівняння (7) можна записати у вигляді:

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S. \quad (8)$$

Із (8) видно, що ентальпія хімічної реакції містить дві частини. Перший член рівняння (ΔG) дорівнює максимальній роботі A_p^{\max} , яку може виконати система при рівноважному проведенні процесу за ізобарно-ізотермічних умов, тобто

енергія Гіббса – це частина енергетичного ефекту

хімічної реакції, яку можна перетворити в роботу

$$-\Delta G = A_p^{\max}. \quad (9)$$

Знак мінус позначає, що система може виконати роботу над навколишнім середовищем при зменшенні енергії Гіббса у результаті реакції. Оскільки енергію Гіббса можна перетворити у роботу, то її іноді називають **вільною енергією**.

Другий член правої частини рівняння (8) – ентропійний фактор являє собою частину енергетичного ефекту, яку неможливо перетворити у роботу. Ця частина розсіюється у навколишнє середовище у вигляді теплоти, тому ентропійний фактор $T\Delta S$ називають **зв'язаною енергією**.

Енергія Гіббса є критерієм самочинного протікання хімічної реакції. Хімічна реакція принципово можлива, якщо енергія Гіббса зменшується, тобто

$$\Delta G < 0. \quad (10)$$

Рівняння (10) є умовою можливості самочинного перебігу реакції у прямому напрямку. Якщо

$$\Delta G > 0, \quad (11)$$

то реакція не може відбуватися самочинно. Рівняння (11) є умовою неможливості самочинного перебігу реакції у прямому напрямку. Нарешті, якщо

$$\Delta G = 0, \quad (12)$$

то реакція протікає як у прямому, так і в зворотному напрямку, а система перебуває у стані рівноваги. Порівнюючи рівняння (7) та (12), неважко визначити температуру $T_{\text{рівн}}$, при якій настає стан рівноваги

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{рівн}} \Delta S = 0,$$

звідки $\Delta H = T_{\text{рівн}} \Delta S$,

$$T_{\text{рівн}} = \Delta H / \Delta S. \quad (13)$$

На основі рівняння (13) можна обчислити температура-туру, вище якої відбувається змінювання знаку енергії Гіббса.

Знак енергії Гіббса ΔG дозволяє визначити з достатньою вірогідністю напрямком самочинного перебігу будь-якої реакції за відомими значеннями ΔH і ΔS .

Розглянемо декілька випадків.

1. Екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) завжди протікають самочинно у прямому напрямку, якщо внаслідок реакції збільшується кількість молів газоподібних речовин і, відповідно, $\Delta S > 0$. При цьому енергія Гіббса набуває від'ємних значень, $\Delta G < 0$.

2. Якщо у результаті екзотермічної реакції ($\Delta H < 0$) кількість молів газу зменшується ($\Delta S < 0$), то за умов низьких температур ентальпійний фактор переважає над ентропійним ($|\Delta H| > |T \Delta S|$) і $\Delta G < 0$, тобто реакція самочинно перебігає у прямому напрямку. Однак після досягнення рівноважної температури $T_{\text{рівн}}$ співвідношення ентальпійного та ентропійного факторів змінюється ($|\Delta H| < |T \Delta S|$), а енергія Гіббса набуває додатних значень ($\Delta G > 0$), тому стає неможливим самочинний перебіг прямої реакції, але протікає зворотна реакція.

3. Ендотермічна реакція ($\Delta H > 0$), у результаті якої зменшується кількість молів газоподібних речовин ($\Delta S < 0$), не може протікати самочинно у прямому напрямку за будь-яких температур, оскільки завжди $\Delta G > 0$.

4. Якщо внаслідок ендотермічної реакції ($\Delta H > 0$) збільшується кількість молів газоподібних речовин і відповідно ентропія системи ($\Delta S > 0$), то за низьких температур, коли $|\Delta H| > |T \Delta S|$, самочинно пряма реакція відбуватися не може ($\Delta G >$

0), а за умов високих температур ($T > T_{\text{рівн}}$) пряма реакція протікає самочинно.

4.4.2. Енергія Гіббса утворення речовини

Змінення енергії Гіббса системи при утворенні 1 моля сполуки із простих речовин, стійких при 298 K, називається енергією Гіббса утворення цієї сполуки ΔG_f .

Наприклад, енергія Гіббса утворення аміаку $\Delta G_f(\text{NH}_3(\text{г}))$ дорівнює енергії Гіббса реакції



Енергія Гіббса утворення простих речовин N_2 і H_2 вважається такою, що дорівнює нулю: $\Delta G_f(\text{N}_2) = 0$;
 $\Delta G_f(\text{H}_2) = 0$.

Якщо речовина і вихідні прості сполуки, з яких вона утворена, перебувають у стандартних станах (див. табл.1), то енергія Гіббса утворення називається **стандартною енергією Гіббса** даної речовини ΔG_f^0 .

4.4.3. Енергія Гіббса хімічних реакцій

Як і будь-яка термодинамічна функція, енергія Гіббса є функцією стану, тому її значення не залежать від шляху протікання процесу, а лише від початкового і кінцевого станів системи.

Енергію Гіббса хімічної реакції можна обчислити як суму енергій Гіббса утворення продуктів реакції за винятком суми енергій Гіббса утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Енергія Гіббса хімічної реакції загального вигляду

$$dD + bB = lL + mM$$

розраховується згідно з формулою:

$$\Delta G = l \Delta G_L + m \Delta G_M - d \Delta G_D - b \Delta G_B.$$

*Якщо вихідні речовини і продукти реакції перебувають у стандартних станах, то енергія Гіббса називається **стандартною енергією Гіббса хімічної реакції** ΔG^0*

і є критерієм самочинного протікання реакції за стандартних умов для вихідних речовин і продуктів реакції.

Зв'язок між ΔG і ΔG^0 виражається **рівнянням ізотерми Вант-Гоффа**, яке для наведеної реакції записується у вигляді:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(P^L) \cdot (P^M)}{(P^D) \cdot (P^B)}, \quad (14)$$

або

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_L^l \cdot P_M^m}{P_D^d \cdot P_B^b}, \quad (15)$$

де P^L, P^M, P^D, P^B – відносні парціальні тиски відповідних речовин; C_L, C_M, C_D, C_B – концентрації розчинених речовин.

Відношення під знаками логарифмів у рівняннях (14) і (15) є константами рівноваги K_p і K_c відповідно, які кількісно характеризують стан хімічної рівноваги. Враховуючи це, для стандартних умов рівняння (14) і (15) набувають вигляду

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_p = - RT 2,303 \lg K_p \quad (16)$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_c = - RT 2,303 \lg K_c \quad (17)$$

звідки

$$\Delta G^0$$

$$\Delta G^0$$

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^0}{RT}, \text{ або } \lg K_p = \frac{\Delta G^0}{2,303 RT}, \quad (18)$$

$$\ln K_c = - \frac{\Delta G^0}{RT}, \text{ або } \lg K_c = \frac{\Delta G^0}{2,303 RT}. \quad (19)$$

Користуючись рівняннями (18) і (19), можна обчислити значення константи рівноваги за даної температури Т.

Тема 5. Хімічна кінетика

Хімічна термодинаміка дозволяє передбачити принципову можливість чи неможливість самочинного перебігу реакції, а також розрахувати рівноважні концентрації реагуючих речовин. Однак цього недостатньо для визначення швидкості і механізму реакції та керування процесом. Тривалість реакції найчастіше не пов'язана із значенням її енергії Гіббса. Наприклад, термодинамічна імовірність реакції



значно вища за імовірність реакції нейтралізації



Але перша реакція за звичайних умов без каталізатора майже не протікає, а друга реакція відбувається практично миттєво. Такі якісні та кількісні змінення процесів, що протікають протягом деякого часу, пояснює хімічна кінетика.

5.1. Загальні поняття

Хімічна кінетика – це розділ хімії, який вивчає швидкість та механізм перебігу реакцій.

Отже, хімічна кінетика вирішує дві конкретні задачі:

1. визначення **механізму реакції**, тобто встановлення елементарних стадій процесу і послідовності їх протікання;

2. кількісний опис хімічної реакції, а саме: встановлення сурових співвідношень, що дають можливість обчислювати змінення кількості вихідних реагентів і продуктів протягом перебігу реакції.

Як правило, реакція протікає через декілька проміжних стадій, при складанні яких одержують сумарне рівняння реакції, тому **кінетичні рівняння**, які з урахуванням механізму реакції описують залежність швидкості від концентрації речовин, можна одержати лише експериментально. Встановлення механізму спирається на класифікацію реакції за **молекулярністю**,

що визначається числом молекул, які беруть участь у так званому елементарному акті – одиничному акті взаємодії або перетворення частинок, внаслідок чого утворюються нові частинки продуктів реакції чи проміжних сполук.

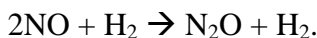
Мономолекулярними називаються реакції, в яких елементарним актом є перетворення однієї молекули. Наприклад:



Бімолекулярні – це такі реакції, елементарний акт у яких здійснюється при змінненні двох молекул:



У **тримолекулярних** реакціях елементарний акт здійснюється при одночасовому зіткненні трьох молекул:



Доведено, що одночасове зіткнення більш, ніж трьох молекул практично неможливе. Наявність у рівнянні хімічної

реакції великих стехіометричних коефіцієнтів (коли їх сума перебільшує 3) однозначно вказує на складний механізм реакції, що містить певну кількість елементарних актів.

5.2. Швидкість хімічної реакції

Швидкість хімічної реакції характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто кількість елементарних актів взаємодії або розкладання частинок протягом певного часу.

Розглядаючи питання хімічної кінетики, необхідно розрізнявати **гомогенні реакції**, які протікають в одній фазі і відбуваються одночасно в усьому об'ємі системи, і **гетерогенні реакції**, перебіг яких можливий лише на поверхні поділу фаз.

Швидкістю гомогенної реакції називається кількість речовини, що вступає в реакцію чи утворюється внаслідок реакції за одиницю часу в одиниці реакційного об'єму.

Оскільки відношення кількості речовини до одиниці об'єму є концентрація C , то швидкість гомогенної реакції дорівнює зміненню концентрації вихідних сполук чи продуктів реакції протягом часу. Причому, завдяки стехіометричному співвідношенню речовин у хімічній реакції, контроль за зміненням концентрації здійснюється для однієї сполуки, яку вибирають з практичних міркувань. Розрізняють середню ϑ і миттєву (або істинну) швидкості реакції. **Середня швидкість** реакції визначається різницею концентрацій ΔC речовини протягом певного часу Δt :

$$\vartheta = (C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \pm \Delta C / \Delta t, \quad (20)$$

де C_2 і C_1 – концентрації речовини у кінцевий τ_2 і початковий τ_1 моменти часу. Знак \pm у рівнянні (20) має такий зміст. Оскільки швидкість реакції завжди додатна, то при використанні ΔC для вихідної речовини, концентрація якої протягом часу зменшується ($C_{2, \text{вих}} < C_{1, \text{вих}}$, $C_{2, \text{вих}} - C_{1, \text{вих}} < 0$), беруть знак мінус .

Якщо швидкість визначають за змінюванням концентрацій одного з продуктів реакції, для якого $C_{2,\text{прод}} > C_{1,\text{прод}}$ і $C_{2,\text{прод}} - C_{1,\text{прод}} > 0$, то відношення $\Delta C/\Delta t$ треба брати із знаком плюс.

Швидкість реакції залежить від природи реагуючих речовин: деякі реакції протікають миттєво (вибух), інші можуть продовжуватися роками (корозія). На швидкість реакції впливає ще багато чинників: концентрація вихідних реагентів, площа поверхні дотику фаз (для гетерогенних процесів), температура, каталізатор, зовнішні чинники (наприклад, опромінювання).

5.2.1. Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів

Будь-яка реакція може здійснюватися лише за умов зіткнення молекул реагуючих речовин, тому швидкість реакції насамперед залежить від числа зіткнень, яке пропорційне концентрації реагентів. Ця закономірність була встановлена Гульдбергом і Вааге (1867 р.) і одержала назву **закону діючих мас**, який був сформульований таким чином:

швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, що стоять перед формулами відповідних речовин у рівнянні реакції.

Математичний вираз закону діючих мас для реакції



має вигляд:

$$v = k C_A^a \cdot C_B^b = k [A]^a \cdot [B]^b, \quad (23)$$

де квадратні дужки позначають концентрацію, а k – константа швидкості, яка не залежить від концентрації реагентів, але залежить від їх природи і температури. Із рівняння (23) випливає, що при концентраціях $C_A = C_B = 1$ моль/л, константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції. Отже, при постійній температурі константа швидкості має сталу величину і характеризує природу реагуючих речовин.

Як довів досвід, закон Гульдберга-Вааге виявився справедливим лише для обмеженого кола реакцій з невеликими стехіометричними коефіцієнтами, сума яких не перевищує 3, а для складніших процесів розрахунки давали значну похибку. Це пов'язано з тим, що для більшості взаємодій сумарне рівняння реакції не відображає дійсного механізму процесу з безліччю проміжних стадій, а є загальним виразом для вихідних речовин і продуктів. Тому показники ступенів у рівнянні (23) не повинні дорівнювати стехіометричним коефіцієнтам. Насправді вони мають формальний характер і визначаються експериментально. При цьому закон діючих мас набуває математичного вигляду, який має назву **кінетичного рівняння**:

$$v = k C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B} = k [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}, \quad (24)$$

де n_A і n_B - частинні порядки реакції за речовинами А і В відповідно, вони визначаються на практиці для кожної окремої реакції, а їх сума $n_A + n_B = n$ є **загальним порядком реакції**, який і характеризує механізм процесу.

Порядок реакції за реагентом – це експериментально визначена величина, що дорівнює показнику ступеня, в який необхідно піднести концентрацію даного реагенту, щоб теоретично розрахована швидкість реакції дорівнювала встановленій практично.

З урахуванням цього можна уточнити формулювання **закону діючих мас**:

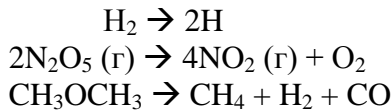
швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів у ступенях, що дорівнюють частинним порядкам реакції за реагентами.

Реакції можуть мати різні порядки, у тому числі й дробові. Якщо **порядок реакції нульовий**, швидкість не залежить від концентрації реагуючих речовин, $\vartheta = \text{const}$.

Швидкість реакції **першого порядку** характеризується кінетичним рівнянням

$$\vartheta = kc \quad (25)$$

і залежить від концентрації лише одного реагента. До таких реакцій належать дисоціація або розкладання молекул:



Дорівнюючи рівняння (21) і (25) і розділяючи перемінні, одержимо:

$$\begin{aligned} kc &= - \frac{dc}{d\tau} \\ \frac{dc}{c} &= - k d\tau. \end{aligned}$$

Рішення даного рівняння за початкових умов $C_{t=0} = C_0$ дає вираз:

$$C = C_0 \cdot e^{-k\tau}. \quad (26)$$

Підставивши (7) у (6), знайдемо

$$V = k C_0 e^{-k\tau}. \quad (27)$$

Як видно, концентрація реагентів і швидкість реакції першого порядку зменшується за експоненціальним законом. Рівняння (27) можна записати у вигляді

$$\ln (C_0/C) = k\tau, \quad (28)$$

звідки константа швидкості реакції

$$k = \frac{\ln (C_0/C)}{\tau}. \quad (29)$$

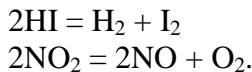
Швидкість реакції **другого порядку** для реагентів А і В підкоряється кінетичному рівнянню

$$\vartheta = k C_A \cdot C_B.$$

Якщо $C_A = C_B = C$, то

$$\vartheta = k \cdot C^2. \quad (31)$$

Другий порядок мають, наприклад, такі реакції:



Із зіставлення рівнянь (21) і (31) одержуємо:

$$\frac{dC}{C^2} = -k \, d\tau. \quad (32)$$

Розв'язок рівняння (32) для початкової умови $C_{\tau=0} = C_0$ має вигляд

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k\tau, \quad (33)$$

$$C = C_0$$

або

$$C = \frac{C_0}{1 + kC_0\tau}, \quad (34)$$

звідки константа реакції

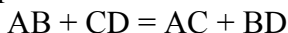
$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (35)$$

Таким чином, одиниці вимірювання константи швидкості залежать від порядку реакції.

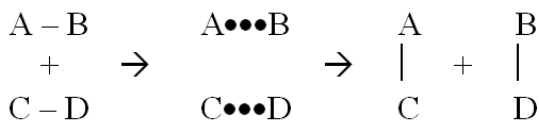
5.2.2. Енергія активації

Під час хімічної реакції руйнуються одні молекули та виникають інші, відбувається змінювання хімічних зв'язків і перерозподіл електронної густини. При цьому реакційна система проходить через перехідний стан – так званий **активований комплекс**.

Наприклад, перебіг реакції



можна виразити умовною схемою:



Вихідні молекули Активований комплекс Продукти реакції

В активованому комплексі старі зв'язки ще не розірвані, але вже послаблені, нові зв'язки намітилися, але ще не утворилися. Час існування комплексу дуже невеликий (10^{-13} с). При його розпаданні утворюються або продукти реакції, або знов вихідні речовини.

Умовою елементарного акту хімічної взаємодії є зіткнення частинок. Як доводить молекулярно-кінетична теорія газів і рідин, кількість зіткнень наслише велика, що усі реакції повинні відбуватися миттєво. Однак цього не спостерігається, оскільки не всі зіткнення є **ефективними**, тобто такими, що завершуються хімічною взаємодією.

Для досягнення ефективних зіткнень необхідно, щоб кінетична енергія молекул була не лише достатньою для послаблення чи розривання старих зв'язків, але і перевищувала енергію відштовхування (енергетичний бар'єр) між електронними оболонками реагуючих частинок.

Внаслідок перерозподілу енергії частина молекул у системі завжди має певний надлишок енергії порівняно з середньою енергією. Ці молекули здатні подолати енергетичний бар'єр і вступити в хімічну взаємодію. Такі реакційноздатні молекули називаються **активними**.

*Енергія переходу речовини у стан активованого комплексу, яка дорівнює різниці між середньою енергією молекул системи і енергією, необхідною для перебігу хімічної реакції, називається **енергією активації**.*

Отже, під час хімічного процесу перехід системи від вихідних речовин з енергетичним станом $E_{\text{вих}}$ у енергетичний стан продуктів реакції $E_{\text{прод}}$ здійснюється через енергетичний бар'єр, який визначається енергією активації реакції $E_{\text{акт}}$. При цьому різниця енергій у вихідному і кінцевому станах дорівнює тепловому ефекту реакції:

$$\Delta H = E_{\text{прод}} - E_{\text{вих}}.$$

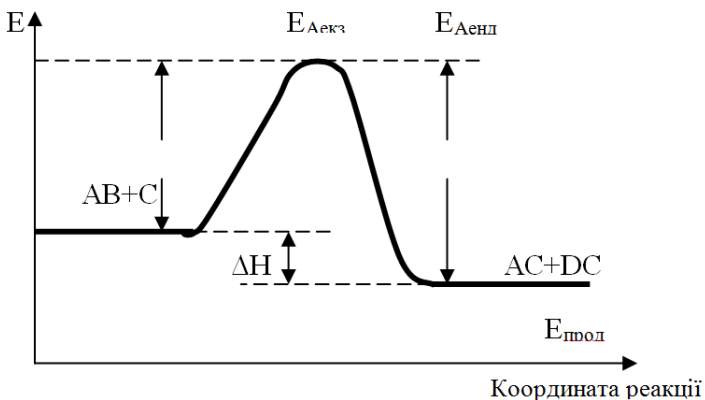


Рисунок 5.1 – Енергетична діаграма ходу реакції з утворенням активованого комплексу ABCD*

Система у перехідному стані активованого комплексу завжди має більшу енергію, ніж у вихідному і кінцевому станах (рис.4).

Як видно з рис. 4, екзотермічні реакції потребують з меншої енергії активації, ніж ендотермічні. Велика енергія активації (тобто високий енергетичний бар'єр) є причиною того, що багато хімічних реакцій при звичайних температурах не протікають, незважаючи на їх принципову термодинамічну можливість ($\Delta G < 0$). Так, за умов низьких температур самочинно не горять на повітрі нафта, вугілля, деревина, хоч для реакцій їх окиснення значення ΔG від'ємне.

5.2.3. Вплив температури на швидкість реакції

Підвищення температури зумовлює зростання загальної енергії реакційної системи, а це, в свою чергу, сприяє підвищенню швидкості руху і збільшенню відносного вмісту активних молекул. Вплив температури на швидкість реакції оцінюється за допомогою емпіричного **правила Вант-Гоффа**:

підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції приблизно у 2-4 рази

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (36)$$

де $T_2 - T_1 = \Delta T$ – збільшення температури, V_1 і V_2 – початкова і кінцева швидкість реакції, γ - температурний коефіцієнт швидкості, значення якого для ендотермічних реакцій вище, ніж для екзотермічних ($\gamma_{\text{енд}} > \gamma_{\text{екз}}$). Для більшості реакцій γ змінюється у межах 2-4.

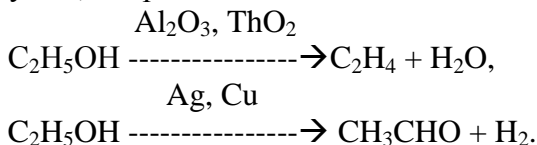
5.2.4. Каталіз

Найбільш потужним засобом інтенсифікації хімічних процесів є застосування каталізаторів.

Каталізатор – це речовина, що збільшує швидкість реакції, кількісно і якісно при цьому не змінюючись. Явище змінювання швидкості реакції під впливом каталізатора називається **каталізом**.

Речовини, які уповільнюють швидкість хімічних процесів, а самі при цьому не змінюються, називаються **інгібіторами**.

Важливою властивістю каталізаторів є їх **селективність** (вибірність), тобто здатність спрямовувати взаємодію одних і тих же самих речовин у різних напрямках для одержання бажаних продуктів, наприклад:



5.3. Швидкість гетерогенних реакцій

Гетерогенні реакції відбуваються на поверхні поділу фаз, яка і вважається реакційним простором.

Швидкістю гетерогенної реакції називається кількість речовини, що вступає в реакцію чи

утворюється внаслідок неї за одиницю часу на одиниці площини поверхні фаз.

$$g_{\text{гетерог}} = \pm \frac{\Delta v}{S \Delta \tau},$$

де Δv - різниця між кількістю речовини в кінцевий τ_2 і початковий τ_1 моменти часу ($\Delta v = v_2 - v_1$), S – площа поверхні. Необхідно зазначити, що площину поверхні твердого тіла не завжди легко виміряти, тому іноді швидкість гетерогенної реакції відносять не до одиниці поверхні, а до одиниці маси чи до одиниці об'єму.

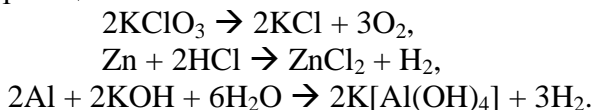
Особливістю кінетики гетерогенних реакцій є вплив площини реакційної поверхні на швидкість реакції.

5.4. Хімічна рівновага

5.4.1. Необоротні і оборотні хімічні реакції

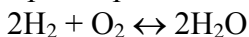
Необоротними називаються хімічні реакції, які відбуваються лише в прямому напрямку до повного витрачання вихідних реагентів.

З точки зору термодинаміки, відповідно до рівняння енергії Гіббса ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S$) необоротні процеси супроводжуються зменшенням ентальпії ($-\Delta H$) і збільшенням ентропії ($+\Delta S$). Це означає, що енергія Гіббса за будь-яких умов завжди матиме від'ємне значення ($\Delta G < 0$). Приклади необоротних реакцій:

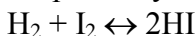


Оборотними називаються реакції, які одночасно відбуваються в прямому і в зворотному напрямках.

Оборотні реакції найчастіше супроводжуються зменшенням ентальпії (- ΔH) і ентропії (- ΔS) системи, причому ΔG може мати від'ємне значення (переважає ентальпійний фактор) або додатне (при високих температурах, коли переважає ентропійний фактор). Для таких процесів за певних умов можлива пряма чи зворотна реакція. Наприклад, реакція



при температурі 800-1500⁰С протікає в прямому напрямку, а при 3000-4000⁰С – у зворотному. А для реакції



при 300-400⁰С характерний перебіг як у прямому, так і зворотному напрямку.

5.4.2. Умова хімічної рівноваги

При деякій температурі ентальпійний і ентропійний фактори можуть зрівнятися, дві протилежних тенденції будуть зрівноважувати одна одну, тобто $\Delta H = T \Delta S$ і $\Delta G = 0$. Це є термодинамічною умовою хімічної рівноваги.

Хімічною рівновагою називається такий стан системи, при якому концентрації всіх речовин залишаються незмінними.

Хімічна рівновага має динамічний характер. Це означає, що швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної. При хімічній рівновазі концентрація (або парціальні тиски у випадку газів) вихідних речовин і продуктів реакції, які не змінюються протягом часу, називаються **рівноважними концентраціями** (або рівноважними парціальними тисками).

5.4.3. Константа хімічної рівноваги

Для загальної реакції



швидкості прямої (V_1) і зворотної (V_2) реакцій, відповідно до закону діючих мас дорівнюють:

$$V_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b,$$

$$V_2 = k_2 [L]^l \cdot [M]^m.$$

Але у стані хімічної рівноваги $V_1 = V_2$, тому

$$K_1 [A]^a \cdot [B]^b = k_2 [L]^l [M]^m,$$

звідки

$$\frac{k_1 [L]^l \cdot [M]^m}{k_2 [A]^a \cdot [B]^b} = \dots \quad (41)$$

При даній температурі константи швидкості прямої k_1 і зворотної k_2 реакцій є величинами сталими, тому їх відношення k_1/k_2 теж стала величина, яка позначається великою літерою K і називається константою рівноваги:

$$K_c = \frac{k_1 [L]^l \cdot [M]^m}{k_2 [A]^a \cdot [B]^b} \quad (42)$$

Аналогічний вигляд матиме константа рівноваги для газофазних реакцій з використанням парціальних тисків (p'):

$$K_p = \frac{(p'_L)^l \cdot (p'_M)^m}{(p'_A)^a \cdot (p'_B)^b} \quad (43)$$

Рівняння (42) і (43) є варіантами математичного виразу **закону діючих мас** для стану рівноваги:

При постійній температурі відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, є величиною сталою.

Оскільки константа рівноваги пов'язана з енергією Гіббса рівнянням ізотерми Вант-Гоффа

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad (44)$$

то за відомим значенням ΔG можна розрахувати константу хімічної рівноваги:

$$K_p = \exp (- \Delta G^0 / RT). \quad (45)$$

Якщо всі реагенти перебувають у газоподібному стані і підпорядковані законам ідеальних газів, то зв'язок між K_C і K_p можна виразити рівнянням

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta v}, \quad (46)$$

де Δv - змінення кількості молів газів внаслідок реакції,

$$\Delta v = (l + m) - (a + b).$$

Як впливає з рівнянь (45) і (46) константа рівноваги залежить від температури. Якщо в (44) підставити вираз енергії Гіббса ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$) і провести перетворення, то одержимо:

$$\Delta H^0 - T \Delta S^0 = - RT \ln K_p,$$

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R},$$

або

$$K_p = \exp (- \Delta H^0/RT) \exp (S^0/R). \quad (46)$$

Із зростанням абсолютного значення ΔH і зниженням температури чутливість константи рівноваги до змінювання температури підвищується.

5.4.4. Вплив зовнішніх чинників на хімічну рівновагу

Стан хімічної рівноваги за постійних умов може зберігатися будь-який час. Проте при змінюванні умов стан рівноваги порушується.

Процес змінювання концентрацій, викликаний порушенням рівноваги, називається зміщенням, або зсувом рівноваги.

Змінювання зовнішніх чинників може по-різному впливати на швидкість прямої та зворотної реакцій. Внаслідок цього хімічна рівновага зміщується у той чи інший бік. Якщо відбувається збільшення концентрацій речовин, що стоять у правій частині рівняння реакції, то вважають, що рівновага зміщується вліво, тобто у напрямку прямої реакції. А при збільшенні концентрації речовин, що стоять у лівій частині рівняння реакції, рівновага зміщується вправо, у напрямку зворотної реакції.

Через деякий час у системі знову встановиться рівновага, але вже за інших умов.

Характер зміщення рівноваги залежно від дії зовнішніх чинників визначається за **принципом Ле Шател'є** (1882 р.):

Якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти зовнішнім чинником, то рівновага зміщується у напрямі процесу, який послаблює цю дію.

Принцип Ле Шател'є впливає із закону діючих мас. Якщо система перебуває у рівновазі за умов постійної температури, то при зовнішній дії константа рівноваги залишається сталою. Тому будь-яке змінювання рівноважних концентрацій (або парціальних тисків) однієї чи декількох речовин приводить до такого змінювання рівноважних концентрацій (парціальних тисків), яке забезпечує сталість константи рівноваги.

З принципу Ле Шательє випливає ряд загальних положень:

-- при збільшенні концентрації деякої речовини, що бере участь у рівновазі, рівновага зміщується у бік витрачання цієї речовини; при зменшенні концентрації – у бік її утворення;

-- при підвищенні температури рівновага системи, що перебуває у стані рівноваги, зміщується у напрямку ендотермічної реакції, а при зниженні – у бік екзотермічної;

-- підвищення тиску приводить до зміщення рівноваги у бік утворення меншої кількості молекул газу (тобто речовин, які займають менший об'єм), а при зниженні тиску – у бік утворення більшої кількості молекул газу; якщо об'єм системи під час реакції не змінюється, то змінювання тиску не впливає на стан рівноваги;

-- каталізатор, однаково прискорюючи і пряму і зворотну реакції, не зміщує рівновагу, але сприяє її скорішому встановленню.

Принцип Ле Шательє має велике практичне значення, особливо для хімічної промисловості. Однак він справедливий не лише для хімічних реакцій, а поширюється на всі системи, що перебувають у стані динамічної рівноваги.

Тема 6. Електродні процеси, їх біологічна роль та застосування в медицині

6.1. Загальні поняття електрохімії

Електрохімія – це наука, що вивчає електрохімічні процеси та фізико-хімічні властивості іонних систем (розчинів, розплавів та твердих електродитів).

Електрохімічними процесами називаються явища, які протікають на межі поділу фаз за участю заряджених частинок.

Електрохімічні процеси умовно поділяються на дві основні групи за такими ознаками:

- перетворення хімічної енергії в електричну, при якому за рахунок хімічної окисно-відновної реакції виникає різниця потенціалів та виконується робота;
- перетворення електричної енергії у хімічну.

Сукупність усіх речовин, що беруть участь у конкретному електрохімічному процесі, називається електрохімічною системою.

6.1.1. Подвійний електричний шар

При контакті електропровідної та іонопровідної фаз (метал-розчин його солі) відбувається перехід заряджених частинок через межу поділу. Навіть при зануренні металевої пластинки у дистильовану воду іони металу під дією полярних молекул води теж можуть відриватися від поверхні й гідратованими переходити у рідину. Перехід заряджених частинок із однієї фази в іншу супроводжується порушенням балансу в кожній фазі та спричиняє виникнення подвійного електричного шару.

***Подвійний електричний шар (ПЕШ)** – це тонкий шар просторово розділених електричних зарядів протилежних знаків, утворення яких на межі поділу фаз супроводжується виникненням різниці потенціалів.*

Внаслідок цієї взаємодії може відбуватися як окиснення металу та перехід гідратованих іонів у розчин, так і зворотний процес – відновлення катіонів металу із розчину та осадження їх на

пластинці. Коли швидкості обох процесів вирівнюються, встановлюється динамічна рівновага



Разом вони складають ПЕШ, між обкладками якого виникає стрибок потенціалу (рис. 6.1а).

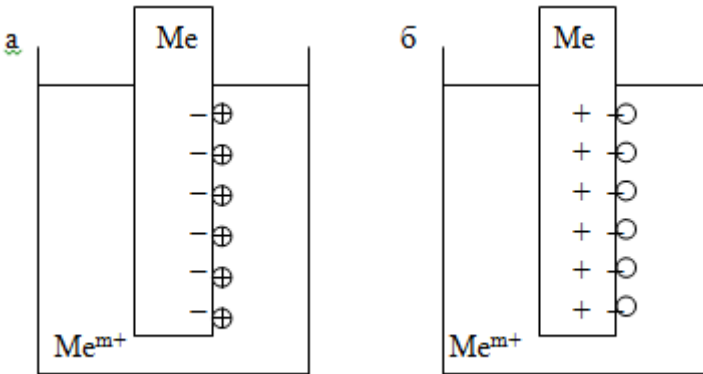


Рисунок 6.1 – Схеми виникнення подвійного електричного шару

6.1.2. Електродні потенціали

Кількісною характеристикою подвійного електричного шару є електродний потенціал ε , який може набувати додатного або від'ємного значення.

Електродним потенціалом називається певна різниця електростатичних потенціалів, що виникає між електродом і електролітом при їх контакті.

Абсолютне значення електродного потенціалу \mathcal{E} виміряти неможливо, оскільки введення будь-яких вимірювальних приладів неминуче призводить до появи нової контактної

різниці потенціалів. Тому необхідно мати еталонний електрод, щоб відносно нього вимірювати електродні потенціали усіх електрохімічних систем. З цією метою створені **електроди порівняння**, за які найчастіше використовують водневий, хлорсрібний чи каломельний електроди. Важливішим серед них є водневий електрод, що має досить просту конструкцію (рис.6.2.).

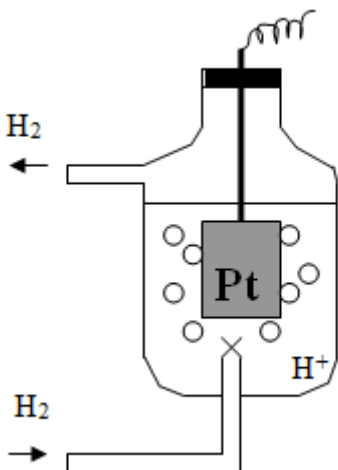
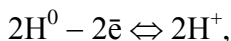


Рисунок 6.2 – стандартний водневий електрод

Платинову пластину (або дріт), що для збільшення поверхні і кращої адсорбції водню вкрита губчастою платиною, занурюють у розчин сірчаної кислоти концентрації 1 моль/л, через який під тиском 101325Па при 298К пропускають водень. Активність іонів водню у такому розчині дорівнює 1 моль/л. Платина каталізує розпадання молекули водню на атоми ($H_2 \leftrightarrow 2H$), тому на межі поділу метал–розчин встановлюється рівновага.



якій відповідає потенціал водневого електрода $\mathcal{E}^0_{2H^+/H_2}$.

За стандартних умов (298К, 101325 Па, $a_{H^+} = 1$ моль/л)

потенціал стандартного водневого електрода вважають таким, що дорівнює нулю, $\mathcal{E}^0_{2H^+/H_2} = 0$.

У парі із стандартним водневим електродом метал відносно нього може заряджатися негативно чи позитивно. Залежно від цього електродному потенціалу металу приписують знак мінус або плюс відповідно.

На значення електродних потенціалів впливають різні чинники (природа металу і електроліту, температура і концентрація розчину тощо), тому для порівняльної характеристики хімічної активності металів необхідно знати їх потенціали, виміряні за однакових, стандартних умов.

Стандартним електродним потенціалом \mathcal{E}^0 називається потенціал, виміряний відносно стандартного водневого електрода за стандартних умов при активності іонів металу в розчині 1 моль/л.

Значення стандартних електродних потенціалів характеризують силу окисників і відновників: чим вище значення \mathcal{E}^0 , тим активнішим окисником є окиснена форма електрохімічної системи, і навпаки, чим нижче значення \mathcal{E}^0 , тим активнішим відновником є відновлена форма.

На практиці електрохімічні процеси дуже рідко відбуваються за стандартних умов. А за реальних умов числове значення електродного потенціалу розраховують за **рівнянням Нернста**

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (1)$$

де \mathcal{E}^0 – стандартний електродний потенціал; R – універсальна молярна стала, R = 8,314 Дж/моль·К; T – температура, К; F – стала Фарадея, F = 96500 Кл; z – кількість електронів, що беруть

участь в елементарному акті електрохімічного процесу; [Ox] і [Red] – концентрація відповідно окисненої та відновленої форм.

Підстановка значень R, F і T = 298 K та перехід від натурального логарифма до десяткового спрощує рівняння Нернста

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (2)$$

Для металевого електрода, зануреного у розчин власної солі, концентрація відновленої форми залишається сталою ($[\text{Me}^0] = \text{const}$), тому рівняння Нернста набуває вигляду

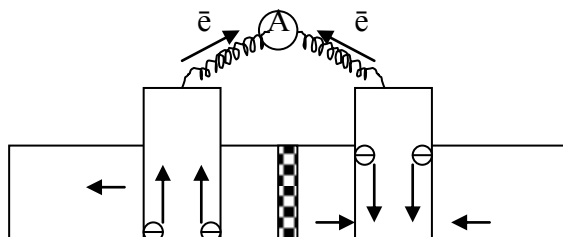
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{m+}] \quad (3)$$

6.2. Гальванічні елементи

Гальванічними елементами називаються хімічні джерела електричного струму, що складаються з однієї гальванічної комірки.

Отже, катодом (окисником) є електрод, виготовлений з менш активного металу, електродний потенціал якого має додатніше значення, – саме тому катод у схемах гальванічних елементів позначається знаком плюс. І навпаки, анодом (відновником) є електрод, виготовлений з більш активного металу, у якого електродний потенціал має від’ємніше значення, тому анод позначається знаком мінус.

Для прикладу розглянемо **гальванічний елемент Якобі–Даніеля** (рис. 4). Він складається з цинкової та мідної пластин, занурених у розчини відповідно ZnSO_4 і CuSO_4 концентрацій 1 моль/л. Для запобігання перемішуванню розчини розділені напівпроникною пору ватою перегородкою, через яку можуть проходити іони.



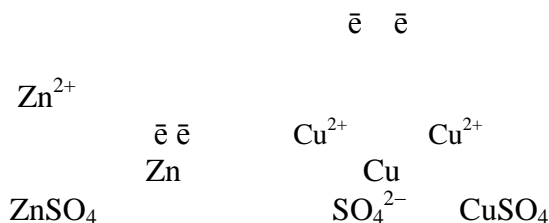
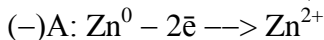
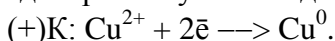


Рисунок 6.3 – Гальванічний елемент Якобі–Данієля

Якщо ланцюг замкнути, то завдяки різниці потенціалів ($\mathcal{E}^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$, $\mathcal{E}^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$) частина електронів переходить з більш активного цинку на менш активну мідь. Це спричиняє порушення подвійного електричного шару одночасно і на цинковому аноді (його потенціал підвищується), і на мідному катоді (потенціал зменшується). Однак обидві системи Zn^{2+}/Zn і Cu^{2+}/Cu знов прагнуть до стану рівноваги, який досягається за рахунок окиснення атомів цинку на аноді



і відновлення іонів міді із розчину на катоді



Завдяки протіканню обох напівреакцій зберігається різниця потенціалів між електродами і виникає постійний електричний струм – напрямлений рух електронів у зовнішньому ланцюгу від анода до катода.

Атоми цинку з поверхні електрода внаслідок окиснення перетворюються на іони і, гідратуючись, переходять у прианодний розчин, який повинен заряджатися позитивно. З іншого боку, катіони Cu^{2+} , що містяться у прикатодному розчині, переміщуються до катода і відновлюються на ньому, тому за рахунок надлишкової, некомпенсованої кількості іонів SO_4^{2-} цей розчин має заряджатися негативно. Однак електронейтральність розчинів забезпечується переходом іонів SO_4^{2-} через порувату перегородку з прикатодного простору в прианодний, тобто у напрямку, протилежному рухові катіонів Zn^{2+} і Cu^{2+} .

Схема гальванічного елемента Якобі–Данієля зображується так:



де однією вертикальною рисою позначається межа поділу між електродом і електролітом, а двома – між розчинами солей. Іноді на таких схемах зазначаються концентрації розчинів електролітів.

Електричний струм, що проходить по зовнішньому ланцюгу гальванічного елемента, може виконувати роботу, яка набуває максимального значення при оборотному протіканні процесу. Для одного моля речовини максимальна корисна робота A_{\max} залежить від електрорушійної сили (ЕРС):

$$A_{\max} = z F E, \quad (9)$$

де E – електрорушійна сила, тобто максимальне значення напруги гальванічного елемента, яке відповідає оборотному перебігу реакції.

За умов сталих температури і тиску максимальна корисна робота дорівнює взятій з протилежним знаком енергії Гіббса, тому

$$\Delta G = - z F E. \quad (10)$$

Якщо концентрації (точніше, активності) всіх речовин, що беруть участь в електрохімічному процесі, дорівнюють 1 моль/л, то за стандартних умов ЕРС елемента називається *стандартною рушійною силою*. Тоді

$$\Delta G^0 = - z F E^0. \quad (11)$$

Зважаючи на те, що стандартна енергія Гіббса реакції пов'язана з константою рівноваги співвідношенням

$$\Delta G^0 = - RT \ln K, \quad (12)$$

і зіставляючи рівняння (11) і (12), отримаємо зв'язок між стандартною ЕРС гальванічного елемента і константою рівноваги електрохімічного процесу:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K. \quad (13)$$

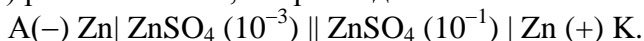
Електрорушійна сила гальванічного елемента завжди додатна, її можна розрахувати за формулою

$$E = \varepsilon_K - \varepsilon_A. \quad (14)$$

Залежність значення електродного потенціалу від концентрації електроліту є основою концентраційних гальванічних елементів.

*Гальванічний елемент, складений з електродів одного і того самого металу, занурених у розчин солі цього металу різних концентрацій, називається **концентраційним гальванічним елементом.***

У концентраційному гальванічному елементі роль анода відіграє електрод, занурений у більш розведений розчин, а катода – той, що знаходиться у розчині вищої концентрації. У схемах таких елементів обов'язково зазначаються концентрації (моль/л) розчинів солей, наприклад:



6.3. Окисно-відновні реакції

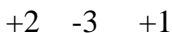
Окисно-відновними називаються хімічні реакції, при яких змінюються ступені окиснення у атомів одного або декількох елементів, що входять до складу вихідних речовин.

6.3.1. Ступінь окиснення

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в молекулі, який визначається, виходячи з припущення, що молекула складається з одноатомних іонів.

При цьому знак заряду гіпотетичного іона встановлюється з урахуванням полярності ковалентного зв'язку

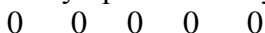
та зміщення спільних електронних пар у бік атома більш електронегативного елемента, який набуває від'ємного ступеня окиснення, а атом з меншою електронегативністю – додатного. Ступінь окиснення записується арабськими цифрами угорі над символом хімічного елемента з попереднім знаком “+” або “-” ,



наприклад, Fe, N, H. Слід зазначити, що заряди іонів у сполуках на відміну від ступеня окиснення записуються арабськими цифрами із знаком “+” або “-” після цифри і розміщуються угорі справа від символів хімічних елементів, наприклад, Mg^{2+} , Cl^- , PO_4^{3-} .

Визначається ступінь окиснення атомів у сполуках, виходячи з таких положень.

1. Атоми елементів у простій сполуці мають нульовий



ступінь окиснення: N_2 , O_3 , S_8 , P_4 , Ne.

2. Ступінь окиснення кисню у складних сполуках дорівнює

-2, за винятком



1/2

пероксидів (H_2O_2 , Na_2O_2), озонідів (KO_3), надпероксидів (K_2O_4), фторидів



кисню (OF_2 , O_2F_2).

3. Водень у складних сполуках має ступінь окиснення +1,



крім гідридів активних металів (CaH_2 , $NaNH_2$).

4. Фтор, як найбільш електронегативний елемент, у складних сполуках виявляє ступінь окиснення -1.

5. Ступінь окиснення лужних металів у сполуках дорівнює +1, а лужноземельних - +2.

6. У нейтральних молекулах та кристалах алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів дорівнює нулю, а у будь-якому іоні – заряду іона. Завдяки цьому можна визначити ступінь окиснення атомів усіх елементів у молекулі або іоні, наприклад:

$$+2 \text{ x} - 2$$

$$\text{BaSO}_4 \quad +2 + X + 4 \cdot (-2) = 0, \quad X = -2 - 4 \cdot (-2) = +6,$$

$$2\text{x} - 2$$

$$(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-} \quad 2X + 7 \cdot (-2) = -2, \quad X = 1/2 (-2 - 7 \cdot (-2)) = +6.$$

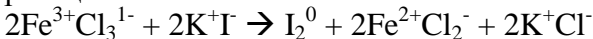
6.3.2. Загальні поняття про окисно-відновні процеси

*Процес віддавання атомом електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення, називається **окисненням**, а процес приєднання електронів, при якому ступінь окиснення зменшується, – **відновленням**.*

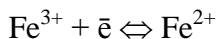
Ці ж самі назви зберігаються і в тому випадку, коли електрони лише зміщуються від якогось атома (процес окиснення) або до нього (процес відновлення). Обидва процеси є обов'язковими та взаємозалежними складовими однієї загальної реакції і відбуваються одночасно, тому неможливо протікання відновлення без окиснення і навпаки.

*Речовина, що містить атоми елемента, які приєднують електрони і зменшують свій ступень окиснення, називається **окисником**,*

Окислитель в результате реакции восстанавливается. Так, в реакции



окислителем является ион Fe^{3+} :

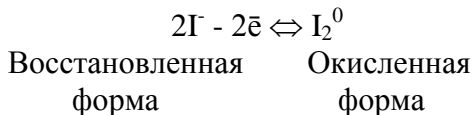


Окисленная
форма

Восстановленная
форма

*а речовина, атоми елемента якої віддають електрони і підвищують свій ступінь окиснення, називається **відновником**.*

Восстановитель в результате реакции окисляется. Восстановителем в данной реакции является ион Г:



Соединения, содержащие атом какого-либо элемента в низшей степени окисления, могут быть только восстановителями, так как они способны отдавать электроны и повышать свою степень окисления. К ним относятся, например, металлы, галогенид-ионы, сульфиты, аммиак и др.

Соединения элемента в высшей степени окисления могут быть только окислителями, так как они способны принимать электроны и понижать свою степень окисления, например, HNO_3 , KMnO_4 , PbO_2 , Cr_2O_3 .

Соединения, в которых содержатся атомы элементов с промежуточными степенями окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, сульфиты, нитриты, SO_2 , Co , MnO_2 и т.д.

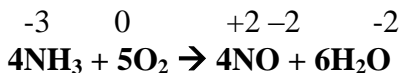
6.3.3. Рівняння окисно-відновних реакцій

в окисно-відновних реакціях кількість електронів, які віддає відновник, повинна дорівнювати кількості електронів, яку приймає окисник.

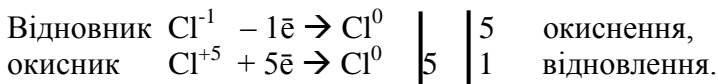
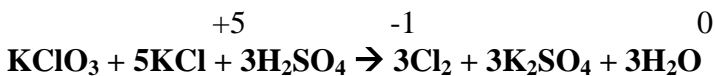
6.3.4. Типи окисно-відновних реакцій

Окисно-відновні реакції поділяють на три типи.

1. **Міжмолекулярні окисно-відновні реакції**, в яких елемент-окисник і елемент-відновник входять до складу різних сполук, наприклад:

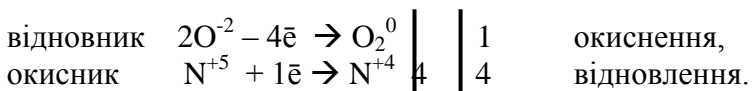


До цього типу належать також реакції між різними речовинами, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення:

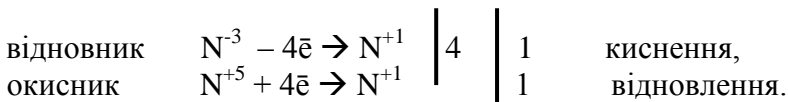
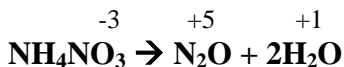


2. **Внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції**, в яких елемент-окисник і елемент-відновник входять до складу однієї сполуки.

3.

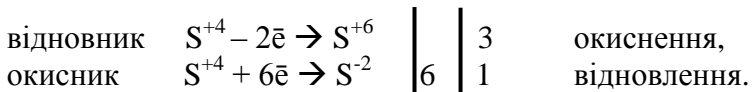
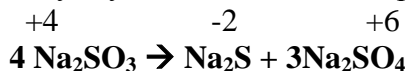


До цього типу належать і реакції розкладання речовин, які містять атоми одного елемента у різних ступенях окиснення:



4. **Диспропорціювання** – це такі окисно-відновні реакції, які супроводжуються одночасним зменшенням і збільшенням

ступеня окиснення атомів одного й того ж самого елемента, що входить до складу молекул однієї сполуки. Реакціям диспропорціювання підлягають лише речовини, що містять елемент у проміжному ступені окиснення, наприклад:



Тема 7. Фізико-хімія поверхневих явищ

7.1. Поверхневі явища

Колоїдна хімія – наука про дисперсні системи і поверхневі явища. Колоїдно-хімічні закономірності виявляються у рослинному і тваринному світі, практично в усіх сферах діяльності людини.

Поверхневими називають явища, які пов'язані з особливостями поверхні поділу фаз. Вони обумовлені поверхневою енергією і властивостями дисперсних систем. Проходження біохімічних процесів на поверхні поділу фаз складає основу життєдіяльності. Первинним актом транспортування речовин крізь біологічну мембрану є адсорбція речовини на біомембрані; еритроцити адсорбують та розносять α -амінокислоти до різних органів; дія біокатализатора починається з адсорбції субстрату на поверхні ферменту.

Поверхневий натяг є важливим параметром, який визначає властивості поверхні поділу фаз. Поверхня поділу фаз має вільну поверхневу енергію внаслідок того, що міжмолекулярні сили зчеплення на межі поділу фаз не однакові. Розглянемо систему рідина – газ (Р-Г): молекули, які знаходяться всередині рідини, оточені такими самими молекулами і їх силові поля повністю компенсовані (рис.4.1). Молекули, які перебувають на межі поділу фаз, зазнають

неоднакового притягання з боку молекул рідкого та газоподібного середовищ і мають некомпенсовані силові поля. Молекули рідини на поверхні зазнають дії сил, які намагаються втягнути їх всередину, при цьому поверхня рідини зменшується.

Поверхневим натягом є сила, розрахована на одиницю довжини периметра, який обмежує поверхню рідини, Н/м : $\sigma = F/S$. Для води поверхневий натяг $72,75 \text{ мДж/м}^2$ або $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$, для олії він складає 33 мДж/м^2 , тобто набагато менший.

Речовини, які зменшують поверхневий натяг чистих розчинників і концентруються на поверхні поділу фаз, мають назву *поверхнево-активних речовин (ПАР)*. До них належать органічні кислоти (R-COOH), спирти (R-OH), аміни (R-NH₂), сульфопохідні (R-SO₃H), синтетичні миючі засоби, мила, білки тощо.

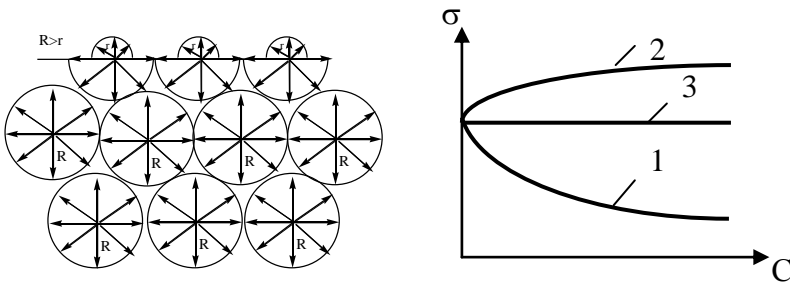


Рисунок 7.1 – Схема дії міжмолекулярних сил всередині рідини та на її поверхні

Рисунок 7.2 – Ізотерма поверхневого натягу: 1- для поверхнево-активних речовин; 2- для поверхнево-інактивних речовин; 3 – для речовин, які не впливають на поверхневий натяг; σ_0 - поверхневий натяг чистого розчинника

Молекула ПАР дифільна і має полярну і неполярну частини. Полярна частина гідрофільна і сприяє розчиненню ПАР у воді, а неполярна частина гідрофобна і сприяє розчиненню ПАР у неполярних розчинниках. При розчиненні ПАР у воді поверхневий натяг зменшується (поверхневий натяг $0,005 \text{ М}$ розчину стеарату натрію приблизно 30 мДж/м^2). При

додаванні ПАР у рідину взаємодія їх з диполем води (розчинника) слабкіша, ніж взаємодія між молекулами води, і молекули ПАР виштовхуються в поверхневий шар, де концентруються. Підвищення концентрації ПАР приводить до зниження поверхневого натягу, що можна виразити ізотермою поверхневого натягу (рис.7.2)

Здатність речовини при адсорбції на межі поділу фаз знижувати поверхневий натяг залежно від його концентрації в об'ємі називають *поверхневою активністю* ($\Delta\sigma/\Delta C$). Для ПАР $\Delta\sigma/\Delta C < 0$, а адсорбція більше нуля (позитивна).

Поверхнева активність ПАР одного гомологічного ряду збільшується в 3-3,5 разу при збільшенні вуглеводневого радикалу на одну $-\text{CH}_2-$ групу (*правило Дюкло-Траубе*). Дія правила обмежена кількістю атомів вуглецю у молекулі ($< \text{C}_8$). Збільшення атомів вуглецю приводить до зменшення поверхневого натягу, але не в такій залежності.

Речовини, які збільшують поверхневий натяг рідини, називають *поверхнево-інактивними речовинами (ПІР)*. До них належать неорганічні соли, кислоти, основи (рис.7.2). Концентрація ПІР у поверхневому шарі менша, ніж в об'ємі, і поверхнева активність більша нуля ($\Delta\sigma/\Delta C > 0$), а адсорбція негативна.

Деякі речовини, наприклад багатоатомні спирти (гліцерин, етиленгліколь), вуглеводи, не впливають на поверхневий натяг ($\Delta\sigma/\Delta C = 0$). Вони рівномірно розподілені в об'ємі розчинника і на поверхні поділу фаз (рис.7.2). Адсорбція не спостерігається.

Мимовільне накопичення однієї речовини на межі поділу фаз називається *адсорбцією*. Адсорбція є поверхневим явищем і відбувається мимовільно. Речовина на поверхні якої відбувається адсорбція, є *адсорбент*; речовина, яка адсорбується, має назву *адсорбтив*; надлишок адсорбтиву у розчині називається *адсорбатом*.

Залежно від агрегатного стану адсорбенту і адсорбтиву розрізняють адсорбцію на межі твердого тіла та газу (Т-Г);

рідини і газу (Р-Г); рідини і ПАР (Р-Р); твердого тіла і рідини (Т-Р).

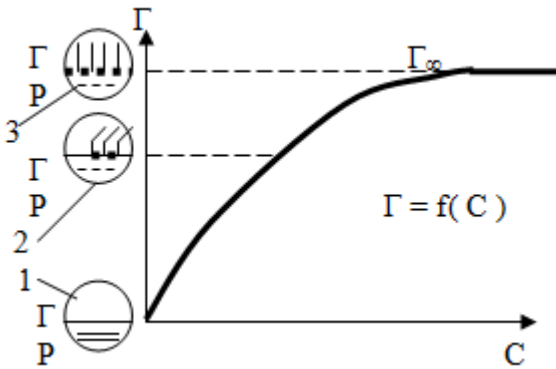


Рисунок 7.3 – Ізотерма адсорбції поверхнево-активної речовини. 1- чистий розчинник; 2 - ненасичений мономолекулярний шар ПАР; 3 - насичений мономолекулярний шар ПАР

Розглянемо адсорбцію Р-ПАР. Залежність між адсорбцією, концентрацією ПАР та зміною поверхневого натягу виражає фундаментальне рівняння Гіббса, [моль/м²]

$$\Gamma = -C/RT / (\Delta\sigma/\Delta C),$$

де $\Delta\sigma$ - зміна поверхневого натягу, що відповідає зміні концентрації ΔC ; $\Delta\sigma/\Delta C$ – поверхнева активність; R - універсальна газова стала; T - температура.

Виходячи з експериментальних даних на основі рівняння Гіббса будують ізотерму адсорбції $\Gamma = f(C)$ (рис. 7.3).

Внаслідок дифільної будови молекули ПАР адсорбуються на межі поділу фаз вода-повітря, при цьому орієнтуються певним чином. Гідрофільна частина молекули (позначена кружком) має спорідненість з полярними молекулами води і взаємодіє з нею, а неполярна гідрофобна частина (позначена паличкою) виштовхується у неполярну фазу (повітря). При деякій концентрації розчину ПАР встановлюється гранична адсорбція, і на поверхні води утворюється моношар, тобто один ряд адсорбованих молекул. *Гранична адсорбція* – це адсорбція у момент утворення моношару адсорбату, складеного із молекул

ПАР. В цей час адсорбція не зростає і залишається постійною, оскільки поверхневий шар повністю заповнений (процес динамічний). Доведено, що 1 м^2 площі адсорбційного моношару вміщує одну і ту саму мінімальну кількість ПАР одного гомологічного ряду, тому можна розрахувати площину однієї молекули, яку вона займає

$$S_o = 1 / (\Gamma_{\infty} N_A),$$

де N_A –число Авогадро, яке дорівнює $6,024 \cdot 10^{23}$.

Товщина моношару залежить від довжини вуглецевого радикала. Товщину моношару визначають за формулою

$$\delta = (\Gamma_{\infty} M) / \rho,$$

де M –молекулярна маса ПАР; ρ -густина.

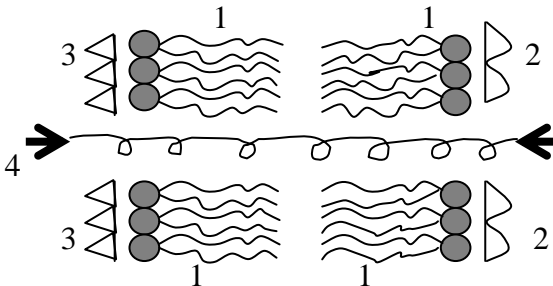


Рисунок 7.4 – Схема будови біологічної мембрани типу сендвіча: 1- подвійний шар фосфоліпідів; 2 – шар білків; 3 – шар полісахаридів; 4 – білки, які пронизують наскрізь біомембрану

В основу сучасних уявлень про будову біологічних мембран покладено теорію про будову мономолекулярного шару. Біологічна мембрана клітини складається з двох шарів фосфоліпідів, молекули яких у водних розчинах організму утворюють багатомолекулярні структури, які мають певне упорядковане розміщення. Гідрофобні частини молекули фосфоліпідів повернуті всередину і взаємодіють одна з одною.

Гідрофільні частини повернені - назовні і взаємодіють з водою, при цьому на них адсорбовані молекули фібрилярних і глобулярних білків, полісахаридів (рис.7.4).

Білки можуть бути як на поверхні біомембран, так і пронизувати наскрізь біомембрану. Вважають, що активний транспорт речовин крізь мембрану здійснюється внаслідок конформаційних змін білків, які пронизують біологічну мембрану.

Адсорбція на твердих поверхнях. Характерною особливістю твердих поверхонь є пористість. Тверді поверхні як адсорбентів використовують для адсорбції газів (Т-Г) або рідин (Т-Р). Адсорбція газів і рідини залежить від структури адсорбенту. В медичній практиці застосовують різні сорбенти, найбільш поширені активоване вугілля і силікагель.

Активоване вугілля є основним адсорбентом у гемосорбції, при цьому адсорбуються жирні кислоти, органічні кислоти, індоли, скатоли, гуанідинові основи, білірубін та ін. Іонообмінні смоли поглинають селективно і дозволяють видаляти іони калію, амонію. *Гемосорбція* – процес очищення крові від токсичних речовин за допомогою гідрофобних адсорбентів зовні організму. Цей метод використовують при ниркової та печінкової недостатності. Активоване вугілля використовують для поглинання отруйних речовин, які потрапили до організму; при шлункових захворюваннях; для поглинання надлишку газів, що накопичуються у кишечнику; деяких алергій. Застосовують у вигляді карболону – 1 таблетка карболону масою 0,25 г має активну поверхню приблизно 100 м^2 .

При гнійно-запальних захворюваннях має місце надходження токсинів з крові у шлунково-кишковий тракт, що дозволяє використовувати *ентеросорбцію* як загальний метод детоксикації організму. Як сорбенти використовують вугілля активоване ФАС-Е, «Карболонг», а також сорбент білігнін, який одержують із відходів деревини.

Розроблений та впроваджений у практику метод очищення лімфи шляхом сорбції (апарат поліфункціональний

для лімфогенних методів лікування АЛГФ-2). Детоксикація відбувається за рахунок сорбції токсичних метаболітів (недоліком є те, що адсорбуються корисні речовини- білки, жири, ферменти, лімфоцити). Цей метод набув назви *лімфосорбції*. Використовуючи різні сорбенти, можна проводити очищення плазми від токсичних речовин (*плазмсорбція*).

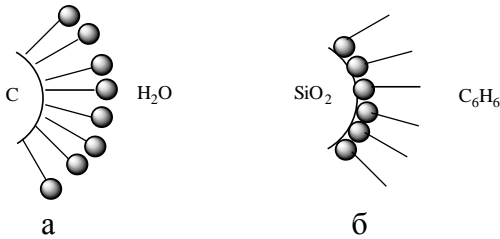


Рисунок 7.5 – Будова адсорбційного шару молекул ПАР:
 а – неполярне тіло (активоване вугілля) – полярна рідина; б – полярне тіло (сілікагель) – неполярна рідина (бензен)

Активоване вугілля гідрофобне (неполярне) і не змочується водою; залежно від марки (сировини та методу термічної обробки) має питому поверхню 700-1000 м²/г. До гідрофобних адсорбентів відносять також тальк, графіт, парафін. Для *аплікаційної* терапії широко використовують парафін.

Гідрофільні (полярні) адсорбенти - це сілікагель (SiO₂), алюмогель (Al₂O₃), глини, цеоліти. Вони краще адсорбують з неполярних розчинників, тому що добре змочуються водою і адсорбують її. Застосовують їх для сушіння від вологи деяких медичних приладів.

На рис. 7.5 показана взаємодія молекул ПАР з гідрофільними та гідрофобними адсорбентами.

Адсорбція на мікропористих (d < 1,2 нм) адсорбентах відбувається за рахунок об'ємного заповнення простору пор; адсорбція на мезопористих адсорбентах (d = 1,2 – 4,0 нм) являє собою капілярну конденсацію парів адсорбату.

Залежно від природи адсорбційних сил розрізняють фізичну та хімічну (хемосорбцію) адсорбцію. При *хемосорбції* молекули адсорбату утворюють з адсорбентом поверхневі

хімічні сполуки. Хемосорбцію розглядають як хімічну реакцію на межі поділу фаз. Фізична адсорбція являє собою взаємодію адсорбенту і адсорбату за рахунок сил Ван-дер-Ваальса та водневих зв'язків. Фізична адсорбція зворотна (десорбція), малоспецифічна, нелокалізована, може приводити до утворення декількох адсорбційних шарів і зменшується з підвищенням температури.

Адсорбція газів на твердому адсорбенті описується теорією мономолекулярної адсорбції Ленгмюра:

-на поверхні адсорбенту утворюється моношар і адсорбовані молекули локалізовані, при цьому вони мають однакову енергію;

-адсорбція відбувається не на всій поверхні, а лише на активних центрах, які мають некомпенсовані міжмолекулярні сили. Кожний активний центр утримує одну адсорбовану молекулу;

-адсорбційний процес перебуває в динамічній рівновазі зі зворотним процесом (десорбцією);

-мономолекулярна адсорбція відбувається за рахунок фізичної адсорбції при невеликих тисках і температурах, а також внаслідок хемосорбції.

Графічно мономолекулярна теорія адсорбції зображується ізотермою мономолекулярної адсорбції (рис.7.6).

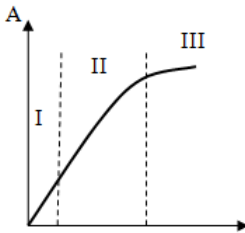


Рисунок 7.6 – Ізотерма мономолекулярної адсорбції: I – ділянка ізотерми, яка відповідає рівнянню Генрі; II – ділянка ізотерми, яка відповідає рівнянню Фрейндліха; III – ділянка ізотерми, яка відповідає рівнянню Ленгмюра

Математично мономолекулярна теорія адсорбції Ленгмюра описується рівнянням Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} kP / (1 + kP) \quad \text{або} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} kC / (1 + kC),$$

де Γ – адсорбція; Γ_{∞} - гранична адсорбція; k – стала, яка характеризує поверхневу активність адсорбтиву; P – рівноважний тиск пари адсорбтиву в об'ємі фази, що межує з адсорбентом; C – рівноважна концентрація розчину, що межує з адсорбентом.

Це рівняння можна застосовувати при адсорбції ПАР із розчинів при невеликих концентраціях.

За наявності активних центрів на поверхні адсорбційний шар не завжди буде суцільним і матиме моношар, тому зараз використовують сучасну теорію БЕТ, яка враховує можливість утворення декількох шарів адсорбату.

На практиці (рис.4.6) для середніх концентрацій газу або ПАР використовують емпіричне рівняння Фрейндліха

$$\Gamma(A) = k C^{1/n}, \text{ або } \Gamma(A) = k P^{1/n},$$

де A – абсолютна адсорбція ($\Gamma=A$) на твердому адсорбенті; P – рівноважний тиск парів адсорбтиву; C – рівноважна концентрація адсорбтиву; k – коефіцієнт, який чисельно дорівнює величині адсорбції при концентрації адсорбтиву (ПАР) 1 моль/л; n – коефіцієнт, який характеризує відмінність ділянки ізотерми адсорбції від прямої.

Коефіцієнти k і n визначають експериментально. Для визначення граничної адсорбції використовують рівняння Ленгмюра. За значенням Γ_{∞} може бути знайдена питома активність поверхні (S_0 , м²/г), якщо відома площа (S), яку займає одна молекула газу або ПАР у насиченому моношарі $S_0 = S \Gamma_{\infty} N_A$.

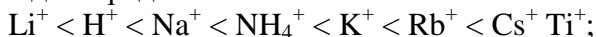
7.2. Іонний обмін

Іонний обмін не слід плутати з адсорбцією іонів на твердій поверхні при зіткненні її з розчинами електrolітів. Іонна адсорбція - явище більш складне, ніж молекулярна адсорбція,

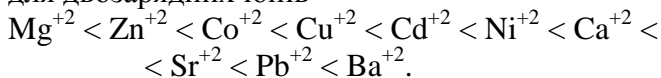
тому що адсорбент по-різному адсорбує іони, які є в розчині електроліту. Іони одного знака утримуються сильніше ніж іони іншого знака, які залишаються у поверхневому шарі розчину. Утримання іонів адсорбентом визначається хімічними та електростатичними силами, які визначаються залежно від властивостей адсорбенту і самих іонів. Адсорбція іонів характеризується високою вибірковістю і має обмінний характер. На негативно заряджених поверхнях твердих адсорбентів адсорбуються переважно катіони, а на позитивно заряджених – аніони.

Особливості вибіркової адсорбції підкорюються *правилу Панета-Фаянса* - адсорбуються лише іони, які здатні добудувати кристалічну решітку твердого тіла, при цьому знаходяться у надлишку і утворюють важкорозчинні сполуки. Краще адсорбуються іони з більш високим зарядом, тому що краще притягуються до поверхні твердого адсорбенту, ніж одновалентні іони ($Al^{+3} > Ca^{+2} > K^{+}$). Серед іонів однакової валентності чим більше порядковий номер елемента, тим вище його здатність до адсорбції. Максимальну адсорбцію мають іони найбільшого розміру. Ряд іонів з однаковою валентністю, розташованих у порядку за їх здатністю до адсорбції, називають *ліотропним рядом*:

– для однозарядних іонів



– для двозарядних іонів



Іонний обмін – це зворотний процес еквівалентного (стехіометричного) обміну іонами між розчином електролітів і іонітом (твердим тілом). Іонообмінна хроматографія відбувається за рахунок сил електровалентного хімічного зв'язку.

Іоніти (сорбенти) – нерозчинні речовини, здатні до іонного обміну при контакті з розчинами електролітів. Іоніт має дві групи іонів (рис.4.7), одна з них є у фазі іоніту, а інша здатна дисоціювати і є електролітом.

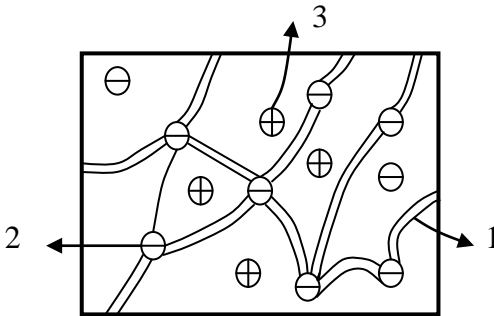


Рисунок 7.7 – Модель матри-ці катіоніту: 1 – каркас; 2 – фіксований аніон; 3 – рухомий катіон, здатний до обміну

Розрізняють катіоніти і аніоніти. *Катіоніти* (Kat) здатні до обміну іонів розчину: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^{+2} та інші. У *аніонітів* (An) обміну підлягають аніони розчину: OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} та інші, при цьому каркас несе позитивний заряд. Іоніти, які виявляють амфотерні властивості, мають назву *амфолітів*.

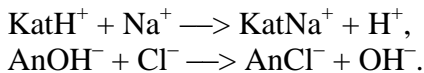
Розрізняють природні та синтетичні іоніти. До природних відносять алюмосилікатні матеріали – гідрослюду, цеоліти, монтморилоніт та інші. До синтетичних іонітів відносять іонообмінні смоли, сульфовугілля, іонообмінні целюлози, які вміщують функціональні групи $-SO_3H$, $-COOH$, $-PO(OH)_2$, $-CH_2OH$.

Іонообмінна здатність іонітів обмежена. Вона характеризується *обмінною ємністю*, яка показує, яке число г-екв іонів може адсорбуватися 1 кг безводного іоніту. Її визначають відносно 0,1 н розчину NaOH (для катіонітів) чи 0,1 н розчину HCl (для аніонітів).

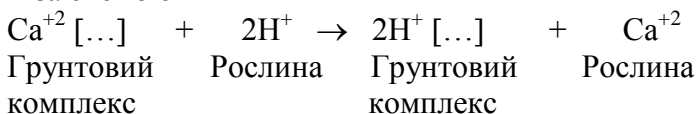
Багатозарядні іони утримуються іонітом сильніше, ніж однозарядні. Існують ліотропні ряди іонів відносно іонітів (див. вище).

Дуже широко застосовують метод іонного обміну для очищення води від розчинених солей (знесолення). Для цього її

пропускають послідовно через катіоніт в H^+ -формі і аніоніт в OH^- -формі, при цьому катіони і аніони поглинаються іонообмінними смолами, а звільнені іони водню та гідроксилу утворюють воду.



Велике значення має автоматичний аналіз сумішей амінокислот на тонкодисперсному сульфокатіоніті у цитратному буфері при підвищених температурах. Декальцинування крові з метою її консервації здійснюють катіонообмінними смолами. Різні тканини рослинних і тваринних організмів беруть участь в іонному обміні в певних інтервалах рН регенераційних циклів. Іонний обмін має місце у ґрунті. Ґрунт являє собою складну дисперсну систему, до складу якої входять нерозчинні у воді органічні і органомінеральні сполуки, алюмосилікатні сполуки, які формують каркас – іоніт. Внаслідок великої поверхні він має підвищену адсорбційну і іонообмінну здатність (катіонообмінну). Катіонообмінні властивості є основною причиною надходження у ґрунт багатьох катіонів, важливих для рослин, які переходять у рослини за схемою



$\uparrow \text{Ca}^{+2}$ (ґрунтовий розчин)

Тема 8. Колоїдні розчини. Грубодисперсні системи.

КОЛОЇДНІ СИСТЕМИ

Колоїдні системи відносяться до *дисперсних систем* – системам, де одна речовина у вигляді частинок різної величини розподілено в іншому. Дисперсні системи надзвичайно різноманітні; практично будь-яка реальна система є дисперсною. Дисперсні системи класифікують насамперед за розміром частинок дисперсної фази (або ступеня дисперсності); крім того, їх поділяють на групи, що розрізняються за своєю природою і агрегатному стані дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Якщо дисперсійним середовищем є рідина, а дисперсною фазою – тверді частинки, система називається зависсю або *суспензією*; якщо дисперсна фаза являє собою крапельки рідини, то систему називають *емульсією*. Емульсії, в свою чергу, поділяють на два типи: *прямі*, або «*масло у воді*» (коли дисперсна фаза – неполярна рідина, а дисперсійне середовище – полярна рідина) і *зворотні*, або «*вода в маслі*» (коли полярна рідина диспергована в неполярній). Серед дисперсних систем виділяють також *піни* (газ диспергован в рідині) і *пористі тіла* (тверда фаза, в якій дисперговані газ або рідина). Основні типи дисперсних систем наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Основні типи дисперсних систем

<i>Дисперсна фаза</i>	<i>Дисперсійна середа</i>	<i>Умовне позначення</i>	<i>Приклади дисперсних систем</i>
Рідина	Газ	р/г	Туман, хмари, рідкі аерозолі
Тверде тіло	Газ	т/г	Дим, пил, тверді аерозолі
Газ	Рідина	г/р	Піни, газові емульсії
Рідина	Рідина	р/р	Емульсії (молоко,

			латекс)
Тверде тіло	Рідина	т/р	Суспензії, колоїдні розчини, гелі, пасти
Газ	Тверде тіло	г/т	Тверді піни, пористі тіла (пінопласти, силікагель, пемза)
Рідина	Тверде тіло	р/т	Перли, опал
Тверде тіло	Тверде тіло	т/т	Кольорові скла, сплави

За ступенем дисперсності виділяють зазвичай такі класи дисперсних систем:

Грубодисперсні системи – системи, розмір часток дисперсної фази в яких перевищує 10^{-7} м.

колоїдні системи – системи, розмір частинок дисперсної фази в яких становить $10^{-7} - 10^{-9}$ м. Колоїдні системи характеризуються гетерогенністю, тобто наявністю поверхонь розділу фаз і дуже великим значенням питомої поверхні дисперсної фази. Це обумовлює значний внесок поверхневої фази в стан системи і призводить до появи у колоїдних систем особливих, притаманних лише їм, властивостей.

Іноді виділяють молекулярно (іонно)-дисперсні системи системи, які, строго кажучи, є істинними розчинами, тобто гомогенними системами, оскільки в них немає поверхонь розділу фаз.

Колоїдні системи, в свою чергу, поділяються на дві групи, різко відмінні за характером взаємодій між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища – *ліофобні колоїдні розчини (золі)* і розчини високомолекулярних сполук (ВМС), які раніше

називали *ліофільними колоїдами*. До ліофобних колоїдів відносяться системи, в яких частинки дисперсної фази слабо взаємодіють з дисперсійним середовищем; ці системи можуть бути отримані лише з витратою енергії і стійкі лише в присутності стабілізаторів.

Розчини ВМС утворюються спонтанно завдяки сильному взаємодії частинок дисперсної фази з дисперсійним середовищем і здатні зберігати стійкість без стабілізаторів. Ліофобні колоїди та розчини ВМС відрізняються також і структурою частинок, складових дисперсну фазу. Для ліофобних колоїдів *одиноцею структурою* є складний багатокомпонентний агрегат змінного складу – *міцела*, для розчинів ВМС – *макромолекула*.

8.1 Методи отримання ліофобних колоїдів

Колоїдні системи за ступенем дисперсності займають проміжне положення між істинними розчинами (молекулярно або іонно-дисперсними системами) і грубодисперсними системами. Тому колоїдні розчини можуть бути отримані або шляхом асоціації (конденсації) молекул і іонів істинних розчинів, або подальшим роздроблення частинок дисперсної фази грубодисперсних систем. Методи одержання колоїдних розчинів також можна розділити на дві групи: методи *конденсації* і *диспергування* (в окрему групу виділяється метод *пептизації*, який буде розглянуто пізніше). Ще одним необхідним для отримання золів умовою, крім доведення розмірів частинок до колоїдних, є наявність в системі стабілізаторів – речовин, що перешкоджають процесу мимовільного укрупнення колоїдних частинок.

Дисперсійні методи

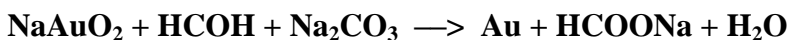
Дисперсійні методи засновані на роздроблення твердих тіл до частинок колоїдного розміру і освіті таким чином колоїдних

розчинів. Процес диспергування здійснюється різними методами: механічним розмелюванням речовини в т.зв. колоїдних млинах, електродуговим розпиленням металів, дробленням речовини за допомогою ультразвуку.

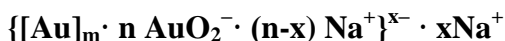
Методи конденсації

Речовина, що знаходиться в молекулярно-дисперсному стані, можна перевести в колоїдний стан при заміні одного розчинника іншим – т.зв. *методом заміни розчинника*. Як приклад можна привести отримання золю каніфолі, яка не розчиняється у воді, але добре розчинна в етанолі. При поступовому додаванні спиртового розчину каніфолі до води відбувається різке зниження розчинності каніфолі, в результаті чого утворюється колоїдний розчин каніфолі в воді. Аналогічним чином може бути отриманий гідрозоль сірки.

Колоїдні розчини можна отримувати також і *методом хімічної конденсації*, заснованому на проведенні хімічних реакцій, що супроводжуються утворенням нерозчинних або малорозчинних речовин. Для цієї мети використовуються різні типи реакцій - розкладання, гідролізу, окислювально-відновні і т.д. Так, *червоний золь золота* отримують відновленням натрієвої солі золотий кислоти формальдегідом:

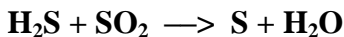
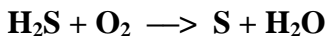


Будова міцели даного золю можна представити наступною схемою (див. [розд. 8.2](#)):

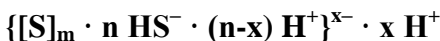


Аналогічним чином отримують золь срібла з розбавлених розчинів нітрату срібла. *Золь сірки* може бути отриманий окисленням сірководню киснем у водному розчині, дією на сірководень сірчистого газу або розкладанням тіосерної

кислоти:

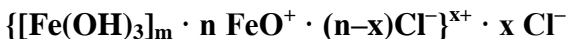


Будова золю сірки можна зобразити схемою:



Золі можуть бути отримані також в результаті реакцій іонного обміну, в результаті яких виділяється нерозчинна сіль, утворює при певних умовах колоїдний розчин; так отримують, наприклад, *золь йодиду срібла* (див. [нижче](#)).

Процес гідролізу різних солей може призводити до утворення колоїдних розчинів нерозчинних гідроксидів або кислот; так отримують, наприклад, *золь гідроксиду заліза (III)*, який має наступну будову:

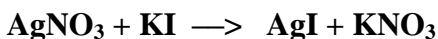


8.2 Агрегативна стійкість ліофобних колоїдів.

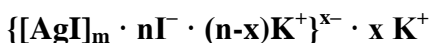
Будова колоїдної міцели Ліофобні колоїди мають дуже високою поверхневою енергією і є тому термодинамічно нестійкими; це робить можливим мимовільний процес зменшення ступеня дисперсності дисперсної фази (тобто

об'єднання часток в більш великі агрегати) – *коагуляцію золів*. Проте золів притаманна здатність зберігати ступінь дисперсності – *агрегативна стійкість*, яка обумовлена, поперше, зниженням поверхневої енергії системи завдяки наявності на поверхні частинок дисперсної фази подвійного

електричного шару і, по-друге, наявністю кінетичних перешкод для коагуляції у вигляді електростатичного відштовхування частинок дисперсної фази, що мають однойменний електричний заряд. Будова структурної одиниці ліофобних колоїдів – *міцели* – може бути показано лише схематично, оскільки міцела не має певного складу. Розглянемо будову колоїдної міцели на прикладі *гідрозолі йодиду срібла*, одержуваного взаємодією розбавлених розчинів нітрату срібла і йодиду калію:



Колоїдна міцела золю йодиду срібла (див. Рис.9) утворена мікрокристалів йодиду срібла, який здатний до вибіркової адсорбції з навколишнього середовища катіонів Ag^+ або йодид-іонів. Якщо реакція проводиться в надлишку йодиду калію, то кристал буде адсорбувати йодид-іони; при надлишку нітрату срібла мікрокристал адсорбує іони Ag^+ . В результаті цього мікрокристал набуває негативний або позитивний заряд; іони, що повідомляють йому цей заряд, називаються *потенціалвизначаючими*, а сам заряджений кристал – *ядром міцели*. Заряджене ядро притягує з розчину іони з протилежним зарядом – *протівіоіони*; на поверхні розділу фаз утворюється подвійний електричний шар. Деяка частина протіонів адсорбується на поверхні ядра, утворюючи т.зв. *адсорбційний шар протіонів*; ядро разом з адсорбованими на ньому протівіоіонами називають *колоїдною часткою* або гранулою. Решта протівіоіони, число яких визначається, виходячи з правила електронейтральності міцели, складають *дифузний шар протіонів*; протівіоіони адсорбційного і дифузного шарів знаходяться в стані динамічної рівноваги адсорбції-десорбції. Схематично міцела золю йодиду срібла, отриманого в надлишку йодиду калію (потенціалопределяющего іони – аніони Γ , протівіоіони – іони K^+) може бути зображена наступним чином:



При отриманні золю йодиду срібла в надлишку нітрату срібла колоїдні частинки матимуть позитивний заряд:

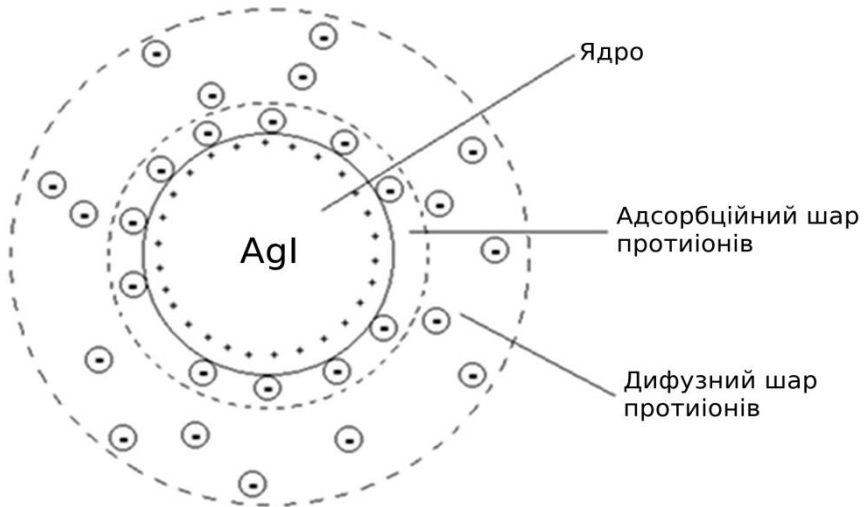
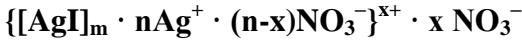


Рис. 1. Будова колоїдної міцели

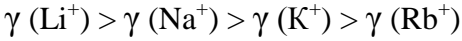
Агрегативна стійкість золів обумовлена, таким чином, поряд чинників: по-перше, зниженням поверхневої енергії дисперсної фази (тобто зменшення рушійної сили коагуляції) в результаті утворення подвійного електричного шару і, по-друге, наявністю кінетичних перешкод для коагуляції у вигляді електростатичного відштовхування мають однойменний заряд колоїдних частинок і протиіонів. Ще одна причина стійкості колоїдів пов'язана з процесом гідратації (сольватації) іонів. Протиіони дифузного шару сольватовані; ця оболонка з сольватованих протиіонів також перешкоджає злипанню частинок.

8.3 Коагуляція ліофобних колоїдів

Як було показано вище, ліофобні колоїди є термодинамічно нестійкими системами, що існують завдяки стабілізації за рахунок виникнення подвійного електричного шару. Зміна стану ДЕШ може, отже, призвести до втрати агрегативної стійкості – злипання часток у більшій агрегати, тобто *коагуляції золю*. Коагуляція золів може бути викликана різними чинниками: збільшенням електролітів, нагріванням або заморожуванням, механічним впливом і т.д. Найбільш важливим і вивченим фактором коагуляції гідрофобних колоїдів є вплив на них розчинів електролітів.

Для коагуляції золів електролітами встановлений ряд емпіричних закономірностей.

1. Для початку коагуляції золю необхідна деяка мінімальна концентрація електроліту, звана *порогом коагуляції* γ .
2. *Коагулюючою дією* володіє той з іонів електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдних частинок, причому коагулююча дія іона тим сильніше, чим більше його заряд (правило Шульце-Гарді або правило значности). Величини порогів коагуляції двозарядних іонів приблизно на порядок, а трезарядних – на два порядки менше, ніж для однозарядних іонів. Правило значности має наближений характер і справедливо лише для неорганічних іонів; деякі однозарядні органічні іони мають більш сильним коагулююча дією, ніж двозарядні неорганічні іони, що обумовлено їх сильної специфічної адсорбируемостью.
3. В рядах неорганічних іонів з однаковими зарядами *коагулююча дія* зростає зі зменшенням гідратіруемості іонів; наприклад, в ряду однозарядних катіонів лужних металів коагулююча дія зростає від літію до рубідій:



Ряди, в які згруповані по зростанню або по спадаючій коагулюючої дії іони з однаковим зарядом, називають *ліотропними рядами*.

4. В опадах, одержуваних при коагуляції золів електролітами, завжди присутні іони, що викликали коагуляцію.

5. При коагуляції золів сумішами електролітів порівняно рідко спостерігається їх незалежна (*аддитивна*) дія; зазвичай має місце взаємне посилення або ослаблення коагулюючої дії (синергізм або *антагонізм* іонів).

Механізм і кінетика коагуляції золів електролітами

Необхідного для коагуляції зближенню частинок дисперсної фази перешкоджає, як було показано вище, електростатичне відштовхування мають однойменний заряд колоїдних частинок і противоіонів і взаємодія сольватних оболонок противоіонів дифузного шару. При додаванні до золю розчину електроліту наявна *рівновага адсорбції-десорбції* між противоіонами адсорбційного і дифузного шарів *зміщується в бік адсорбції* внаслідок збільшення в дисперсійному середовищі концентрації іонів, що мають заряд, протилежний заряду ядра (іони з однойменною зарядом в рівновазі адсорбції - десорбції не беруть участь). Адсорбція додаткового числа противоіонів призводить до зменшення заряду колоїдних частинок, зменшення числа противоіонів дифузного шару (зменшення товщини ДЕШ) і, отже, до зниження Агрегативна стійкості золю. При досягненні деякого граничного значення заряду колоїдні частинки отримують можливість зближення і об'єднання в більш великі агрегати за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил; іншими словами, відбувається коагуляція золю. Очевидно, що, оскільки при адсорбції багатозарядних противоіонів заряд колоїдної частинки зменшується швидше,

ніж при адсорбції того ж числа однозарядних протівіоіонов; адсорбуємого неорганічних іонів зі збільшенням їх заряду також зростає. Наслідком цього і є той факт, що величина порога коагуляції для неорганічних іонів буде тим менше, чим більше заряд іона-коагулянту (величина порога коагуляції γ обернено пропорційна заряду іона-коагулянту в шостого ступеня z^6).

Процес коагуляції золю характеризується певною величиною *швидкості коагуляції*, яку можна визначити як зміна числа колоїдних частинок в одиниці об'єму за одиницю часу. Швидкість коагуляції золю електролітами залежить як від концентрації самого золю, так і від концентрації електролітів. Типовий вид коагуляційної кривої (залежно відносини концентрації колоїдних частинок n до їх початкової концентрації n_0 від часу t) і кривої залежності швидкості коагуляції V від концентрації електроліту C показаний на малюнках 2-3. На кривій ОАВВ (Рис. 3) відрізок ОА відповідає періоду схованої коагуляції, при якій золь зберігає свою стійкість. У точці А при концентрації електроліту C_1 починається *явна коагуляція*; на ділянці АБ швидкість коагуляції швидко зростає з ростом концентрації електроліту. На ділянці БВ швидкість коагуляції залишається постійною; це пов'язано з тим, що при концентрації електроліту C_2 величина ζ - потенціалу стає рівною нулю; швидкість коагуляції при цьому досягає максимального значення.

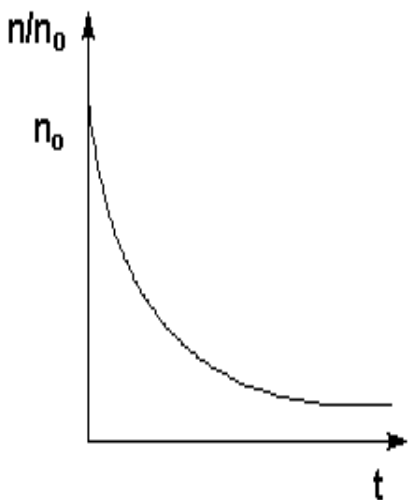


Рис. 2 Коагуляційна крива.

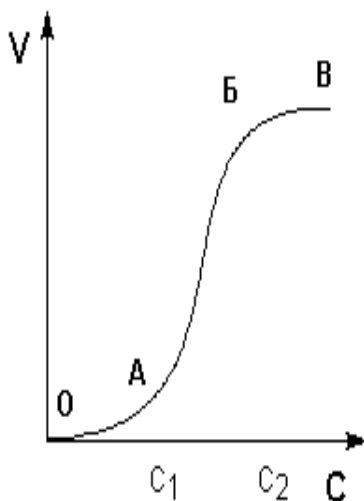
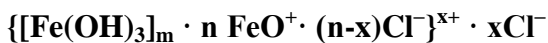


Рис. 3 Залежність швидкості коагуляції від концентрації.

Взаємна коагуляція золів

Коагуляція золю може бути викликана його взаємодією з іншими золем, частинки якого мають протилежний заряд. Так, змішання золю гідроксиду заліза, частинки якого мають позитивний заряд, з негативно зарядженим золем сульфїду миш'яку призводить до їх взаємної коагуляції:



В даному випадку коагуляція обумовлена тим, що колоїдні частинки одного виду є як би дуже великими багатозарядними іонами – коагулянтами для частинок іншого виду. Взаємна коагуляція колоїдних систем може спостерігатися і тоді, коли частки золів мають однойменний заряд; в цьому випадку причиною втрати стійкості одного з золів є сильна специфічна адсорбція іона – стабілізатора даної системи поверхнею колоїдних частинок іншої системи.

Старіння золів і пептизація

Термодинамічна нестійкість ліофобних колоїдних систем є причиною старіння золів – мимовільної коагуляції (автокоагуляції) золів. Автокоагуляція золів відбувається значно повільніше, ніж коагуляція електролітами; так, золи золота можуть зберігатися без видимих змін десятиліттями. Однією з основних причин старіння золів є повільно діючий процес перекристалізації речовини ядра.

Пептизацією (деагрегація) називається процес розщеплення коагульованої золю (коагулята) на первинні частинки - процес, протилежний коагуляції. Пептизація можлива лише тоді, коли структура частинок в коагулятов не змінена в порівнянні з початковою (тобто коли ще не відбулося повного зрощування частинок і вони слабо пов'язані один з одним).

Безпосередня пептизація відбувається в результаті додавання до коагулятов електроліту, що містить потенціалопределяючого іон; в результаті його специфічної адсорбції на поверхні частинок дисперсної фази їх заряд знову збільшується, товщина подвійного електричного шару зростає. Це призводить до того, що сили відштовхування між частинками починають переважати над силами тяжіння; відбувається деагрегація – розпад утворився раніше агрегату з злиплих частинок.

8.4 Подвійний електричний шар і електрокінетическіє явища

При розгляді будови міцели було показано, що на поверхні ліофобних колоїдів утворюється подвійний електричний шар. перша теорія будови ДЕШ була розвинена [Гельмгольцем](#) і [Перреном](#); в їхньому уявленні подвійний електричний шар подібний плоскому конденсатору, внутрішня обкладка якого знаходиться в твердій фазі, а зовнішня - в рідині паралельно поверхні ядра на відстані близько діаметра іона. Потенціал електричного поля всередині ДЕШ ϕ в цьому випадку лінійно зменшується зі збільшенням відстані від поверхні r (Рис 4а).

Пізніше Гуї і Чепмен запропонували іншу модель, згідно з якою протівоіони, завдяки тепловому руху, утворюють поблизу твердої поверхні ядра дифузную *іонну атмосферу*. Зменшення електричного потенціалу ДЕШ ϕ зі збільшенням відстані r в цьому випадку відбувається нелінійно (Рис. 4).

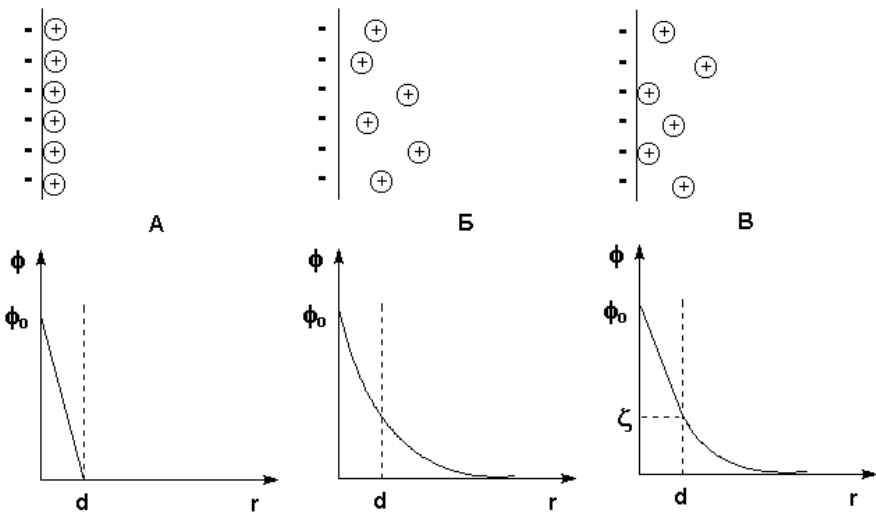


Рис. 4 Будова ДЕШ:

а) – по Гельмгольцу і Перрену, б) – по Гуи і Чепмену, в) – по Штерну.

Вгорі – схема розташування противоіонів, внизу – залежність потенціалу від відстані

Запропонована Штерном модель будови ДЕШ об'єднує ранні моделі, враховуючи як *адсорбцію* противоіонів, так і їх *тепловий рух*. Відповідно до цієї моделі, що є в даний час загальноприйнятою, частина протіонів знаходиться на відстанях порядку діаметра іона від поверхні ядра, утворюючи т.зв. шар Гельмгольца (адсорбційний шар протіонів), а інша частина утворює дифузний шар (т.зв. шар Гуи). Потенціал дифузійної частини подвійного електричного шару називають *електрокінетичним потенціалом* (див. Рис.4в).

Електрокінетичний потенціал зазвичай позначають грецькою буквою ζ (дзета) і називають тому дзета-потенціалом. Оскільки ζ - потенціал пропорційний заряду колоїдної частинки, Агрегативна стійкість золю пропорційна його величині.

Якщо помістити золь в постійне електричне поле, то, як і в розчинах електролітів, заряджені частинки будуть рухатися до протилежно заряджених електродів: колоїдна частинка з адсорбованими на ній противоіонами – в одну сторону, протівоіони дифузного шару – в іншу. Сила, з якою електричне поле діє на частинки і, отже, швидкість руху частинок, очевидно, буде пропорційна ζ - потенціалу. Рух частинок дисперсної фази в електричному полі називається *електрофорезом*. Явище електрофорезу можна спостерігати, помістивши в U- подібну трубку будь-який пофарбований золь, поверх якого налитий не змішуваючий з золем безбарвний електроліт. Якщо опустити в електроліт електроди і накласти різницю потенціалів, то межа пофарбованого золю в одному з колін трубки буде підніматися, в іншому – опускатися (Рис.5). Якщо помістити в U-подібну трубку пористу перегородку

(наприклад, дрібний кварцовий пісок) і заповнити її водою, то при накладенні різниці потенціалів в одному коліні буде спостерігатися підйом рівня рідини, в іншому – його опускання (свл. 6). Рух дисперсного середовища в електричному полі відносно нерухомої дисперсної фази (в розглянутому випадку – відносно поверхні пористих тіл) називається *електроосмосом*. Явища електрофорезу і електроосмосу отримали загальну назву *електрокінетичних явищ*.

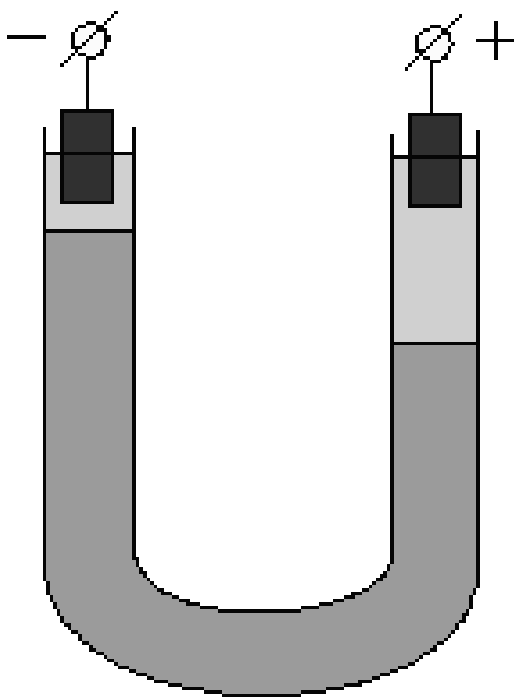


Рис. 5 Схема досвіду по електрофорезу

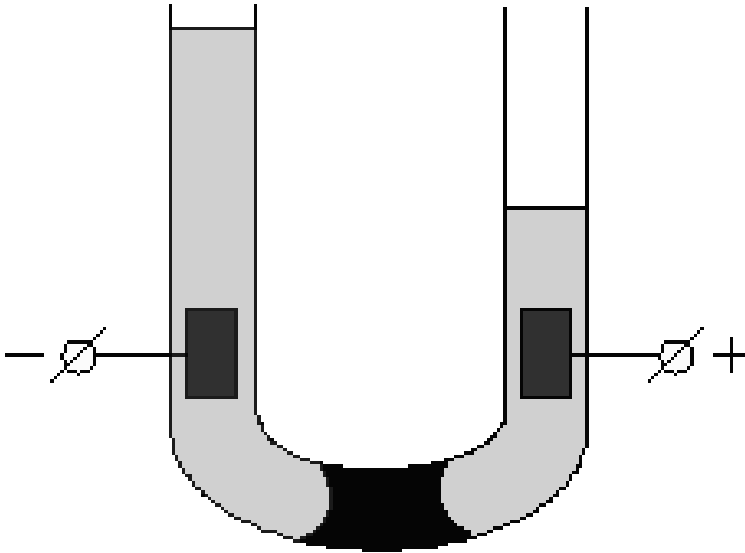


Рис. 6 Схема досвіду по електроосмосу

Швидкість руху частинок дисперсної фази при електрофорезі, а також швидкість руху дисперсної середовища при електроосмосі прямо пропорційні напруженості електричного поля E і діелектричній проникності дисперсійного середовища ϵ і обернено пропорційні в'язкості середовища η . Швидкість руху частинок дисперсної фази при електрофорезі U пов'язана з величиною ζ - потенціалу *рівнянням Гельмгольца-Смолуховського* (K – постійна, що залежить від форми частинок дисперсної фази; сферичний $K = 6$):

$$\zeta = \frac{K\eta U}{\epsilon \cdot E}$$

Тема 9. Хроматографія. Мікрогетерогенні дисперсні системи.

9.1. Хроматографія

Серед хімічних, фізико–хімічних методів розділення, аналізу, досліджень структури та властивостей індивідуальних хімічних сполук та їх сумішей провідне місце займає хроматографія.

Російський вчений Михайло Семенович Цвет (1872-1919 рр.) у 1903 році відкрив хроматографію під час дослідження механізму перетворення сонячної енергії у рослинних пігментів. Він є засновником наукового методу –хроматографії. Вчений створив основу багатоступеневого розділення сумішей, пов'язав різні варіанти хроматографії єдиною теорією. Останнім часом широко використовують інструментальні методи аналізу (газову, рідинну, високоефективну рідинну хроматографії) для швидкого і якісного аналізу води, ґрунту, повітря, біологічного матеріалу навколишнього середовища і тваринного світу, а також при розділенні сумішей.

Хроматографічний метод аналізу ґрунтується на вибіркового поглинанні окремих компонентів суміші, що вивчається, різними адсорбентами. В процесі переміщення однієї фази (рухомої) відносно іншої (стаціонарної) відбувається хроматографічне розділення. Рідина, газ є **рухомою** фазою, а **нерухомою** фазою є твердий пористий матеріал або нелетка рідина.

Хроматографічний процес здійснюють у колонках, тонкому шарі і на папері.

Хроматографічні методи залежно від процесу, що полягає в основі розділення речовин, поділяють на такі:

-адсорбційну хроматографію, що ґрунтується на відмінностях здатності компонентів суміші до вибіркової адсорбції на сорбенті;

-роздільну хроматографію, що ґрунтується на різному розподілі розчинених речовин між двома розчинниками, які не змішуються:

-іонообмінну хроматографію, що ґрунтується на різниці здатності компонентів суміші до обмінної адсорбції:

-осадову хроматографію, яка використовує осадження малорозчинних сполук.

Газова хроматографія (ГХ). Газова хроматографія поєднує всі хроматографічні методи аналізу, в яких рухомою фазою є газ. За характером взаємодії між сорбентом та розділюваними речовинами цей метод відносять до розподілення нейтральних молекул між фазою сорбенту і газовою фазою, він може реалізовуватися або в розподіленні їх між твердою і газовою фазами, яке ґрунтується на адсорбції речовин на поверхні твердого носія (газоадсорбційна хроматографія – ГАХ), або у розподіленні між рідкою і газовою фазами, яке ґрунтується на розчиненні газоподібних речовин в тонкому шарі рідкої плівки – нерухомої фази, яка нанесена на пористий інертний носій (газорідинна хроматографія – ГРХ).

Газова хроматографія почала розвиватися з 1952 р., коли А. Джеймсом і А. Мартіном був запропонований метод газорідинної хроматографії.

На цей час газова хроматографія – один з поширених методів аналізу. У світі більше ста фірм розробляють і серійно випускають сотні різних моделей газових хроматографів. Експлуатуються декілька сот тисяч хроматографів. За випуском приладів і широтою застосування газова хроматографія значно випереджає інші фізико-хімічні методи аналізу. Цим методом користуються для визначення хлорорганічних сполук, хлоропохідних аліциклічних вуглеводнів, поліхлорованих біфенілів, пестицидів.

Газова адсорбційна хроматографія. Розділення компонентів у газоадсорбційній хроматографії відбувається за процесами адсорбції – десорбції на поверхні твердого носія – адсорбенту при проходженні газової рухомої фази.

Процес розділення полягає у такому. Газовою сумішшю, яка складається з декількох компонентів, насичують верхній шар адсорбенту, що міститься в колонці. Потім крізь колонку пропускають інертний газ–носій. Внаслідок повторення актів адсорбції і десорбції відбувається розділення суміші на компоненти. При виході з колонки речовини ідентифікують і визначають кількісно.

Адсорбенти поділяють на дві основні групи: полярні (гідрофільні) – силікагель, оксид алюмінію, штучні та природні силікати; неполярні (гідрофобні) – активоване вугілля, кізельгур, діатоміт. Залежно від конкретних умов проведення процесу за *газ–носій*, як правило, використовують азот, гелій, аргон, діоксид вуглецю, повітря, водень. Всі ці гази практично інертні до більшості речовин, які розділяються, та сорбентів.

На практиці рідинної адсорбційної хроматографії як адсорбенти найчастіше застосовують силікагель та оксид алюмінію

Силікагель. В адсорбційній хроматографії найширше використовують адсорбенти із загальною формулою $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – силікагелі. Силікагель характеризується високою ємністю, інертний по відношенню до багатьох сполук та цілком доступний. Він є кращим адсорбентом для хроматографічного розділення сумішей нафтових вуглеводнів, вищих жирних кислот та їх складних ефірів, нітро– та нітрозопохідних, ароматичних амінів та багатьох інших органічних сполук.

Оксид алюмінію – один із найчастіше використовуваних адсорбентів, на якому вдається хроматографічно розділити велику кількість різних сумішей речовин. Оксид алюмінію, як і силікагель, – полярний адсорбент, тому порядок елюювання розчинених речовин на цих двох адсорбентах однаковий. Незважаючи на близькість їх характеристик, існують деякі особливості оксиду алюмінію, які мають важливе значення в його практичному застосуванні. Оксид алюмінію – амфотерний адсорбент, що дозволяє проводити розділення сумішей як з полярних, так і неполярних розчинників.

Оксид алюмінію містить ряд сильноосновних центрів і тому краще адсорбує сполуки кислотного характеру. Активність оксиду алюмінію значною мірою залежить від вмісту в ньому води. Це має важливе практичне значення для адсорбційної хроматографії, тому що дозволяє замінити набір адсорбентів різної адсорбційної ємності одним адсорбентом. Зволожуючи найактивнішу форму оксиду алюмінію різними кількостями води, можна отримати набір адсорбентів з різною ємністю (I – 0 %; II – 3 %; III – 6 %; IV – 10 %; V – 15 %).

Газорідинна хроматографія (ГРХ). Найзручнішим та практично важливим хроматографічним методом є газорідинна хроматографія. У газорідинній хроматографії використовуються прилади такого самого типу, як в газоадсорбційній хроматографії. Установки відрізняються лише твердими носіями. Вміст етилового спирту в крові та сечі, а також отруйних речовин у біологічному матеріалі визначають методом тонкошарової рідинної хроматографії.

Рідинна хроматографія (РХ). Хроматографічні методи з рідкою рухомою фазою на практиці розрізняють за формою та виглядом твердої стаціонарної фази, яку застосовують, або твердого носія для нерухомої рідкої фази, тобто: хроматографія на колонці (КХ); хроматографія в тонкому шарі (тонкошарова ТШХ); хроматографія на папері (ПХ), причому дві останні можна розглядати як особливі двовимірні варіанти тривимірної хроматографії на колонці (“відкриті колонки”). Якщо нерухома фаза тверда, звичайно переважає адсорбція; рідку нерухома фазу (воду, органічні розчинники) наносять на тверді носії, які утримують її адсорбційно, частково при набряканні. Внаслідок цього адсорбційні та розподільчі рівноваги до можливого ступеня завжди співіснують.

Рідинна колонкова хроматографія. Основа рідинної колонкової хроматографії – розділення речовин, які містяться у розчині (рухома фаза), на колонках, що заповнені нерухомою фазою. Рухома фаза переміщується (фільтрується) вздовж шарів нерухомої фази зі швидкістю, яка залежить від сили взаємодії

компонентів з рухомою та нерухомою фазами. Колонки, що містять нерухому фазу, забезпечують розподіл молекул речовин.

Рідинна розподільча хроматографія. У розподільчій хроматографії розділення речовин відбувається внаслідок різного розподілення їх молекул між двома рідкими фазами, одна з яких нерухома, а інша – рухома. Речовини, які розділяються, наявні в обох фазах у вигляді розчину.

Колонка у рідинно–розподільчій хроматографії складається з шару тонкоподрібненої твердої речовини (носія), звичайно інертної, на якій сорбується нерухома розподільча фаза. Рухома фаза проходить крізь колонку і таким чином на найбільшій поверхні вступає в контакт з нерухомою фазою. При цьому відбувається перерозподіл компонентів між рухомим і нерухомим розчинниками внаслідок різної спорідненості компонентів з розчинниками. Різниця у розподілі компонентів між двома фазами, обумовлена різницею у їх спорідненості з рухомим розчинником, визначає неоднакову швидкість їх руху в колонці, що і призводить до розділення.

Рідинний хроматограф – універсальний прилад, принципова схема якого зображена на рис. 9.1.

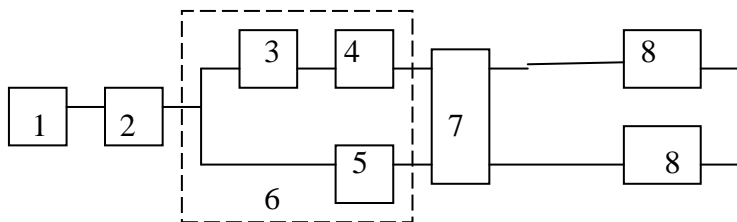


Рисунок 9.1 – Схема рідинного хроматографа: 1 – резервуар для елюенту; 2 – насос; 3 – блок введення проби; 4, 5 – колонки; 6 – детектор та самописець; 7 – колектор фракцій; 8 – вимірювач потоку

Хроматограф працює так: проба вводиться в блок дозатора, звідки потоком розчинника (рухомою фазою)

переноситься в колонку з сорбентом. У колонці суміш розподіляється на окремі компоненти, які при подальшому рухові розчинника потрапляють в детектор у визначеній послідовності та реєструються на стрічці самописця. Після детектора компоненти потрапляють у збірник фракцій та можуть бути використані для подальшої роботи.

Високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ). Рух рідини через пористий носій під дією сили тяжіння дуже малий і є поступовим процесом при хроматографічному рідинному аналізі на колонці. Для прискорення процесу хроматографії її можна проводити під тиском. Такий метод називають *високоєфективною рідинною хроматографією (ВЕРХ)*. ВЕРХ дозволяє скоротити час аналізу.

Недоліком ВЕРХ є те, що при підвищенні швидкості руху рідини не встигає встановлюватися рівновага між фазами, яка контролюється дифузією речовин, і у рідинах відбувається дуже поступово. Для зведення до мінімуму впливу дифузії та прискорення масообміну потрібно, щоб гранули носія мали як можна менший розмір, а плівка нанесеного розчинника була як можна тонша. Як і у випадку газової хроматографії, у ВЕРХ можна застосовувати декілька високочутливих детекторів; УФ-, флуорометричний та електрохімічний детектори дозволяють визначати малий вміст. Для досягнення максимальної чутливості при *флуорометричному* детектуванні реєстрацію сигналів різних речовин слід проводити при оптимальних довжинах хвиль збудження та випущення. *Електрохімічний* детектор дуже зручний в роботі, особливо для визначення фенолів і амінів у водах. У сучасних приладах використовуються самоочисні електроди, які забезпечують стабільність сигналу протягом тривалого часу.

На цей час даний метод використовується для розділення, ідентифікації і кількісного визначення таких складних речовин, як суміші вуглеводнів, ароматичних карбонових кислот, стероїдів, гербіцидів, пестицидів, антибіотиків, фарбників та їх напівпродуктів, алкалоїдів, різних нуклеїнових кислот.

Молекулярно-ситова хроматографія (МСХ) Метод молекулярно–ситової хроматографії (гель–хроматографії, гель–проникної хроматографії або ексклюзійної хроматографії) – це вид твердорідинної хроматографії, що базується на різній здатності молекул речовин, які відрізняються за своїми розмірами, яки можуть проникати вглиб заповнених розчинником пор нерухомої фази і затримуватися там на різний час. Молекули, які мають великий розмір, не проникають зовсім або проникають лише у частину пор носія і вимиваються з колонки раніше, ніж маленькі молекули, що забезпечує розділення за розмірами молекул у розчині.

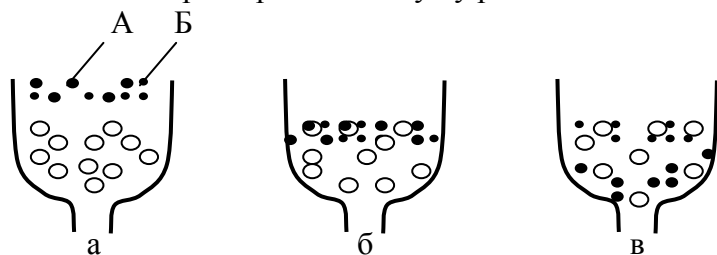


Рисунок 9.2 – Схема розділення компонентів у молекулярно–ситовій хроматографії

Якщо в колонку, наповнену пористим носієм, разом з розчинником внести суміш двох речовин А і В, які відрізняються розміром молекул (рис.9.2а), то невеликі молекули (речовина В) за рахунок дифузії вільно проникнуть в пори, а великі (речовина А) залишаться у навколишній частині носія шару розчинника (рис.9.2б).

При промиванні колонки чистим розчинником починає переміщуватися спочатку речовина А, яка перебуває у зовнішньому об'ємі. Тому великі молекули переміщуються по колонці з більшою швидкістю, ніж дрібні (рис.9.2в), рух яких постійно гальмується дифузією у нерухому фазу.

Молекулярно–ситова хроматографія має порівняно коротку історію, вона сформувалася як самостійний метод в 50–х роках ХХ сторіччя. Завдяки своїй простоті молекулярно–

ситова хроматографія дуже швидко почала застосовуватися в багатьох хімічних, біохімічних і клінічних лабораторіях. На сьогодні вона застосовується скрізь, де ставлять завдання розділення, очищення або аналізу природних сполук білків і синтетичних полімерів.

Хроматографія на папері (ПХ). Метод розділення речовин, заснований на різниці їх коефіцієнтів розподілу між двома рідкими фазами, що не змішуються, одна з яких нанесена на папері, називається розподільчою паперовою хроматографією.

У цьому виді хроматографічного аналізу роль колонки виконує смуга фільтрувального паперу для хроматографування, на яку наноситься невелика порція дослідного розчину, а потім промивається сумішшю води з органічним розчином або сумішшю двох (або декількох) органічних розчинників. Вода або органічний розчинник, який закріплюється на волокнах паперу, виконує роль нерухомої рідкої фази; роль рухомої рідкої фази виконує інший органічний розчинник (або їх суміш).

Теорія розподільчої колонкової хроматографії, розроблена А.Мартіном, Р.Сінджем і І.А.Фуксом, може бути поширена також на варіант паперової хроматографії.

У розподільчій колонковій хроматографії рух компонентів суміші, яка розподіляється, кількісно описується рухливістю R , яка є функцією поперечних розтинів рухомої та нерухомої фаз і коефіцієнта розподілу. Для паперової хроматографії величину R_f виміряти не можна, оскільки важливо визначити коефіцієнти розподілу. Тому для кількісної оцінки здатності розподілення речовин на папері вводиться коефіцієнт R_f , який є відношенням зсуву зони речовини до зсуву фронту розчинника:

$$R_f = \frac{\text{Швидкість руху зони одного компонента}}{\text{Швидкість руху фронту рухливої фази}} .$$

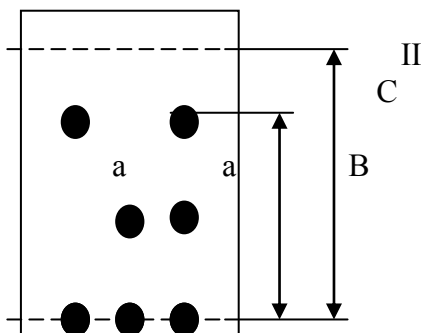
Тонкошарова хроматографія (ТШХ). У звичайному варіанті тонкошарова хроматографія є твердорідинною адсорбційною хроматографією, в якій замість заповненої адсорбентом колонки застосовують пластинки з поверхнями, вкритими тонким шаром адсорбенту.

Метод хроматографії в тонкому шарі був вперше описаний в 1938 р. російськими вченими Н.А. Ізмайловим і М.С. Шрайбергом, які поділили екстракти лікарських рослин на адсорбенти, що містилися у вигляді тонкого шару на покривному склі для мікроскопа.

У даний час хроматографія в тонкому шарі – один із найпростіших, дешевих та ефективних методів розділення важколетких компонентів складних органічних сумішей. Цей метод широко використовується для якісного і напівкількісного експресного контролю промислових процесів органічного синтезу в багатьох лабораторіях при проведенні наукових досліджень в хімії природних сполук, фармакології, клінічній діагностиці тощо.

Схема розподілення суміші речовин методом ТШХ показана на рис. 9.3.

На пластинку з тонким шаром адсорбенту (нерухома фаза) на визначеному місці (“стартова лінія”) наносять проби речовин і їх сумішей. Потім пластинку нижче стартової лінії занурюють в розчинник (рухома фаза). У міру руху розчинника (елюенту) на пластині відбуваються процеси адсорбції, які багаторазово повторюються, і десорбції речовин, які аналізуються, в результаті чого вони розподіляються. Відмітивши межу піднімання розчинника (лінію фронту), пластинку сушать і проводять операції з виявлення та визначення речовин, що аналізуються.



$$R_f^a = \frac{AB}{AC}$$

в
в
I

A

a в a·в

Рисунок 9.3 – Принципова схема розподілення суміші речовин методом тонкошарової хроматографії: а, в – індивідуальні речовини; (а + в) – суміш речовин а і в; I – лінія старту; II – фронт розчинника; АВ – висота підняття речовини; АС – межа підняття розчинника

Розташування плям речовин, які розподіляються в ТШХ аналогічно паперовій хроматографії, описують константою R_f , яка характеризує розташування речовини на даній хроматограмі.

Найбільше застосування тонкошарова хроматографія набула в аналізі органічних сполук природного і синтетичного походження. В цей час розроблена велика кількість методик розподілення і визначення різних класів органічних речовин – від простіших вуглеводнів до вітамінів, антибіотиків і нуклеїнових кислот.

Іонообмінна хроматографія – це рідинна хроматографія, яка заснована на різній здатності іонів, що поділяються, до іонного обміну з фіксованими іонами сорбенту, які утворюються внаслідок дисоціації іоногенних груп останнього. Різновидом іонообмінної хроматографії є іонна хроматографія, в якій іони, що поділяються, визначають у проточному, як правило, кондуктометричному детекторі (аналіз відбувається в іонному хроматографі). Іонообмінна хроматографія відбувається за рахунок сил електровалентного хімічного зв'язку.

Високоєфективна іонообмінна хроматографія дозволяє проводити аналіз суміші нуклеотидів, нуклеозидів, пуринових і піримідинових основ та їх метаболітів у біологічних рідинах, що

широко використовуються у медичній практиці при діагностиці захворювань.

З препаративною метою цей метод використовують для виділення алкалоїдів, антибіотиків, ферментів.

Осадова хроматографія В осадовій хроматографії основним фактором є утворення малорозчинних речовин внаслідок взаємодії дослідної речовини з осаджувачем, який міститься на носії. Осадова хроматографія запропонована російськими вченими Е.Н. Гапоном і Т.Б.Гапон. Пізніше В.Б.Алеськовський і З.І.Хейфец запропонували замість суміші носія і осаджувача застосовувати іонообмінні смоли, які “заряджені” іонами, здатними створювати високорозчинні осади з іонами дослідного розчину. *Осаджувачі* – це реагенти, які утворюють важкорозчинні осади з дослідною речовиною. *Носіями* для осадової хроматографії можуть бути: силікагель (гель H_2SiO_3), гідроксид алюмінію, оксид алюмінію, сульфат барію, крохмаль, пісок та інші. Носій повинен бути індиферентним до осаджувача дослідних речовин та осадів, які утворюються. Осадові хроматограми можуть бути одержані на колонці, на папері, у тонкому шарі сорбенту.

Колонки, які застосовують для аналізу, складаються з носія і осаджувача. Для цього носій обробляють розчином осаджувача і висушують (суха колонка) або не висушують (мокра колонка). Потім через колонку пропускають суміш двох або більше речовин, які при проходженні реагують з осаджувачем і утворюють важкорозчинні осади. При цьому у верхній зоні колонки утворюється осад з найменшою розчинністю, а в нижній – осад з найбільшою розчинністю. Потім ці зони можуть бути послідовно вимиті з колонки розчинником і суміш буде розділена.

Цей метод застосовується в аналітичному аналізі для визначення якісного і кількісного вмісту катіонів та аніонів окремих речовин, а також для маркування сплавів, тому що кожен сплав має притаманну лише йому хроматограму.

Афінна хроматографія, або хроматографія за спорідненістю заснована на здатності біологічно активних

сполук взаємодіяти з певною специфічною функціональною групою нерухомого сорбенту (сефароза, агроза, колаген, поліуретан), утворюючи нековалентно зв'язаний комплекс, який вимивається з нерухомого шару під дією промивального розчину (елюенту).

Конспект лекцій з дисципліни «Медична хімія» /
укладачі: І. Г. Воробйова, О. П. Манжос – Суми : Сумський
державний університет, 2019. – 96 с.

Кафедра теоретичної та прикладної хімії

Навчальне видання

Конспект лекцій з дисципліни
«Медична хімія»
для студентів за спеціальністю 221 «Медицина»
денної форми навчання

Відповідальний за випуск С. Б. Большаніна
Редактор Н. М. Мажуга
Комп'ютерне верстання О. Г. Дерев'янка

Підписано до друку 04.18, поз
Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 12,33. Обл.-вид. арк. 10,95. Тираж пр.
Зам.№
Собівартість видання грн к.

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
Вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.