

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

В.В. КОСТІК

ХІМІЯ

З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ

частина II

Конспект лекцій

Одеса - 2010
ТЕС

В.В. КОСТІК

ХІМІЯ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ

Частина II

Одеса – «ТЕС» – 2010

ББК 24:28.072
К72
УДК 54:550.47

*Друкується за рішенням методичної Ради
Одеського державного екологічного університету
(протокол № 8 від 29.10.2009 р.).*

Костік В.В.

К72 Хімія з основами біогеохімії: Конспект лекцій. Частина II –
Одеса: Вид-во “ТЭС”, 2010. – 110 с.

В конспекті лекцій викладені основні теоретичні положення фізичної хімії з урахуванням сучасного стану науки та досягнень у галузі методики викладання цієї дисципліни для студентів нехімічних вузів. Для успішного закріплення теоретичних знань розгляд кожної теми завершується питаннями для самостійної роботи студентів.

Конспект лекцій використовується для денної та заочної форми навчання.

ВСТУП

Останніми роками фізична хімія і особливо вчення про дисперсні системи, отримали настільки значний розвиток, що змінилися багато принципів і основні положення цієї науки, крім того, розширилася сфера застосування її в області екології і багатьох народногосподарських проблем. У зв'язку з цим представляється необхідним відновити курс лекцій з таких розділів дисципліни, як електрохімія, колоїдна хімія та хімія елементів.

У лекціях в стислій і доступній формі розглянуті основні ідеї і методи підходу до аналізу фізико-хімічних властивостей різного середовища, матеріалів і процесів. В рамках Програми дисципліни конспект лекцій коротко розглядає суть електрохімічних процесів, що протікають на межі розділу фаз; охоплює деякі розділи фізико-хімії дисперсних систем і зупиняється на поведінці хімічних елементів в умовах навколишнього середовища.

Особлива увага приділена роз'ясненню фізичного сенсу понять, якими оперує дисципліна, і їх правильному практичному застосуванню.

При підготовці конспекту лекцій автор орієнтувався на студентів університету, спеціалізація яких передбачає достатньо глибоке вивчення фізики і хімії навколишнього середовища. Лекції містять мінімум інформації, без освоєння якої немислимо перейти до вирішення прикладних завдань екології.

Наявність у студента цього конспекту лекцій, на думку автора, дозволить йому зосередити увагу на осмисленні висловлюваного лектором матеріалу. Лектор, зі свого боку, дістане можливість більш глибоко розглянути деякі розділи курсу дисципліни, приділити більше уваги формуванню у студентів хімічного мислення при розгляді екологічних питань.

Тема VI. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Електрохімія – розділ *фізичної хімії*, в якому вивчаються властивості розчинів електролітів, іонні рівноваги, електродні процеси; закономірності взаємних перетворень хімічної і електричної форм енергії та хімічні процеси, що супроводжуються появою електричного струму (гальванічні елементи), або викликані електричним струмом (електроліз).

Електрохімічні дослідження одержали розвиток після винаходу італійським ученим Вольта (1799 р.) *електричної батареї*, що назвали «*стовп вольта*». Електрохімічні процеси мають велике практичне значення. Так, теоретичні закони електрохімії лежать в основі методів отримання хлору, лугів, ряду кольорових і рідкісних металів, вони реалізуються в процесах гальванотехніки, при роботі хімічних джерел струму. У науці і техніці широко використовуються електрохімічні методи контролю і аналізу об'єктів навколишнього середовища: потенціометрія, кондуктометрія, полярографія, кулонометрія; а також ефективні способи очищення промислових стічних вод і газів: електрофлотація, електрофільтрація та ін.

Речовини, які проводять електричний струм, розділяють на *провідники першого і другого роду*.

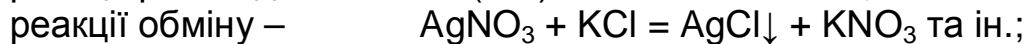
Всі метали і сплави металів відносяться до *провідників першого роду*. Проходження по них електричного струму не пов'язано з перенесенням речовини. У цих матеріалах електрони слабо пов'язані з ядром атома і утворюють так званий «електронний газ», причому електрони не врегульовано переміщуються від одних атомів (іонів) до інших. При накладенні електричного поля починається впорядкований рух електронів, що є основою металевої провідності. У *провідниках другого роду* електричний струм переноситься *іонами*. Проходження через них електрики супроводжується зміною стану іонів і переносом речовини. Зрозуміло, що це може відбуватися в середовищах, які володіють певною рухливістю, тобто в розчинах або розплавах. До провідників другого роду ставляться *електроліти* – водяні розчини солей, кислот, лугів, розплавлені солі. Кристали іонної сполуки (наприклад, повареної солі) не володіють електропровідністю.

У основі будь-якого електрохімічного процесу лежить *окисно-відновна реакція* (ОВР), тому приступаючи до вивчення даного розділу, детально зупинимося на цьому важливому типові хімічних реакцій.

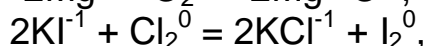
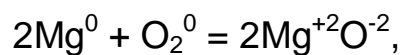
6.1. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Існує два типи хімічних реакцій:

1. реакції, в яких не змінюється ступінь окиснення елементів, наприклад:



2. реакції, в яких відбувається зміна ступенів окиснення атомів елементів, що входять до складу реагуючих сполук, наприклад:



Останні реакції мають назву – *окисно-відновні реакції* (ОВР).

6.1.1. СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в молекулі, обчислений в припущенні, що молекула складається з іонів і в цілому електронейтральна.

Найбільш електронегативні елементи в сполуці мають *негативні* ступені окиснення, а атоми елементів з меншою електронегативністю – *позитивні*.

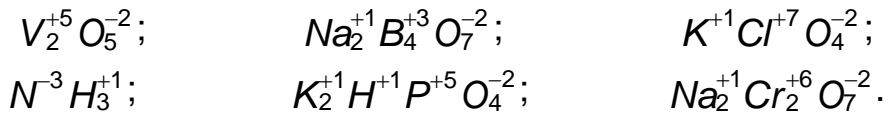
Ступінь окиснення – формальне поняття. У ряді випадків ступінь окиснення не збігається з валентністю. Наприклад: N_2H_4 (гідразин) – ступінь окиснення азоту – **-2**; валентність азоту – **3** (III).

6.1.2. РОЗРАХУНОК СТУПЕНЯ ОКИСНЕННЯ

Для підрахунку ступеня окиснення елемента в сполуці слід враховувати наступні положення:

1. Ступені окиснення атомів в простих речовинах дорівнюють нулю (Na^0 ; H_2^0);
2. Алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів, що входять до складу молекули, завжди дорівнює нулю, а в складному іоні ця сума дорівнює заряду іона;
3. Постійний ступінь окиснення мають:
 - лужні метали (+1) – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;
 - лужноземельні метали (+2) – Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra;
 - водень (+1) (окрім гідридів металів – LiH, CaH₂, AlH₃ і ін., де ступінь окиснення водню **-1**);
 - кисень (-2) (окрім $\text{F}_2^{-1}\text{O}^{+2}$ і пероксидів, що містять групу –O–O–, у якій ступінь окиснення кисню **-1**);

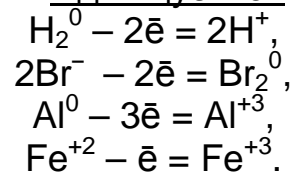
4. Для елементів позитивний ступінь окиснення не може перевищувати величину, рівну номеру групи періодичної системи, до якої вони належать. Приклади:



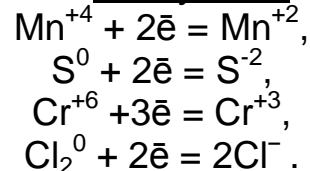
6.1.3. ОКИСНЕННЯ, ВІДНОВЛЕННЯ

Формально прийнято вважати, що в ОВР електрони від одних атомів, іонів або молекул переходять до інших.

Процес віддачі електронів – це процес *окиснення*. При окисненні ступінь окиснення підвищується:



Процес приєднання електронів – є процесом *відновлення*. При відновленні ступінь окиснення знижується:



Реагенти (елементи), які в даній реакції приєднують електрони є *окиснювачами*, а які віддають електрони – *відновниками*.

6.1.4. ОКИСНО-ВІДНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕЧОВИН

Речовини, що містять атоми елементів з максимальним ступенем окиснення, можуть бути за рахунок цих атомів тільки окиснювачами. Такі атоми вже віддали всі свої валентні електрони і здатні тільки приймати електрони.

Максимальний ступінь окиснення атома елемента дорівнює номеру групи в періодичній таблиці, до якої відноситься даний елемент.

Сполуки, що містять атоми елементів з мінімальним ступенем окиснення можуть служити тільки відновниками, оскільки вони здатні лише віддавати електрони, тому, що зовнішній енергетичний рівень у таких атомів завершений вісьма електронами.

Мінімальний ступінь окиснення у атомів металів дорівнює 0, для неметалів – $(n - 8)$; де n – номер групи в періодичній системі.

Сполуки, що містять елементи в проміжному ступені окиснення, володіють *окисно-відновною подвійністю* – здатністю вступати в реакції як з окиснювачами, так і відновниками.

Окисно-відновну подвійність має, наприклад, сірка:

S^{-2}	S^0	S^{+4}	S^{+6}
H_2S	S	SO_2, H_2SO_3	SO_3, H_2SO_4
лише відновник	можуть виконувати функції окиснювача і відновника		лише окиснювач

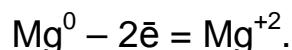
Із сказаного виходить, що атоми елементів з проміжним ступенем окиснення, можуть бути і окиснювачами і відновниками. Це залежить від партнера з яким вони взаємодіють і від умов реакції. Так, наприклад, атоми водню при взаємодії з неметалами втрачають електрони (H^+), а з металами – приєднують їх (H^-).

6.1.4.1. НАЙВАЖЛИВІШІ ВІДНОВНИКИ

Підсумовуючи сказане, відзначимо – елемент, який в ході ОВР віддає електрони, називається *відновником*, при цьому він окиснюється (набуває статус *окиснювача*), а *ступінь окиснення* його підвищується.

До найважливіших відновників відносять:

1. *метали*, наприклад,



Якщо металу властиві декілька ступенів окиснення, то ті його сполуки, у яких він проявляє нижчі з них, то ж є відновниками – сполуки заліза (II), олова (II), хрому (III), міді (I).

2. *аніони прості й складні*, у яких центральний атом має нижчий або проміжний ступінь окиснення – S^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- і ін.
3. *гідриди*, наприклад, NaH , CaH_2 , CH_4 , SiH_4 .
4. водень, вуглець, монооксид вуглецю.

6.1.4.2. НАЙВАЖЛИВІШІ ОКИСНЮВАЧІ

Елемент, який у ході окисно-відновної реакції приєднує електрони, називається *окиснювачем*, при цьому він відновлюється (і може виконувати роль *відновника*), а ступінь окиснення його знижується.

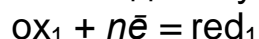
До найважливіших окиснювачів відносять:

1. *неметали*, наприклад: $Cl^0 + e^- = Cl^-$;
2. *сполуки металів*, в яких ступінь окиснення високий і дорівнює номеру групи, в якій знаходиться метал, або близький до нього;
3. *аніони*, в яких центральний атом має підвищену, або вищий ступінь окиснення – $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , SO_4^{2-} ;
4. *пероксиди металів* – Na_2O_2 , BaO_2 .

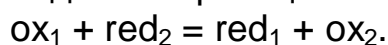
6.1.5. КЛАСИФІКАЦІЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Таким чином, виходячи з вище викладеного, всі хімічні реакції, в яких електрони переходять від однієї речовини або її частки (*відновника*) до іншої речовини або до іншої частки однієї і тієї ж речовини (*окиснювача*), називаються *окисно-відновними*, або *редокспроцессами*.

Будь-якій речовині-окиснювачу (ox_1) відповідає відновлена форма (red_1), а відновникові (red_2) – окиснена форма (ox_2), разом вони утворюють зв'язану окисно-відновну пару (напівреакцію):



Складання напівреакцій дозволяє отримати в загальному вигляді рівняння окисно-відновної реакції:

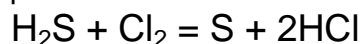


Залежно від того, чи знаходяться атоми, що виконують в реакції функцію окиснювача (акцептора електронів) і відновника (донора електронів) в одному або в різних речовинах, все окисно-відновні процеси можна розділити на три типа:

- міжмолекулярні;
- внутрішньомолекулярні;
- диспропорціонування.

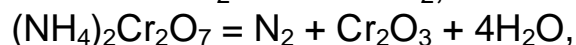
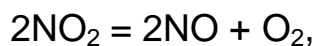
У міжмолекулярних (*міжатомних*) реакціях окиснювальні функції виконують одні речовини, а відновні – інші.

Наприклад, в реакції

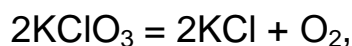


електрони від відновника – іона S^{2-} – переходять до окиснювача – молекули Cl_2 .

У реакціях внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення одна частка молекули – окиснювач, інша – відновник. Простими прикладами можуть служити реакції термічного розкладання речовини:

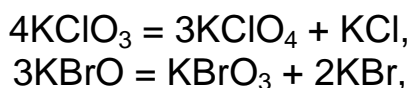


або

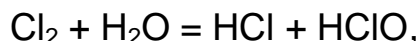


тут в молекулі $KClO_3$ окиснювачем буде Cl^{+5} , а відновником O^{-2} .

Реакції диспропорціонування (самоокиснювання-самовідновлення) протікають з одночасним зменшенням і збільшенням ступеня окиснення атомів одного і того ж елемента. Вони характерні для сполук або простих речовин, що містять елементи з проміжними ступенями окиснення:



або

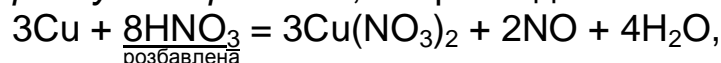


тут хлор і окиснюється, і відновлюється.

6.1.6. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ХІД ОВР

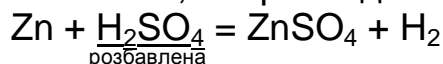
На характер перебігу окисно-відновних реакцій впливають:

1. *природа реагуючих речовин*, наприклад:

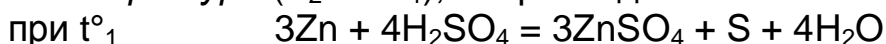


тут Mg активніший відновник ніж Cu.

2. *концентрація окиснювача*, наприклад:



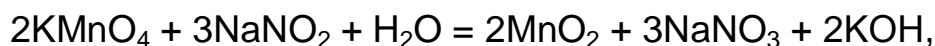
3. *температура* ($t^\circ_2 \gg t^\circ_1$), наприклад:



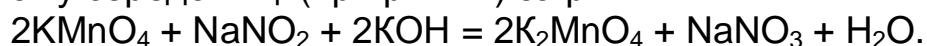
4. *гідрогеновий показник середовища*, наприклад: при $\text{pH} < 7$ реакція іде по наступному рівнянню:



Ця ж реакція в нейтральному середовищі (при $\text{pH} = 7$) іде за рівнянням:



а в лужному середовищі (при $\text{pH} > 7$) за рівнянням:



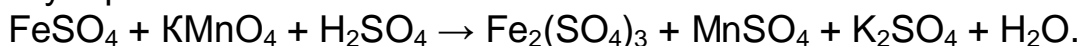
Тут відновлення окиснювача повніше (до Mn^{+2}) відбувається в кислому середовищі.

6.1.7. ІОННО-ЕЛЕКТРОННИЙ МЕТОД СКЛАДАННЯ РІВНЯНЬ ОВР.

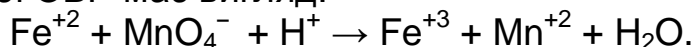
Методики складання рівнянь ОВР детально розберемо на практичних заняттях. Тут дуже коротко зупинимося на методі іонно-електронного балансу, який застосовний тільки для окисно-відновних реакцій, що протікають в розчинах електролітів.

Окисно-відновні реакції часто протікають між іонами або молекулами, що містять кисень. В результаті таких реакцій змінюється вміст кисню в окиснювачі або відновнику; окрім окиснювача і відновника, в реакції беруть участь молекули води, або іони гідрогену, або іони гідроксиду.

Наприклад, складемо рівняння ОВР, що протікає по наступній молекулярній схемі:



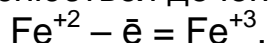
Іонна схема цієї ОВР має вигляд:



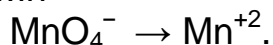
Коефіцієнти для відновника і окиснювача в рівняннях ОВР знаходять за правилом:

загальне число електронів, відданих відновником, повинне дорівнювати загальному числу електронів, прийнятих окиснювачем.

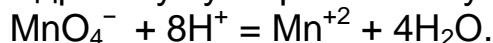
З останньої схеми ОВР видно, що відновником є іон Fe^{+2} , який віддає один електрон і окиснюється до іона Fe^{+3}



З іонної схеми також видно, що аніон MnO_4^- , як окиснювач, перетворюється на катіон Mn^{+2}



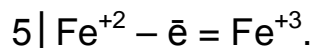
Кисень, що звільняється при цьому, зв'язується в кислому середовищі з іонами гідрогену і утворює молекули води:



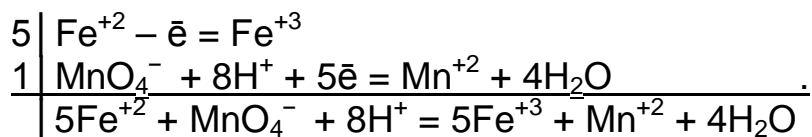
З отриманої схеми видно, що спільне число позитивних зарядів в лівій частині рівняння на п'ять більше, ніж в правій, тому в ліву частину схеми необхідно додати п'ять електронів:



Легко побачити – щоб зрівняти кількість електронів, що віддає відновник і приймає окиснювач, рівняння процесу окиснення слід помножити на 5:



Підсумовуючи електронні рівняння процесу окиснення і процесу відновлення з врахуванням знайденого коефіцієнта, отримуємо іонне рівняння нашої ОВР:



Перенесемо знайдені стехіометричні коефіцієнти в молекулярну схему (з урахуванням того що катіони Fe^{+3} , з'єднуючись з аніонами SO_4^{2-} , утворюють молекули $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – катіонів виходить парне число; тому коефіцієнти у відновника і окиснювача потрібно подвоїти) і отримаємо остаточне рівняння ОВР:



6.2. ЕЛЕКТРИЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ В ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

В гетерогенних системах, що містять заряджені частинки, на межі розділу фаз неминуче виникає різниця електричних потенціалів.

6.2.1. КОНТАКТНА РІЗНИЦЯ ПОТЕНЦІАЛІВ

Так, наприклад, на межі зіткнення двох різнорідних металів виникає *контактна різниця потенціалів*. Це явище встановив у 1800 р. Вольта (Вольта Алессандро (1745—1827), італійський фізик і фізіолог).

Така різниця потенціалів виникає за рахунок переходу електронів з одного металу в інший, внаслідок чого метали набувають різнойменних зарядів. Знак заряду металів визначається роботою виходу електронів, тобто енергією, яка необхідна для виходу електрона з металу. З двох дотичних металів позитивно заряджається той, робота виходу електрона в якого менша.

Наприклад, робота виходу електрона для міді і заліза відповідно дорівнює $7,12 \times 10^{-19}$ і $7,90 \times 10^{-19}$ Дж. Оскільки робота виходу електрона у міді менша, ніж у заліза, то при контакті цих металів електрони переходять від міді до заліза, в результаті мідь заряджається позитивно, а залізо — негативно.

6.2.2. ДИФУЗІЙНА РІЗНИЦЯ ПОТЕНЦІАЛІВ

Різниця електричних потенціалів виникає і при контакті двох розчинів електролітів, якщо вони відрізняються концентрацією або природою розчиненої речовини. Тут, унаслідок відмінності в рухливості і швидкості дифузії іонів в розчинах, виникає *дифузійна різниця потенціалів*, або *дифузійний потенціал*.

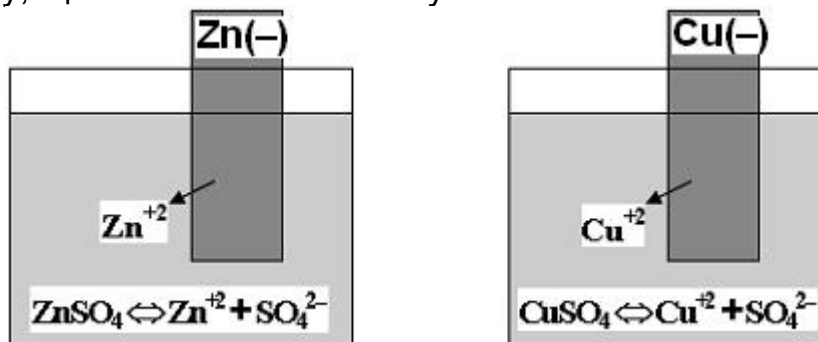
Наприклад, при контакті через мембрану двох розчинів хлорогідрогенової кислоти (HCl) різної концентрації, позитивний заряд має більш розбавлений розчин, оскільки іони H^+ більш рухливі, ніж іони Cl^- , і тому з більшою швидкістю переходять з концентрованого розчину в розбавлений.

6.2.3. ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

Різниця електричних потенціалів виникає і на межі метал — розчин. При зануренні металу в розчин будь якого електроліту, наприклад, розчин солі того ж металу, утворюється струмопровідна система, яку в електрохімії називають **електрод** – на схемах показані цинковий і мідний електроди. В електрохімії схематично такі електроди прийнято записувати так:



тут вертикальна риса позначає межу розділу фаз метал – розчин електроліту, що містить іони металу.



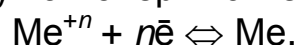
Виникнення різниці потенціалів на межі метал — розчин електроліту обумовлено протіканням на ній електрохімічних перетворень — *електродних процесів*. Механізм цих процесів полягає в наступному.

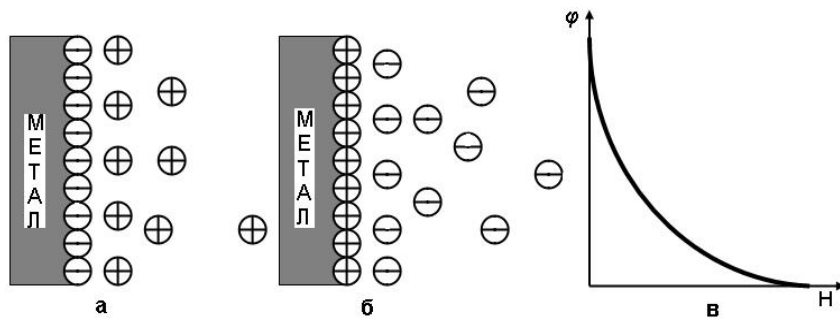
Кристалічна гратка металів утворена катіонами, між якими вільно рухаються електрони. У розчині солі цього металу в результаті її дисоціації містяться катіони металу. При контакті металу з розчином, іони кристалічної решітки притягуються полярними молекулами води і переходять в розчин, заряджаючи його позитивно, а метал, в якому з'явився надлишок електронів, заряджає негативно. Між металом і розчином встановлюється різниця потенціалів, яка називається *електродним потенціалом* (вимірюється у *вольтах*). Негативний заряд металу перешкоджає, подальшому переходу іонів металу в розчин і викликає зворотний процес — перехід катіонів з розчину на метал. При рівності швидкостей цих протилежно направлених процесів в системі встановлюється динамічна рівновага, при якій число іонів, що пішли з металу в розчин, дорівнює числу іонів, що перейшли з розчину на метал. Катіони металу, що знаходяться в розчині, під дією сил електростатичного тяжіння концентруються біля поверхні металу, утворюючи *подвійний електричний шар* (ПЕШ) – шар електронів і шар катіонів. Електростатичному тяжінню протидіють сили взаємного відштовхування катіонів і їх тепловий рух. Тому ПЕШ має дифузійну будову, концентрація катіонів у ній убуває з відстанню від поверхні металу (мал. 6.1.).

Відповідно до розглянутого механізму, залежно від природи металу й електроліта, можливий перехід іонів металу в розчин (мал. 6.1.а):



або іонів металу з розчину на поверхню металу (мал. 6.1.б):





Мал. 6.1. Схема подвійного електричного шару (а) і (б); розподіл заряду в об'ємі електроліту (в).

Віддавати свої катіони в розчин і заряджатись *негативно* здатні тільки хімічно активні метали, наприклад, цинк, алюміній, залізо. У малоактивних металів (таких як мідь, ртуть, срібло), іони можуть переходити в розчин в незначних кількостях. Тому при контакті цих металів з розчинами їх солей, переважно йде осадження катіонів з розчину на метал. В результаті метал заряджає *позитивно*, а розчин, який буде мати надлишок аніонів, *негативно*.

6.2.4. ТЕРМОДИНАМИКА ЕЛЕКТРОДНИХ ПРОЦЕСІВ. РІВНЯННЯ НЕРНСТА

Оскільки перехід іонів з металу в розчин є процес зворотний і відбувається він без зміни температури (ізотермічний процес), то в цих умовах система виконує максимально корисну роботу (A). Нагадаю, що здатність системи робити корисну роботу визначається величиною вільної енергії Гіббса:

$$G = -A,$$

яка зв'язана з константою рівноваги зворотної ізотермічної реакції



вираженням –

$$G = -RT \cdot \left(\ln K - \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{+n}}} \right),$$

тут R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К)), T – абсолютна температура, при якій протікає реакція, K – константа рівноваги в стандартних умовах, a_{Me} – активність металу, $a_{\text{Me}^{+n}}$ – активність іонів металу в розчині.

Електрична робота переносу іонів з металу в розчин або назад дорівнює:

$$A = nFE,$$

де n – заряд іона, E – потенціал електрода (В), F – число Фарадея, що дорівнює кількості електрики необхідної для переносу 1 г-іона речовини (96500 Кл/г-іон).

З врахуванням наведених міркувань, легко одержати:

$$nFE = RT \cdot \ln K - RT \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{+n}}},$$

звідки

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{+n}}}.$$

У цьому рівнянні K – константа рівноваги – при даній температурі величина постійна, тому й все вираження

$$\frac{RT}{nF} \cdot \ln K = \text{const.},$$

є величиною постійної, що характеризує електрохімічну природу електрода. Позначивши її через E° одержимо –

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{+n}}}.$$

Тому що активність металу приймається рівній одиниці (для твердих речовин, згідно закону діючих мас $a_{\text{Me}} = 1$), то останнє рівняння приймає вид:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Me}^{+n}}.$$

Отримане рівняння називається *рівнянням Нернста*. Воно виражає залежність електродного потенціалу від температури й концентрації (активності іонів) розчину електроліту. Перейшовши від натуральних логарифмів до десяткових і підставивши чисельні значення для F , R і $T = 298 \text{ K}$, одержимо зручну для розрахунків форму рівняння Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \ln a_{\text{Me}^{+n}}$$

Нескладний математичний аналіз рівняння Нернста показує, що при концентрації електроліту рівній одиниці (точніше, $a_{\text{Me}^{+n}} = 1$ г-іон/л) маємо:

$$\frac{0,059}{n} \cdot \ln a_{\text{Me}^{+n}} = 0,$$

і тоді

$$E = E^\circ.$$

Таким чином, електродний потенціал, який виникає на металевій пластинці, що перебуває в контакті з однойменними іонами в розчині при $a_{\text{Me}^{+n}} = 1$ г-іон/л, є величина постійна, котра залежить тільки від електрохімічної природи електрода.

6.2.5. СТАНДАРТНИЙ ГІДРОГЕНОВИЙ ЕЛЕКТРОД

Абсолютну величину електродного потенціалу визначити важко.

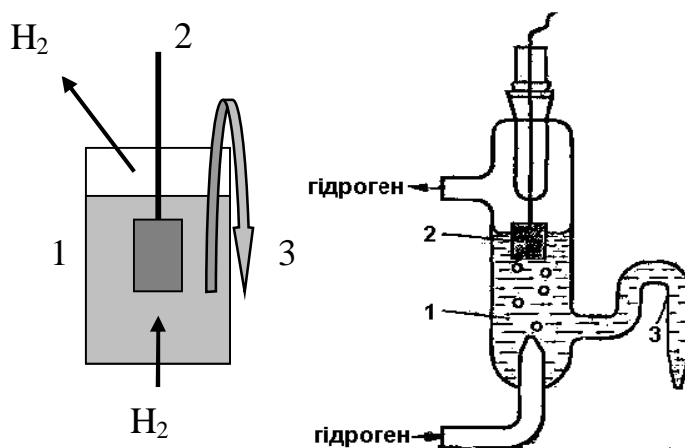
При його експериментальному вимірюванні неминуче утвориться ще один електрод – для контакту з розчином електроліту треба використати металевий провідник на поверхні якого так само виникає ПЕШ.

При теоретичному підрахунку величини електродного потенціалу виникають труднощі пов'язані з тим, що перехід іонів через поверхню розділу фаз супроводжується не тільки електричною, але й хімічною роботою.

Тому, замість абсолютного електродного потенціалу, рівного стрибку потенціалу на межі метал – розчин, прийнято використовувати *різницю потенціалів* електрохімічного елемента, що складений з даного (вимірюваного) електрода й *електрода порівняння*, величина потенціалу якого прийнята рівною нулю.

Еталонним електродом було вибрано *гідрогеновий електрод* в стандартних умовах.

Гідрогеновий електрод (мал. 6.2.) – це платинова пластинка, яка електролізом покрита якнайтоншим порошком платини (платиновою черню), і занурена в розчин з активністю іонів гідрогену, рівною одиниці (зазвичай 1М розчин сульфатної кислоти) та омивається струмом чистого гідрогену при нормальному тиску (101325 Па).

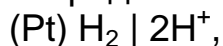


Мал. 6.2. Схема гідрогенового електрода:

- 1 — розчин H_2SO_4 ; 2 — платиновий електрод;
- 3 — сифон для з'єднання з іншим електродом.

Платинова чернь адсорбує гідроген, який знаходиться з катіонами розчину H^+ в рівновазі: $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$.

Схему гідрогенового електрода можна записати так:



тут платина укладена в дужки тому, що вона не бере участі в електродному процесі, а є лише провідником електронів.

Платиновий дріт або пластинка, що містить розчинений водень, відіграє роль «гідрогенової пластинки», а функцію «розчину електроліту» виконує водяний розчин сильної кислоти, у якому завжди присутні іони водню H^+ . У результаті електрохімічних процесів на межі розділу фаз «платина – розчин іонів водню» утвориться ПЕШ, що обумовлює стрибок потенціалу, який при даній температурі залежить від активності іонів водню в розчині і від кількості поглиненого платиною газоподібного водню, що пропорційно його тиску:

$$E_H = -\frac{RT}{2F} \cdot \ln P_{H_2} + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+}$$

де a_{H^+} – активність гідрогенових іонів у розчині, P_{H_2} – тиск, при якому водень надходить для насичення електрода.

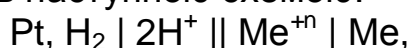
При $P_{H_2} = 1$ атм вираз для потенціалу гідрогенового електрода буде мати вигляд:

$$E_H = \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+}$$

За міжнародною згодою потенціал нормального гідрогенового електрода ($a_{H^+} = 1$) прийнятий рівним нулю, із цим електродом зіставляють потенціали всіх інших електродів.

6.2.6. СТАНДАРТНІ ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПОТЕНЦІАЛИ

Приєднавши гідрогеновий електрод до металевого (або неметалевого) електрода, одержимо електрохімічний (*гальванічний*) елемент, що записують наступною схемою:



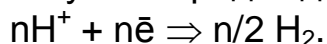
тут подвійною вертикальною рисою позначений провідник другого роду, що забезпечує іонну провідність між електродами (див. мал. 6.2. поз. 3).

Якщо електроди замкнуті провідником першого роду (металевим дротом), то на одному з них буде відбуватись процес окиснювання, а на іншому – відновлення.

Причому, якщо метал розташований у ряді активності ліворуч від водню (він здатний витиснути водень із кислоти), то на ньому буде проходити процес окиснювання:



у той же час на гідрогеновому електроді піде процес відновлення:



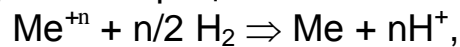
Електрони, що вивільняються при окиснюванні металу, будуть переміщатися по металевому провіднику до платинової черні й поглинатися прилягаючими до неї іонами водню. Сумарно в гальванічному елементі проходить окисно-відновний процес:



тут іони водню – окиснювач, метал – відновник.

Металевий електрод при цьому заряджений негативно, водневий – позитивно. Різниця електродних потенціалів гальванічного елемента буде *негативною* – менше нуля.

У тому випадку, коли метал випробуваного електрода не здатний витиснути водень із кислоти (він перебуває в ряді активності з права від водню), у гальванічному елементі проходить окисно-відновний процес:



тут іони металу – окиснювачі, водень – відновник.

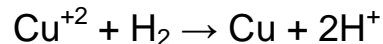
Металевий електрод при цьому заряджається позитивно, водневий – негативно. Виміряна різниця електродних потенціалів буде *позитивною* – більше нуля.

Таким чином, щоб визначити, які атоми можуть окиснюватися іонами водню й, навпаки, які атоми або іони можуть окиснити нейтральні атоми водню, досить випробуваний напівелемент підключити до водневого електрода й виміряти напругу отриманого гальванічного елемента. Величини стандартних окисно-відновних потенціалів деяких металів і іонів наведені в табл.6.1.

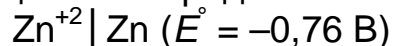
При аналізі даних табл.6.1. видно, наприклад, позитивний окисно-відновний потенціал електрода:



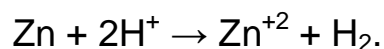
вказує, на те що в стандартних умовах водень окиснюється іонами міді; мідний електрод заряджений позитивно, водневий – негативно, електрони по зовнішньому ланцюгу переходять від водню до міді:



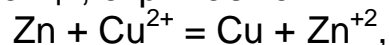
Негативний потенціал електрода:



означає, що в стандартних умовах на цинковому електроді відбувається окиснювання цинку. Електрони, що вивільняються при окиснюванні металу, по зовнішньому ланцюзі перетікають від цинку до водневого електрода, де відбувається відновлення катіонів водню:



Якщо підсумувати ці реакції, отримаємо:



звідки легко зрозуміти, що електрод з більш позитивним значенням стандартного електродного потенціалу (мідь) є окиснювачем по відношенню до електроду з менш позитивним значенням E° (цинк).

Тобто, зіставляючи величини стандартних окисно-відновних потенціалів атомів і іонів можна судити про відносну силу різних окиснювачів і відновників.

Таблиця 6.1.

СТАНДАРТНІ ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПОТЕНЦІАЛИ

Окиснина форма	+ \bar{e}	Відновлена форма	E° , В
Li^+	$1\bar{e}$	Li	-3,03
K^+	$1\bar{e}$	K	-2,93
Na^+	$1\bar{e}$	Na	-2,71
Mg^{+2}	$2\bar{e}$	Mg	-2,37
H_2	$2\bar{e}$	2H^-	-2,25
Al^{+3}	$3\bar{e}$	Al	-1,66
Mn^{+2}	$2\bar{e}$	Mn	-1,05
$2\text{H}_2\text{O}$	$2\bar{e}$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
Zn^{+2}	$2\bar{e}$	Zn	-0,76
Cr^{+3}	$3\bar{e}$	Cr	-0,74
Fe^{+2}	$2\bar{e}$	Fe	-0,44
Cd^{+2}	$2\bar{e}$	Cd	-0,40
Ti^{+3}	$1\bar{e}$	Ti^{+2}	-0,37
Co^{+2}	$2\bar{e}$	Co	-0,29
Ni^{+2}	$2\bar{e}$	Ni	-0,23
Mo^{+3}	$3\bar{e}$	Mo	-0,20
Sn^{+2}	$2\bar{e}$	Sn	-0,14
Pb^{+2}	$2\bar{e}$	Pb	-0,13
2H^+	$2\bar{e}$	H_2	$\pm 0,00$
Sn^{+4}	$2\bar{e}$	Sn^{+2}	+0,15
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$2\bar{e}$	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
Cu^{+2}	$2\bar{e}$	Cu	+0,34
MnO_4^-	$1\bar{e}$	MnO_4^{2-}	+0,56
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$3\bar{e}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
Fe^{+3}	$1\bar{e}$	Fe^{+2}	+0,77
Ag^+	$1\bar{e}$	Ag	+0,80
Br_2	$2\bar{e}$	2Br^-	+1,07
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$4\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
Cl_2	$2\bar{e}$	2Cl^-	+1,36
Au^{+3}	$2\bar{e}$	Au^{+2}	+1,41
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	$2\bar{e}$	$\text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
Ag^{+2}	$1\bar{e}$	Ag^+	+2,00
F_2	$2\bar{e}$	2F^-	+2,87

6.3. КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ

За типом потенціалвизначальної реакції (окисно-відновного електродного процесу) електроди ділять на *електроди*:

- *першого роду*;
- *другого роду* (електроди з електрохімічною реакцією);
- *іоноселективні* (без електрохімічної реакції).

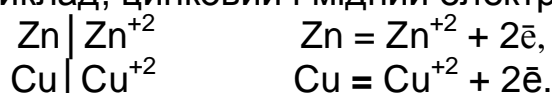
6.3.1. ЕЛЕКТРОДИ ПЕРШОГО РОДА

До *електродів першого роду* відносяться електроди, в рівнянні *Нернста* яких під знаком логарифма входять активності речовин, що беруть участь в електродній реакції.

Потенціал таких електродів міняється із зміною концентрації реагентів. Електродами першого роду є:

1. Електроди, що складаються з *елементарної речовини*, яка знаходиться у контакті з розчином, що містить *власні іони*.

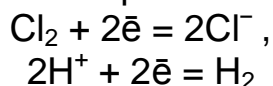
а) *металевий електрод* – метал, занурений в розчин своєї солі $Me|Me^{n+}$, наприклад, цинковий і мідний електроди:



Металевий електрод зворотний по відношенню до катіона. Його електродний потенціал можна визначити за рівнянням:

$$E = E^0_{Me^{n+}/Me} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{Me^{n+}}.$$

б) *газовий електрод* як один з компонентів електродної пари містить газ (H_2 , Cl_2 і ін.), адсорбований на хімічно інертному провіднику першого роду (зазвичай платина, покрита платиновою черню). При контакті адсорбованого газу з розчином власних іонів встановлюється рівновага. Для хлорного і *гідрогенового електродів* цю рівновагу можна представити рівняннями:



Відповідні ним рівняння Нернсту мають вигляд:

$$\begin{array}{l} E_{Cl_2/2Cl^-} = E^0_{Cl_2/2Cl^-} + \frac{0,059}{2} \cdot \ln \frac{a_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2}, \\ E_{2H^+/H_2} = E^0_{2H^+/H_2} + \frac{0,059}{2} \cdot \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}. \end{array}$$

Очевидно, що їх електродний потенціал залежить від тиску і активності (концентрації) іонів у розчині.

2. *Редокс-електроди* складаються з електрохімічного інертного провідника (платини, графіту і ін.), зануреного в розчин, в якому знаходяться окиснена і відновлена форми потенціалвизначальної речовини.

Такий інертний провідник сприяє передачі електронів від відновника до окиснювача через зовнішній ланцюг. Прикладами названих електродів можуть служити редокс-електроди з іонами в різних ступенях окиснення: $(Pt)Sn^{+4}$, Sn^{+2} , $(Pt)Fe^{+3}$, Fe^{+2} і ін.

Цей тип електродів знайшов широке застосування при вивченні окисно-відновних процесів, тому нижче ми детальніше розглянемо принцип їх роботи.

6.3.2. ЕЛЕКТРОДИ ДРУГОГО РОДА

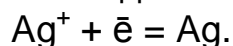
Електродами другого роду є металеві електроди, покриті шаром важкорозчинної солі того ж металу.

Гідрогеновий електрод, вибраний за нульову точку при порівнянні електродних потенціалів, як робочий *електрод порівняння* практично не використовується. Це пов'язано з конструктивними, технологічними і експлуатаційними труднощами. Газоподібний водень дуже критичний навіть до щонайменших домішок, його тиск повинен строго відповідати 100 кПа, а активність іонів водню в розчині – строго відповідати одиниці. Поверхня платинового електроду має бути чистою і зберігати каталітичні властивості протягом довгого часу. Тому як електроди порівняння зазвичай використовують позбавлені цих незручностей електроди другого роду; частіше інших хлорсрібний (ХСЕ) і каломельний (КЕ), оскільки при постійній концентрації іонів хлора їх потенціали залишаються постійними.

Розглянемо принцип роботи таких електродів.

При зануренні електрода другого роду в розчин солі однойменного аніона його потенціал визначатиметься активністю іона в розчині:

а) *хлорсрібний електрод* має схему $(Ag)AgCl|Cl^-$ – це срібний провідник, покритий твердим $AgCl$, занурений в насичений розчин KCl . Срібло електрохімічно взаємодіє зі своїм іоном:



Рівняння Нернсту для цього процесу:

$$E_{Ag^+/Ag} = E^{\circ}_{Ag^+/Ag} + 0,059 \cdot \lg a_{Ag^+}.$$

Проте у присутності важкорозчинного $AgCl$ активність іонів срібла дуже мала і її важко визначити. Але активність іонів Ag^+ пов'язана з активністю іонів Cl^- , що легко задається в даній системі *добутком розчинності* хлориду срібла (DP_{AgCl}):

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = D P_{\text{AgCl}}, \quad \text{звідки} \quad a_{\text{Ag}^+} = \frac{D P_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

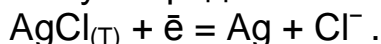
Підставляючи цей вираз в рівняння Нернста і позначивши

$$E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+} = E^{\circ}_{\text{ХСЕ}},$$

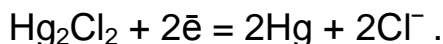
отримаємо рівняння Нернста для хлорсрібного електрода:

$$E_{\text{ХСЕ}} = E^{\circ}_{\text{ХСЕ}} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Потенціал визначаючими з'являються іони хлора, а електродний процес може бути представлений рівнянням:



б) *каломельний електрод*, схема його: $(\text{Hg})\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$, – це ртуть, що знаходиться у контакті з пастою із суміші ртуті і каломелі – Hg_2Cl_2 , яка, у свою чергу, стикається з насиченим розчином KCl . Принцип дії каломельного електрода той же, що і хлорсрібного. Електродна реакція зводиться до відновлення каломелі до металеві ртуті:



Потенціал каломельного електрода визначається активністю іонів хлора:

$$E_{\text{КЕ}} = E^{\circ}_{\text{КЕ}} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

6.3.3. ІОНОСЕЛЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОДИ

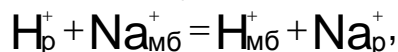
Іоноселективні електроди (ІСЕ) – чутливі до катіонів і аніонів – це електрохімічні системи, в яких потенціал визначається процесами розподілу іонів між мембраною і розчином.

Мембрана розділяє два розчини (досліджуваний і стандартний), що містять іони, здатні проникнути в мембрану і рухатися в ній. Стандартний розчин незмінний і містить тільки один вид мембраноактивних іонів. В даний час широко застосовуються ІСЕ з чітко вираженою вибірковістю до великого числа катіонів і аніонів. Такі електроди зручні при роботі в польових умовах.

Найбільш поширеними ІСЕ є скляні електроди. Скло розглядується як твердий електроліт, здатний вступати в іонну взаємодію з розчином. Скло, що містить катіони Na , Li або Ca , володіє спорідненістю до іонів H^+ . За рахунок введення до складу скла оксидів Al і B вдалося створити ІСЕ для іонів Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , Ag^+ , Tl^+ і ін.

Скляний електрод для визначення концентрації H^+ складається з скляної тонкостінної кульки, припаяної до скляної трубки (мал. 6.3.). У кульку налитий розчин HCl (це внутрішній

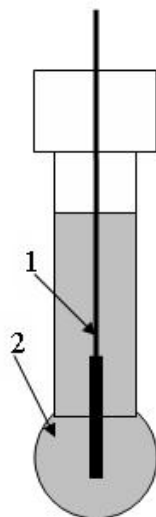
розчин, $a_{\text{H}^+} = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), в який занурений хлорсрібний електрод. При зануренні скляного електрода в розчин з вимірюваною концентрацією H^+ (зовнішній розчин) між мембраною і досліджуванним розчином (р) відбувається процес іонного обміну:



що призводить до різниці потенціалів.

Потенціал скляного електрода рівний

$$E_{\text{ск}} = E_{\text{ск}}^0 + 0,059 \cdot \lg[\text{H}^+] = E_{\text{ск}}^0 - 0,059 \cdot \text{pH}_{\text{зовнішн.}}$$



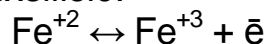
Мал. 6.3. Скляний електрод:

1 — срібний дріт, покритий хлоридом срібла; 2 — 0,1М розчин HCl.

6.4. ОКИСНО-ВІДНОВНІ ЕЛЕКТРОДИ

Окисно-відновними електродами (або редокс-електроди, що походить від *reduction* — відновлення і *oxydation* — окиснення) називають такі, в яких метал електрода не бере участі в окисно-відновному процесі, при роботі елемента він не змінюється, а служить тільки переносником електронів.

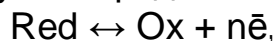
Прикладом окисно-відновного електрода може служити платина, занурена у розчин, FeCl_2 , що містить FeCl_3 . При поєднанні цього електрода з яким-небудь іншим електродом може протікати або окиснення Fe^{+2} , якщо другий електрод буде позитивним по відношенню до окисно-відновного, або відновлення Fe^{+3} , якщо другий електрод буде негативним. Електродний процес може бути представлений наступною схемою:



Якщо платина (або інший інертний метал) занурена у водний розчин суміші SnCl_2 і SnCl_4 , то здійснюватиметься наступний електродний процес:



У загальному вигляді схему електродного процесу можна записати так:



де Red — відновлена форма речовини (Fe^{+2} або Sn^{+2}); Ox — окиснена форма речовини (Fe^{+3} або Sn^{+4}); n — число електронів, що беруть участь в окисно-відновній реакції.

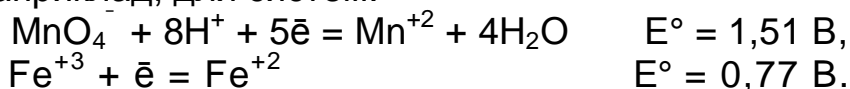
Потенціал окисно-відновного електрода залежить від співвідношення активностей окисненої і відновленої форм даної речовини і визначається рівнянням:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

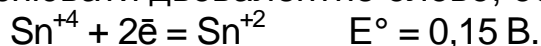
де a_{Ox} — активність окисненої форми речовини; a_{Red} — активність відновленої форми речовини; E° — стандартний окисно-відновний потенціал.

Значення E° визначається по відношенню до стандартного водородного електрода і дорівнює потенціалу окисно-відновного електрода при активностях окисненої і відновленої форм, рівних одиниці. Чим більше стандартний окисно-відновний потенціал, тим вище активність окиснювача в цій системі і тим більшою мірою виражені її окиснювальні властивості.

Наприклад, для систем:



Отже, окиснювальні властивості сильніше в першій системі, чим в другій і перманганат калія в кислому середовищі окиснюватиме двовалентне залізо. У свою чергу тривалентне залізо здатне окиснювати двовалентне олово, оскільки



Таким чином, знаючи стандартні окисно-відновні потенціали систем, можна передбачати напрям окисно-відновної реакції.

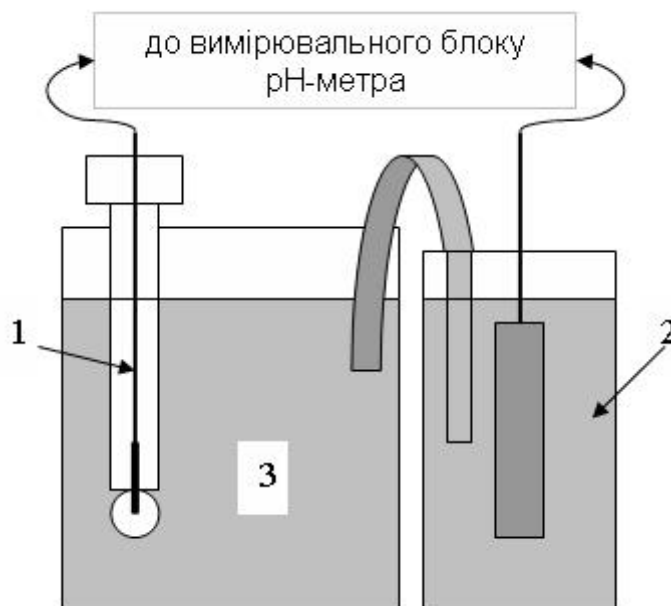
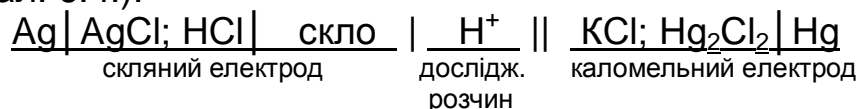
6.5. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ pH

Багато хімічних і біологічних процесів що протікають в навколишньому середовищі відбуваються при строго певній концентрації іонів гідрогену, тобто при певному значенні pH середовища. Тому контроль pH при моніторингу навколишнього середовища, зокрема водних об'єктів, є обов'язковим.

На практиці найбільшого поширення набув метод потенціометричного визначення pH розчинів. У основі цього методу є залежність потенціалу деяких електродів від активності іонів гідрогену. Для визначення pH середовища індикаторним електродом може бути скляний електрод.

Другим електродом гальванічного ланцюга служить зазвичай який-небудь стандартний електрод, наприклад, розглянуті вище каломельний або хлорсрібний, потенціал яких відомий.

Якщо у якості електрода порівняння використовують каломельний електрод, то складають наступний електрохімічний ланцюг (мал. 6.4.):



Мал. 6.4. Пристрій для потенціометричного визначення рН:
 1 — скляний електрод; 2 — каломельний електрод;
 3 — посудина із досліджуваним розчином.

Потенціал скляного електрода пов'язаний з активністю іонів гідрогена в досліджуваному розчині наступним рівнянням:

$$E_{\text{ск}} = K + 0,059 \lg a_{\text{H}^+},$$

де K — постійна, яка залежить від сорту скла, з якого виготовлена кулька електрода, і потенціалу хлорсрібного електрода.

Електропровідність стінки скляної кульки електрода дуже мала, а опір дуже великий. Тому для виміру електрорушійної сили такого ланцюга застосовують спеціальні електронні прилади — рН-метри.

Скляний електрод має ряд істотних переваг в порівнянні з гідрогеновим електродом. Він абсолютно не чутливий до різних домішок в розчині, не отруюється і ним можна користуватися в розчинах, що містять сильні окиснювачі і відновники. При вимірі рН за допомогою скляного електрода в розчин не додаються сторонні речовини, що особливо важливо при біохімічних дослідженнях. Недоліком є його крихкість.

6.6. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

Якщо процеси окиснення і відновлення просторово розділити, то будь-яку окисно-відновну реакцію можна використати для отримання електричної енергії.

Пристрої для отримання електричної енергії називають *гальванічними елементами*, які є по суті *хімічними джерелами струму* (ХДС). Кожен гальванічний елемент складається з двох електродів (окисно-відновної пари), один з яких є постачальником електронів (*анод*), а іншій їх приймає (*катод*).

Будь-яка хімічна реакція термодинамічне дозволена, якщо $\Delta G < 0$. Із співвідношень

$$\Delta G = -nFE \quad \text{і} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

витікає, що електрохімічна реакція, а в спільному випадку будь-яка окисно-відновна реакція, може протікати спонтанно, якщо $E > 0$ або для стандартних умов $E^\circ > 0$.

Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента дорівнює різниці електродних потенціалів складових його електродів. Відповідно до прийнятої форми запису гальванічного елемента його ЕРС дорівнює електродному потенціалу правого електрода (окиснювача) мінус електродний потенціал лівого електрода (відновника):.

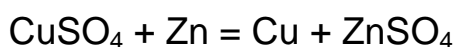
$$E_{\text{елемента}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} > 0 \quad \text{або} \quad E_{\text{реакції}} = E^\circ_{\text{катода}} - E^\circ_{\text{анода}} > 0.$$

Користуючись цими співвідношеннями і таблицею стандартних електродних потенціалів, можна передбачити можливість здійснення багатьох окисно-відновних реакцій, придатних, наприклад, для отримання електричної енергії.

6.6.1. ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ ДАНІЕЛЯ–ЯКОБІ

Простий ХДС – гальванічна комірка (мал. 6.5.) – є посудинами, в яких два метала поміщені в розчини відповідних їм солей, сполучені сольовим містком (провідником другого роду), що є скляною трубкою, заповненою розчином електроліту, катіони і аніони якого характеризуються однаковою рухливістю, наприклад, KCl.

При замиканні зовнішнього ланцюга провідником першого роду зачинається окисно-відновна реакція, про що свідчить виникнення ЕРС. Реакція

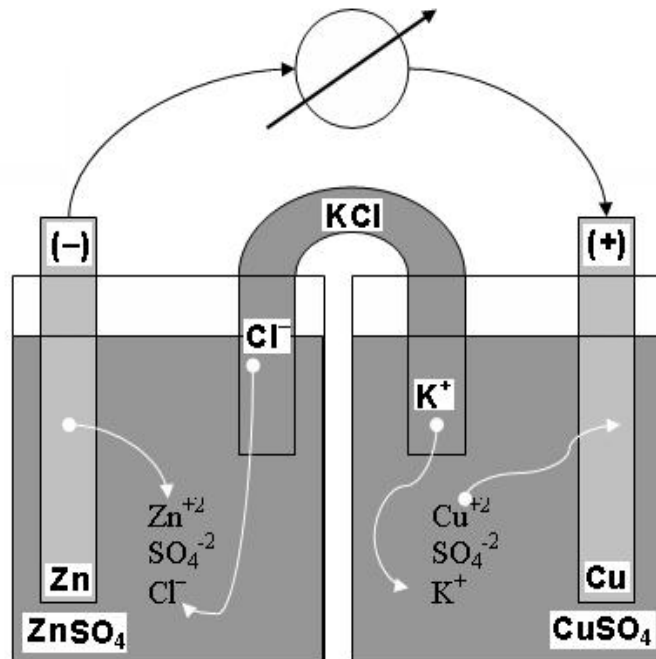


у електрохімічному варіанті є основою гальванічного елемента *Даніеля–Якобі*, електрохімічна схема якого:



відображає сучасну систему позначень для гальванічних елементів.

Зліва записується анод $\text{Zn} | \text{Zn}^{+2}$, на якому виникає надлишок електронів і відбувається процес окиснення – негативний полюс (-).



Мал. 6.5. Гальванічний елемент Даніеля–Якобі

Правий електрод – катод $\text{Cu}^{+2} | \text{Cu}$ – має недостачу електронів, тому є позитивним полюсом (+). Одна вертикальна риска позначає фазовий розділ між металом і розчином електроліту; подвійна – відокремлює анодний простір від катодного.

Електрони по зовнішній ділянці ланцюга, металевому провідникові, переходять від негативного полюса до позитивного. Зовнішній ланцюг на електрохімічній схемі не змальовують.

В разі елемента *Даніеля–Якобі* різниця електродних потенціалів в стандартних умовах складає:

$$\Delta E_{\text{ел}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^{\circ} = 0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ В.}$$

Для нестандартних умов ЕДС елемента *Даніеля–Якобі* знаходиться з різниці електродних потенціалів, обчислених за рівнянням *Нернста*:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{ел}}^0 &= E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = \left(E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{+2}} \right) - \left(E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{+2}} \right) = \\ &= E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Zn}^{+2}}}, \quad \text{тобто} \quad E_{\text{ел}} = E_{\text{ел}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Zn}^{+2}}}. \end{aligned}$$

6.6.2. ТИПИ ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

1. Концентраційний елемент, такий гальванічний елемент складається з двох однакових електродів, що відрізняються активностями потенціалвизначального іона.



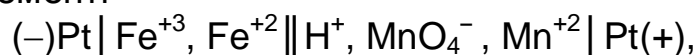
ЕРС концентраційних елементів зазвичай дуже мала.

З рівняння Нернсту виходить, що при $a_1 > a_2$ різниця електродних потенціалів концентраційного елемента рівна:

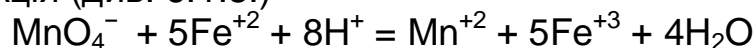
$$\Delta E = \left(E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_1 \right) - \left(E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg a_2 \right) = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_1}{a_2}$$

Тобто, величина електродного потенціалу визначається концентраціями (активностями) всіх іонів, що беруть участь в окисно-відновній реакції.

Так, в елементі



протікає реакція (див. 6.1.8.)



$$E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{+2}} = +1,51 \text{ В},$$

$$E^\circ_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = +0,77 \text{ В},$$

і рівняння Нернста для цього елемента має вигляд:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [Fe^{+2}]^5 \cdot [H^+]^8}{[Mn^{+2}] [Fe^{+3}]^5 \cdot [H_2O]^4},$$

$$E^\circ = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{+2}} - E^\circ_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0,74 \text{ В}.$$

Зверніть увагу на те, що в рівнянні Нернста для реакції під знаком логарифма в чисельнику стоять *початкові* концентрації речовин, а в знаменнику – *кінцеві*.

Отже, зіставляючи електродні потенціали відповідних систем, можна заздалегідь визначити напрям, в якому протікатиме окисно-відновна реакція за будь-яких (нестандартних) умов. Окиснена форма речовини з вищим потенціалом є окиснювачем для відновлених форм з нижчим потенціалом.

Проте в більшості випадків про напрям реакції можна судити по різниці стандартних електродних потенціалів

$$E^\circ_{Ox} - E^\circ_{Red}$$

У разі, коли ця різниця близька до нуля, для визначення напрямку реакції використовують різницю не стандартних, а реальних (з врахуванням активності іонів) потенціалів, обчислених за рівнянням Нернста. Рівноважний стан будь-якої окисно-відновної реакції характеризує нульовий ЕРС ($\Delta G_{рівн} = 0$). Тоді з наведених вище рівнянь виходить:

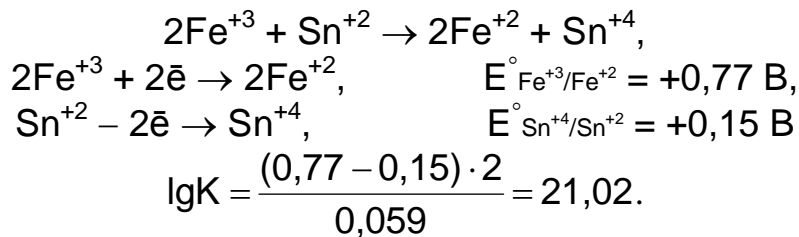
$$\frac{2 \cdot (E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^{\circ} - E_{\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}}^{\circ})}{0,059} = \lg \frac{[\text{Fe}^{+2}]^2 \cdot [\text{Sn}^{+4}]}{[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{Sn}^{+2}]} = \lg K,$$

тобто можна визначити константу рівноваги з електрохімічних даних.

Так, наприклад, для реакція, яка здійснюється в елементі (див. 6.4.):

$$\begin{aligned} & (-)\text{Pt} | \text{Sn}^{+4}, \text{Sn}^{+2} || \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2} | \text{Pt}(+); \\ E_{\text{ел}}^{\circ} &= E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^{\circ} - E_{\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]^2 \cdot [\text{Sn}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}]^2 \cdot [\text{Sn}^{+4}]} \end{aligned}$$

можна записати:



Таким чином, вона буде мимоволі протікати зліва направо, оскільки константа рівноваги її дуже велика ($K = 1 \cdot 10^{21}$).

У спільному вигляді зв'язок ЕРС з К виражається рівнянням

$$\lg K = \frac{(E_{\text{ox}}^{\circ} - E_{\text{red}}^{\circ}) \cdot n}{0,059}.$$

Концентраційні елементи використовуються при визначенні рН і концентрацій важкорозчинних солей.

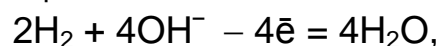
2. Паливний гальванічний елемент (електрохімічний генератор) – тут використовується процес окиснення деяких видів палива для безпосереднього отримання електричної енергії. Основною перевагою таких пристроїв є принципова можливість досягнення дуже високих коефіцієнтів корисної дії (ККД) використання палив.

У лужному гідрогенно-оксигеновому паливному елементі (мал. 6.6.):

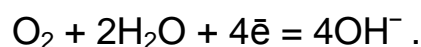


де Me_1 і Me_2 – провідники першого роду (в основному срібло, метали платинової групи і деякі інші), які одночасно можуть виконувати роль каталізаторів електродних процесів і токовідводів.

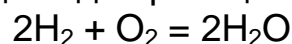
На аноді йде реакція

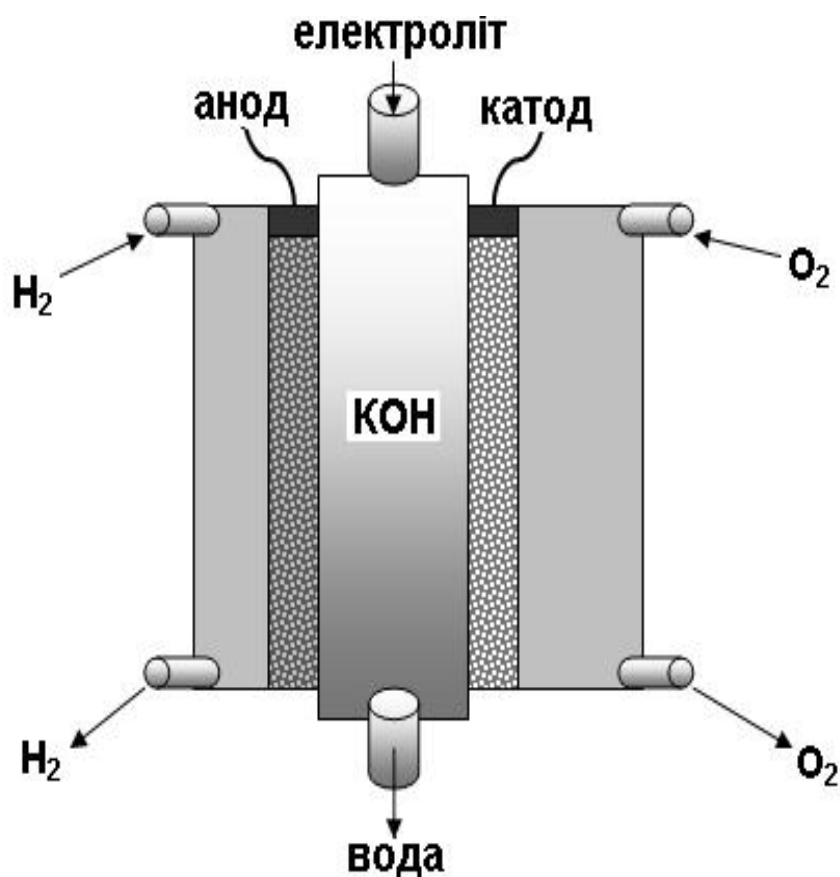


а на катоді –



Сумарний процес відповідає реакції горіння гідрогена:





Мал. 6.6. Схема лужного водородно-кислородного паливного елемента.

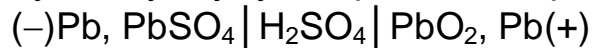
Батарея паливних елементів з пристроями для підведення палива і окиснювача, виведення продуктів реакції, підтримки і регулювання температури, називається *електрохімічним генератором*. Гідрогенно-кислородні генератори застосовуються на космічних кораблях. Вони забезпечують космічний корабель і космонавтів не лише енергією, але і водою, що є продуктом реакції в паливному елементі.

3. Акумулятори – так називають *зворотні гальванічні елементи багаторазової дії*. При пропусканні через них електричного струму (зарядці) накопичується хімічна енергія, яка при роботі акумулятора (розрядці) віддається споживачеві у вигляді електричної енергії.

Найбільш поширено два види акумуляторів: *кислотні* і *лужні*.

Анод зарядженого *свинцевого* (кислотного) *акумулятора* складається з свинцю; катод – з діоксиду свинцю. Металевий тип провідності PbO_2 робить його придатним для використання у якості електрода. Електролітом служить розчин H_2SO_4 (32–39 %), в якому $PbSO_4$ і PbO_2 малорозчинні.

Електрохімічну схему акумулятора можна представити так:



Анодний процес працюючого акумулятора: $Pb + SO_4^{-2} - 2\bar{e} = PbSO_4$;

катодний процес – $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{-2} + 2\bar{e} = PbSO_4 + 2H_2O$.

Таким чином, в свинцевому акумуляторі здійснюється зворотна окисно-відновна реакція:



При зарядці протікає зворотна реакція і електроди міняють свої функції: катод стає анодом, а анод – катодом. ЕРС свинцевого акумулятора залежить від відношення активності кислоти і води:

$$E = 2,041 + 0,059 \cdot \lg \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}$$

В процесі роботи акумулятора концентрація кислоти падає, а отже, падає і ЕРС. Коли ЕРС досягає 1,85 В, акумулятор вважається за той, що розрядився. При нижчій ЕРС пластини покриваються тонким шаром $PbSO_4$ і акумулятор розряджається незворотно.

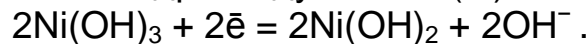
У зарядженому лужному – *залізо-нікелевому акумуляторі* анодом служить залізо; катодом – гідроксид нікелю (III), електроліт – 20%-й розчин КОН:



При роботі акумулятора на аноді проходить окислення заліза:



на катоді – відновлення гідроксиду нікелю (III):



Сумарна реакція процесу:

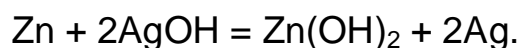


В рівнянні Нернста для даного акумулятора під знаком логарифма стоять не концентрації, а *добутки розчинності* (ДР) тих важкорозчинних речовин, що беруть участь в цій реакції:

$$E = 0,929 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{ДР_{Ni(OH)_3}^2}{ДР_{Ni(OH)_2}^2 \cdot ДР_{Fe(OH)_2}^2}.$$

Таким чином, ЕРС лужного акумулятора не залежить від концентрації лугу, оскільки у вираз під знак логарифма входять постійні величини.

Аналогічно працюють лужні *кадмій-нікелевий* та *срібно-цинковий* акумулятори:



6.7. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

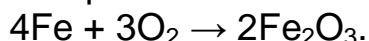
Корозією (від лат. *corrosio* — роз'їдання) називається процес спонтанного руйнування матеріалів під дією зовнішнього середовища.

Корозії підвладні практично всі конструкційні матеріали, але особливо великий економічний збиток приносить корозія металів і їх сплавів. В результаті корозії в світі втрачається до 10% металу, що виплавляється. Тому захист від корозійного руйнування матеріалів є однією з найважливіших екологічних проблем людства.

У основі корозійних процесів лежать окисно-відновні реакції металів з навколишнім середовищем, що супроводжуються переходом металів в більш термодинамічне стійкий стан. Тому, корозію можна розглядувати як прояв спонтанної здатності металів повертатися в окиснені форми.

Головними факторами, що викликають корозію, з'являються дія: атмосферного повітря, вологого підґрунтя, агресивних газів; води і водних розчинів та агресивного хімічного середовища. Розрізняють хімічну, біохімічну і електрохімічну корозію.

Хімічну корозію металів викликають сухі гази й рідини, що не мають характеру електrolітів, наприклад органічні сполуки або розчини неорганічних речовин в органічних розчинниках, Хімічна корозія також заснована на ОВР, але не супроводжується виникненням електричного струму – тут електрони безпосередньо переходять до окиснювача. Цей вид корозії протікає в рівномірно по всій поверхні метала. Продукти корозії можуть утворювати на поверхні метала щільний захисний шар, що загальмовує її подальший розвиток. Наприклад, утворення окалини при взаємодії матеріалів на основі заліза при високій температурі з киснем:



В деяких випадках утворюється пористий шар, що не захищає поверхню від руйнуючого впливу середовища. У цьому разі процес корозії триває до повного руйнування матеріалу або період часу поки буде діяти агресивне середовище.

Найбільш часто на практиці зустрічається *газова корозія* металів, викликана впливом O_2 , SO_2 , H_2S , Cl , HCl , NO_3 , CO_2 , CO і H_2 .

Біохімічна корозія викликається життєдіяльністю різних мікроорганізмів. Грибки, бактерії, мікроби використовують метал як живильне середовище або виділяють продукти життєдіяльності – CO_2 , H_2S , NH_3 та органічні і неорганічні кислоти, які руйнують метал.

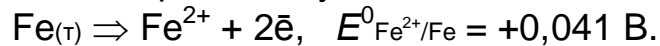
Майже завжди біохімічна корозія діє разом з іншими видами корозії і зазвичай розвивається в ґрунтах, застійних водах, в деякому біоорганічному середовищі.

Електрохімічна корозія – найбільш характерний вид корозійного процесу. Необхідною умовою електрохімічної корозії є контакт металу з водою або водними розчинами електролітів – тобто утворення гальванічного елемента в якому відбуваються ОВР.

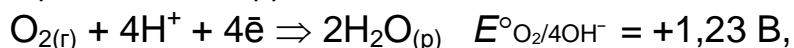
Механізм електрохімічної корозії залежить від структури металу, а так само від типу електроліта.

Розглянемо, наприклад, процес корозії заліза у вологій атмосфері (конденсат, дощова вода і т.д.). В електрохімічному ряді напруги залізо розташоване вище, ніж водень і кисень, тому залізо здатне виступати як відновник, тобто в якості анода.

На першій стадії корозії відбувається окиснення металу:



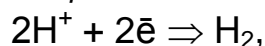
При $\text{pH} > 7$ (лужне середовище) корозія відбувається за механізмом *кисневої деполаризації*. Тут поляризацію гальванічного елемента знижують молекули атмосферного кисню, тобто катодна реакція має вигляд:



а продуктами корозії є гідроксиди, що за підсумком можна передати реакцією:



Якщо $\text{pH} < 7$ (кисле середовище), корозія відбувається за так званою *водневою деполаризацією*:

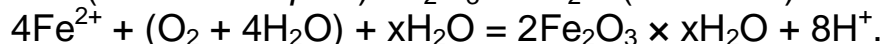


в результаті концентрація водневих іонів знижується, а продуктами корозії стають водень і яка-небудь кислота сіль, наприклад $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$

Швидкість корозії істотно залежить від pH електроліта. Підвищення pH (низька концентрація водневих іонів) призводить до уповільнення корозії, оскільки відновлення O_2 з H_2O сповільнюється.

При $\text{pH} = 9 - 10$ корозія заліза практично припиняється.

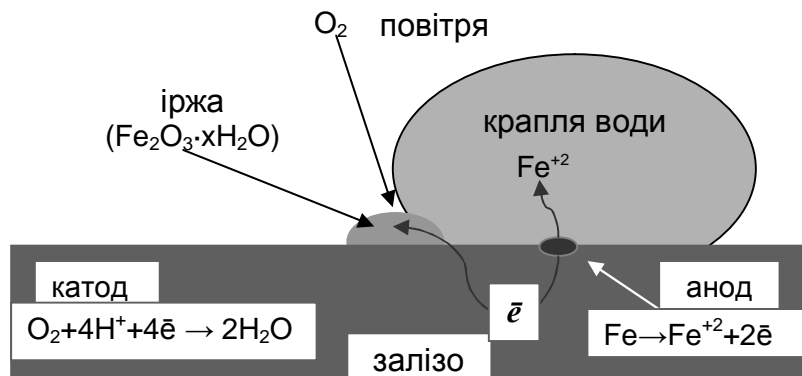
Друга стадія корозії відповідає реакції утворення гідратованого оксиду заліза (так званої *іржи*) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (мал. 6.7.):



Цей гідратований оксид діє на процес корозії як авто каталізатор (див. Ч.1, розділ 4.2.) – спочатку реакція повільна, але у міру утворення продуктів (іржі і водневих іонів) значно прискорюється.

Поверхня реальних металів і сплавів зазвичай неоднорідна і містить значні кількості домішок (карбон, метали – магній, цинк, олово та ін.), тому окремі її ділянки розрізняються по електродному

потенціалу. Внаслідок цього на поверхні металу утворюється безліч мікрогальванічних пар, електролітом в яких є атмосферна волога.



Мал. 6.7. Корозія заліза киснем повітря, розчиненим у воді

Корозія (а саме, процес окиснення металу) відбувається на тих ділянках поверхні металу, що мають більш негативний потенціал.

6.8. ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ

Захист від корозії конструкційних матеріалів в агресивному середовищі заснований на:

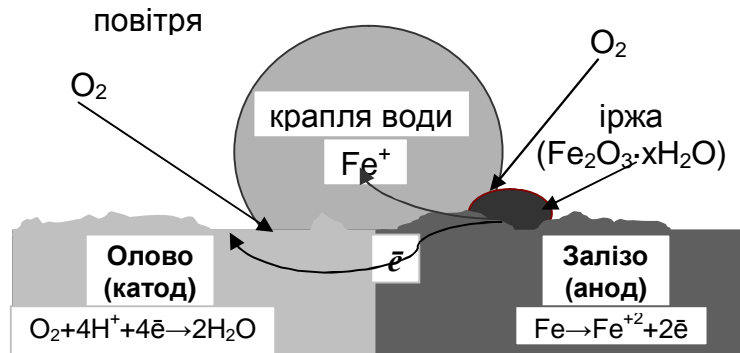
- 1) підвищенні корозійної стійкості самого матеріалу;
- 2) зниженні агресивності середовища;
- 3) запобіганні контакту матеріалу з середовищем за допомогою ізолюючого покриття;
- 4) регулюванні електродного потенціалу виробу, що захищається в даному середовищі.

6.8.1. МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ

Для підвищення корозійної стійкості без погіршення механічних характеристик залізо легують іншими металами, наприклад, хромом. При легуванні значною кількістю хрому, а інколи і нікелем отримують неіржавіючі сталі. Найбільшою стійкістю до корозії володіють аустенітні сталі. Вони стійкі до дії повітря, розчинів азотної і багатьох органічних кислот, сірчаної кислоти в деякому інтервалі концентрацій, сірчистої кислоти і лугів.

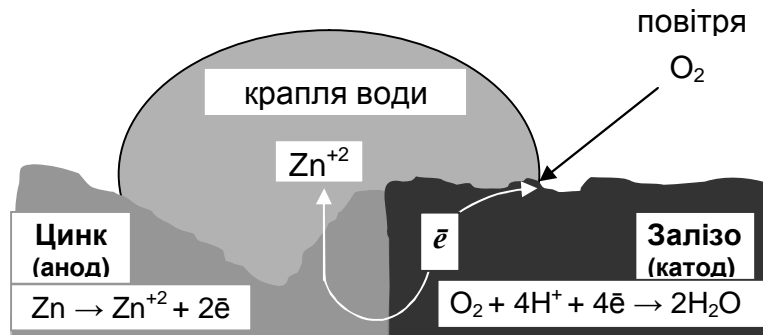
У практиці захисту металів від корозії широко використовують електрохімічні методи покриття їх плівкою корозійностійких металів: Sn, Zn, Cr, Ni, Cd і ін. Але плівка, наприклад з олова (мал. 6.8.), захищає від корозії поки захисний шар непошкоджений.

Поява в нім тріщин і подряпин сприяє проникненню вологи і повітря до поверхні заліза, і процес корозії поновлюється, причому в разі олов'яного покриття він навіть прискорюється, оскільки олово служить катодом в електрохімічному процесі.



Мал. 6.8. Корозія при порушенні катодного захисту з «білої жерсті»

Оцинковане залізо поводиться інакше. Оскільки цинк в парі з залізом виконує роль анода, то його захисна функція зберігається і при порушенні цинкового покриття (мал. 6.9.).



Мал. 6.9. Корозія при порушенні плівки анодного захисту

Хромові покриття декоративні і, завдяки високій здатності хрому пасивуватися, можуть володіти високою захисною здатністю, але, як правило, мають тріщини і тому поверх них наносять нікелеві покриття.

6.8.2. МЕТОДИ ЗНИЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ АКТИВНОСТІ СЕРЕДОВИЩА

Найбільш поширеним корозійним агресивним середовищем є вода, водні розчини кислот і лугів, атмосфера, ґрунт.

Агресивність водного середовища залежить від розчинених в них O_2 і CO_2 , фізичне видалення яких досягається нагрівом води при зниженому тиску або продуванням інертним газом. Для хімічного видалення, воду фільтрують через шар залізних або сталевих стружок; обробляють відновниками (сульфатом натрію, гідразином).

Ефективно знижують агресивність водного середовища невеликі добавки *інгібіторів корозії* (див. Ч.І, розділ 4.2.11.). Вони утворюють на поверхні металу тонку захисну плівку. В загальні механізм дії інгібіторів залежить від активної реакції середовища, тому універсальних інгібіторів немає. В кожному конкретному випадку їх треба підбирати. Наприклад, часто застосовуваний як

інгібітор нітрит натрію, може використовуватись тільки в лужному середовищі й перестає бути ефективним навіть у слабо кислому середовищі. Найбільше часто застосовуються наступні інгібітори: нітрит натрію (його додають, наприклад, до холодильних соляних розчинів); фосфати й силікати натрію; біхромат натрію; різні органічні аміни, крохмаль і ін.. Широкого застосування набули органічні інгібітори, що добре адсорбуються на поверхні металів.

6.8.3. ЗАХИСНІ ІЗОЛЮЮЧІ ПОКРИТТЯ

З органічних ізолюючих покриттів, для захисту від атмосферної корозії, широко використовують лакофарбні покриття; для підземних конструкцій – покриття з вугільного пеку, бітумів, поліетилену.

Для поліпшення адгезії проводиться підготовка поверхні під покриття: ретельне (механічна або хімічна) очищення від бруду і продуктів корозії; спеціальна хімічна або електрохімічна обробка (фосфатування, хромування, анодування).

Вживання замість натуральних мастил сучасних синтетичних матеріалів дозволяє збільшити термін служби покриття в 3-5 разів.

6.8.4. ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ЗАХИСТ

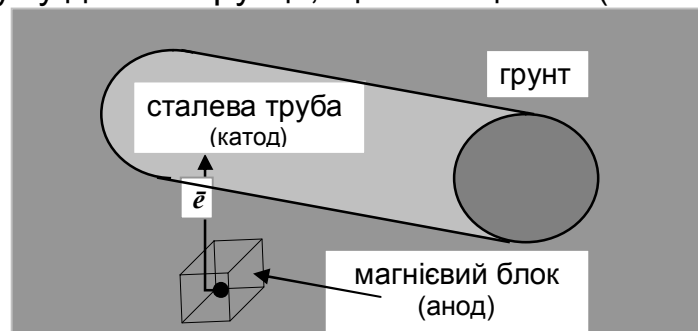
Цей вид захисту заснований на характерній залежності швидкості корозійних процесів від електродного потенціалу металу.

Катодний захист зазвичай застосовується в нейтральному середовищі, коли корозія протікає з кисневою деполяризацією, і в умовах підвищеної катодної поляризації металу.

Існують два варіанти катодного захисту:

1. *захист з накладеним струмом* – тут необхідний зсув електродного потенціалу досягається шляхом катодної поляризації, за допомогою зовнішнього джерела струму і допоміжних інертних анодів;

2. *гальванічний захист* – здійснюється за допомогою контакту з масивними електродами з більш електронегативного металу, який розчиняючись під дією середовища, забезпечує протікання катодного струму до конструкції, що захищають (мал. 6.10).



Мал. 6.10. Катодний захист підземного трубопроводу

6.9. ЕЛЕКТРОЛІЗ

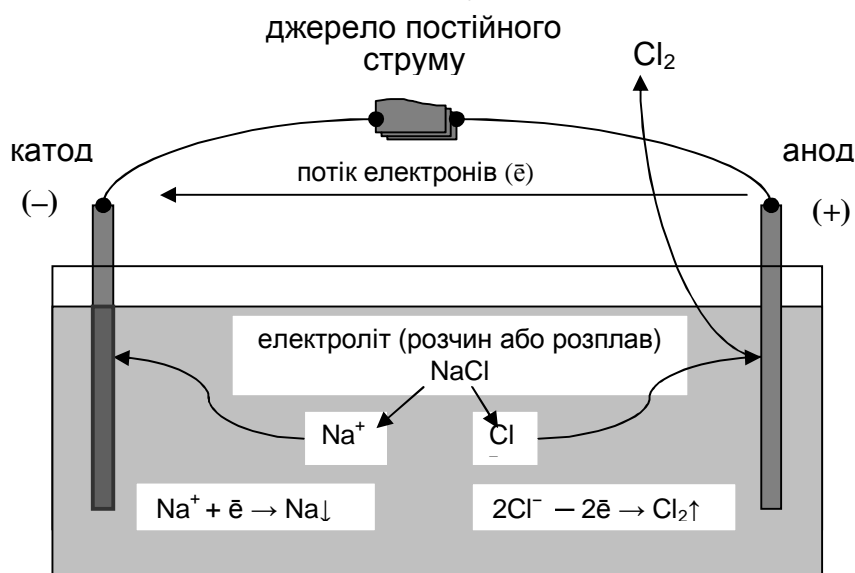
При пропусканні постійного електричного струму через розчин (розплав) електроліту на електродах відбувається *перетворення електричної енергії в хімічну* – такий процес має назву *електроліз*.

Відзначимо, що *електроліт* – це така рідина, що проводить електричний струм, завдяки спрямованому пересуванню іонів. Електролітом може бути розплавлена сіль, або водний розчин якої-небудь кислоти, основи, солі.

Електричний струм підводиться до електроліту за допомогою *електродів* – дрітчастих провідників, металевих стрижнів або пластин, що здійснюють електричний контакт з електролітом. Перехід зарядів через межу розділу фаз (*електрод – електроліт*) здійснюється за рахунок хімічних змін, що має місце у межах подвійного електричного шару.

Електроліз відбувається у *електролізері* (електролітичній ванні) – ємкості наповненої електролітом. В електроліт занурено два електроди, що приєднані до джерела постійного струму – до негативного полюсу – *катод*; позитивного – *анод*.

Схематично процес електролізу зображено на мал. 6.11.



Мал. 6.11. Схема процесу електролізу

6.9.1. ІОННА ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ

Згідно цієї теорії, проходження постійного електричного струму крізь електроліт здійснюється за допомогою іонів. На електродах відбувається розрядка іонів. Катод передає електрони катіонам; анод приймає електрони від аніонів.

Отже, електроліз – це окисно-відновний процес, в якому на електродах перебігають напівреакції ОВР.

Відзначимо, що напівреакції, які протікають на аноді й катоді визначаються, у кожній конкретній системі, полярністю джерела струму в зовнішньому електричному ланцюзі.

Негативний полюс зовнішнього джерела струму (батареї) постачає електрони одному з електродів електролітичної комірки. Цей негативно заряджений електрод здатен притягувати катіони – катод може викликати тільки таку електродну реакцію, в якій відбувається споживання електронів. Тобто, на катоді завжди здійснюються відновні процеси. На іншому електроді, електрони перетікають з електролітичної комірки назад – в зовнішній ланцюг. Це робить електрод позитивним, таким що притягує аніони, – анодом. На аноді завжди відбуваються реакції окиснення, що супроводжуються віддачею електронів.

6.9.2. ВИБІРКОВИЙ РОЗРЯД ІОНІВ

Водний розчин будь-якого електроліту містить аніони і катіони не одного, а двох або декількох видів. Наприклад, водний розчин хлориду калію містить два аніони: Cl^- і OH^- й два катіони – K^+ і H^+ (точніше, H_3O^+).

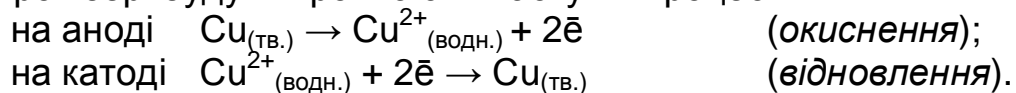
Послідовність, в якій іони різних видів розряджаються на електродах, визначається цілою низкою чинників, у тому числі *хімічною природою електрода, станом електроліта, електродним потенціалом* кожного конкретного іона. Розглянемо ці фактори.

6.9.2.1. ХІМІЧНА ПРИРОДА ЕЛЕКТРОДА

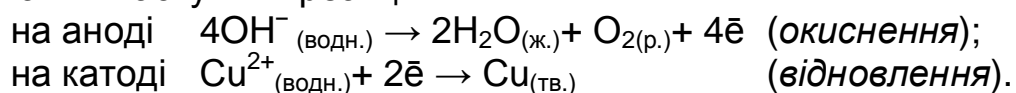
Залежно від хімічної природи матеріалу, з якого виготовлені електроди, вони можуть бути *інертними* або *активними*. Електроди, що знаходячись у контакті з електролітом через який пропускають електричний струм, не вступають в хімічні реакції, називають *інертними електродами*. До таких належать графіт і платина.

Розглянемо електролізі водного розчину сульфату міді (II), залежно від того, які електроди використовуються.

При використанні активних, наприклад, мідних електродів в електролізері будуть протікають наступні процеси:



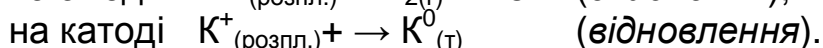
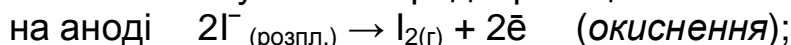
Використання інертних графітових електродів обумовлює протікання наступних реакцій:



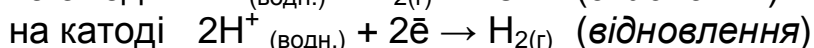
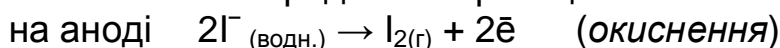
6.9.2.2. СТАН ЕЛЕКТРОЛІТА

Напівреакції, що протікають на тому або іншому електроді, залежать від того, чи знаходиться електроліт в розплавленому стані або ж у вигляді водного розчину. В останньому випадку, хід реакції буде залежати ще і від концентрації розчину.

Наприклад, при електролізі розплавленого йодиду калію відбуваються наступні електродні реакції:



Дещо інше маємо при електролізі водного розчину йодиду калію. Тут протікають такі електродні напівреакції:



6.9.2.3. ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ІОНА

Електродні потенціали мають позитивний або негативний знак. Який саме – визначають по відношенню його до потенціала гідрогена, прийнятого за нуль. Чим активніше метал, тим меншим буде його електродний потенціал (*велика негативна величина*).

Електрохімічний ряд напруги металів має наступний вигляд:

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

У ряді напруги, ті метали що зправа від гідрогена, мають позитивні електродні потенціали – це *пасивні* метали. Лівіше гідрогену розташовані метали які мають електродні потенціали менші нуля – це *активні* метали. Самий активний з металів літій має найменший електродний потенціал (–3,03 В).

Чим активніше метал (*чим менший він має стандартний потенціал*), тим важче він відновлюється при електролізі (табл. 6.2).

Залежно від величин стандартних потенціалів металів, при електролізі розчину, що містить їх суміш, можливі декілька варіантів:

1. катіони металів зі стандартним потенціалом більшим, ніж у гідрогену (див., від Cu до Au), при електролізі практично повністю відновлюються на катоді;
2. катіони металів від Li до Al *не відновлюються* на катоді, замість них йде відновлення молекул води;
3. катіони металів від Al до H відновлюються на катоді одночасно з молекулами води.

В табл. 6.2. також наведена відносна легкість розряду аніонів на аноді. Тут слід відзначити таку особливість, у водних розчинах, які містять великі за розміром іони (такі, наприклад, як сульфат-іон), переважно розряджаються гідроксильні іони (OH⁻) – тобто окиснення води.

Таблиця 6.2.

ВІДНОСНА ЛЕГКІСТЬ РОЗРЯДУ КАТІОНІВ І АНІОНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Зростання легкості розряду:	
катіонів	аніонів
K ⁺	SO ₄ ²⁻
Na ⁺	NO ₃ ⁻
Mg ²⁺	Cl ⁻
Al ³⁺	OH ⁻
Zn ²⁺	I ⁻
Fe ²⁺	
Pb ²⁺	
H ⁺	
Cu ²⁺	
Ag ⁺	

6.9.3. ЯВИЩЕ ПОЛЯРИЗАЦІЇ І ПЕРЕНАПРУЖЕННЯ

Розглянемо електролізер з однаковими по активності металічними електродами. До моменту підключення зовнішнього джерела постійного струму (батареї) на таких електродах будуть проходити рівноважні ОВР:



ЕРС такої системи дорівнює нулю. У момент підключення батареї, на електрод підключений до негативного полюса почнуть надходити електрони; *знизиться потенціал* електрода і він буде притягати з розчину катіони. У ОВР полегшиться відновна й утрудниться окисна реакція. Тобто, розглянутий електрод стане виконувати функцію *катода*. При цьому, з електрода, підключеного до позитивного полюса, частина електронів підуть у батарею. *Підвищиться потенціал* електрода, з розчину до нього будуть притягатися аніони й існуюча тут рівноважна ОВР зміститься у бік реакції окиснення. Електрод буде виконувати функцію *анода*.

Відхилення потенціалів електродів від рівноважних значень, що відбувається при проходженні через електролізер електричного струму, називається *поляризацією електродів*. Ступінь виразності цього явища залежить від *струму обміну* на електроді, рівному кількості електрики, що проходить через електрод в одну секунду за рахунок реакції окиснення або відновлення.

Більш сильно поляризується, тобто сильніше змінює свій потенціал, електрод з малим струмом обміну. Тут ОВР, що протікають на електроді, слабкі й не можуть компенсувати зміну потенціалу, викликану протіканням струму. Навпаки, потенціал електрода з більшим струмом обміну мало міняється від дії струму.

Кількісно явище поляризації характеризується величиною *перенапруги на електроді*, яка дорівнює різниці рівноважного електродного потенціала (до моменту підключення батареї) і електродного потенціала при певному струмі.

Перенапруга металів (напруга при якій починається виділення металу на електроді) звичайно незначна, але велика для газів.

Так, велика перенапруга водню пояснює можливість електролітичного виділення з водних розчинів активних металів (що знаходяться у ряді напруг зліва від водню).

Швидкість електролізу залежить від сили струму, що проходить через розчин електроліту, а струм зростає (у відомих межах) при підвищенні перенапруження.

Вихід реакцій, які відбуваються при електролізі, визначається законами Фарадея.

6.9.4. ЗАКОНИ ЕЛЕКТРОЛІЗА ФАРАДЕЯ

Ці закони визначають співвідношення між масою продукту, що утворюється на електроді, і кількістю електрики (електричних зарядів), яка пройшла через електроліт.

6.9.4.1. ПЕРШИЙ ЗАКОН ФАРАДЕЯ

Маса речовини, що утворюється при електролізі на електроді, пропорційна кількості пропущеної електрики.

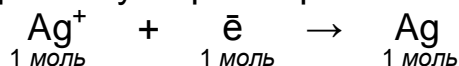
Кількісною мірою електричного заряду є одиниця *фарадей*. Фарадей – це заряд, який несе на собі один моль електронів або один моль однозарядних іонів. Фарадей позначають буквою F :

$$F = \frac{e \cdot N_A}{3 \cdot 10^9} = \frac{4,802 \cdot 10^{-10} \cdot 6,023 \cdot 10^{26}}{3 \cdot 10^9} = 96492 \text{ Кл},$$

де e – заряд електрона, рівний $4,802 \times 10^{-10}$ електростатичних одиниць; $3 \cdot 10^9$ – число електростатичних одиниць в одному кулоні; N_A – число Авогадро ($6,022 \times 10^{23}$ моль⁻¹), $6,022 \times 10^{26}$ – число структурних одиниць в одному кілограм-моль будь-якої речовини.

Таким чином: 1 фарадей (F) = 96500 Кл/моль = заряду 1 моль електронів = сумарному заряду $6,022 \times 10^{23}$ електронів.

Для прикладу розглянемо розряд іонів срібла на катоді під час процесу електролізу розчину нітрата срібла:

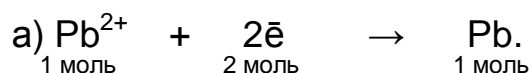


Отже, електричний заряд в $1F$ (один моль електронів) розряджає 1 моль іонів срібла, внаслідок чого утворюється 1 моль атомів срібла. Тобто, згідно першого закону Фарадея, пропускання заряду в $2F$ приведе до утворення 2 моль атомів срібла; $3F$ – 3 моль атомів срібла і так далі.

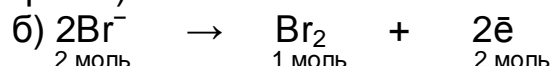
6.9.4.2. ДРУГИЙ ЗАКОН ФАРАДЕЯ

Для розряду одного моль якого-небудь іона на електроді необхідно пропустити через електроліт таке число фарадеев заряду, яке дорівнює числу елементарних зарядів на цьому іоні.

Приклади:



З рівняння даної напівреакції виходить, що для розряду одного моль іонів свинцю (II) на катоді через нього необхідно пропустити 2F заряду (2 моль електронів).



Тут для отримання одного моль молекул броду в результаті розряду двох моль іонів броду на аноді через нього необхідно пропустити 2 фарадея заряду.

Таким чином, маси різних речовин, що виділяється або розчиняється однією і тією ж кількістю електрики, пропорційні їх *хімічним еквівалентам*.

В принципі обидва закони Фарадея повинні строго виконуватися, але в деяких випадках можливі порушення, обумовлені побічними реакціями.

6.9.4.3. ОБ'ЄДНАНИЙ ЗАКОН ФАРАДЕЯ.

Розглянуті закони Фарадея можна об'єднати в один:

кількість речовини, що виділяється при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла через електроліт і хімічному еквіваленту даної речовини.

Об'єднаний закон Фарадея можна представити наступною формулою:

$$m = \frac{E_{\text{речов.}} \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{E_{\text{речов.}} \cdot q}{F},$$

де m – кількість речовини, що виділяється на електроді в процесі електролізу, кг; $E_{\text{речов.}}$ – кілограм-еквівалент даної речовини; I – сила струму, А; τ – тривалість електролізу, годин; $q = I \cdot \tau$ – кількість електрики, що пройшла через електроліт, Кл.

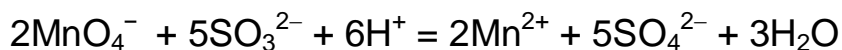
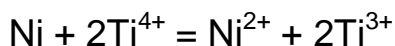
Необхідно зауважити, процеси, що відбуваються у гальванічних елементах також підлягають законам Фарадея. Це означає, що, наприклад, 9 г Al, 7 г Li або 1 г водню можуть генерувати 96500 Кл електрики, якщо вони є анодами гальванічних елементів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Напишіть електрохімічні рівняння реакцій, що відбуваються на електродах гальванічного елементу, що має схему:



1. До першого питання – де тут анод, а де катод? На якому електроді відбувається процес окиснення, а на якому процес відновлення?
2. Як визначити потенціал окремого електрода?
3. Які типи електродів ви знаєте?
4. Які ви знаєте електроди порівняння?
5. Складіть схеми гальванічних елементів на основі реакцій:



6. До попереднього питання – напишіть рівняння Нернста для цих елементів. Визначить величину константи рівноваги цих реакцій.
7. Користуючись таблицею стандартних окисно-відновних потенціалів складіть гальванічний елемент з ЕРС, рівною 1,2 В.
8. До попереднього питання – приведіть схему цього елементу. Напишіть рівняння реакції, що відбувається в цьому елементі, і рівняння Нернста для цього елемента.
9. У якому напрямі протікатиме реакція в елементі:



якщо: $a_{\text{Ni}^{2+}} = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $a_{\text{Sn}^{2+}} = 1 \times 10^{-3} \text{ міль} \cdot \text{л}^{-1}$?

10. На чому заснований принцип роботи концентраційних гальванічних елементів?
11. На чому заснований принцип роботи паливних елементів?
12. До 10, 11 – чим вони відрізняються від інших хімічних джерел струму?
13. Напишіть рівняння напівреакцій, що відбуваються на у лужному кадмій-нікелевому акумуляторі при його роботі і зарядці.
14. Напишіть рівняння Нернста для лужного срібно-цинкового акумулятора.
15. Поясніть, що таке електрохімічний еквівалент.
16. Розберіть схему процесів та поясніть, що відбувається при електролізі водного розчину хлориду натрію.

Тема VII. ОСНОВИ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Колоїдна хімія (від греч. *kolla* — *клей*, *eidos* — *вид*) — наука, що вивчає склад, внутрішню будову і перетворення дисперсних систем, а також їх характерні властивості, пов'язані з поверхневими явищами на межі розділу фаз.

Колоїдна хімія виникла як розділ фізичної хімії. Вона почала оформлятися в самостійну науку в 60-і роки ХХ ст. Предметом вивчення сучасної колоїдної хімії, є — суспензії, емульсії, піни, аерозолі, ВМС, розчини поверхнево-активних речовин (ПАР). Сучасна колоїдна хімія — це наука про фізико-хімію дисперсних систем і поверхневі явища. Її інколи називають дисперсологією (від лат. *dispersio* — розсіювання).

Сучасна колоїдна хімія розробляє наукові принципи технології будівельних матеріалів, буріння гірських порід, механічної обробки металів і багато інших наукових і народногосподарських, у тому числі, і екологічних проблем. Разом з фізичною і біологічною хімією вона складає основу вчення про виникнення і розвиток життя.

Основоположником вітчизняної колоїдної хімії є професор Київського університету І. Г. Борщов (1833—1878). Він детально вивчив властивості кристалоїдів і колоїдів — підсумки своєї багатолітньої роботи виклав в монографії «Про властивості і будову колоїдів, що беруть участь в утворенні рослинних і тваринних організмів». Борщов визначив властивості колоїдних частинок, показав значення води в їх існуванні, довів, що між колоїдами і кристалоїдами не існує різкої грані, висловив думку, що є тісний зв'язок між поверхнею колоїдної частинки і розчинником, розкрив значення колоїдів в походженні і існуванні живої матерії.

Значущість нової науки була оцінена передовими хіміками. Так, Д. І. Менделєєв в підручнику «Основи хімії» відзначав: «...вопросы коллоидной химии должны стать передовыми и такими, что могут иметь большое значение во всей физике и химии». Він вважав, що грані між колоїдами і кристалоїдами провести не можна.

Багато зробили для розвитку колоїдної хімії радянські учені. Так, І. А. Ребіндером (1896—1972) і його школою виконані фундаментальні роботи з фізико-хімічної кінетики поверхневих явищ і механіки дисперсних систем, створені наукові основи сучасної технології мінеральних терпких, будівельних, полімерних і композиційних матеріалів.

А. Н. Фрумкіним (1895 – 1976) виконані крупні дослідження по кінетиці і механізму електрохімічних процесів, розвинені уявлення про будову подвійного електричного шару на межі метал — розчин.

В. А. Каргіним (1907—1969) і його школою вивчені властивості полімерів, розроблені методи їх отримання і встановлені закономірності будови і властивостей полімерів.

Б. В. Дерягіним і його школою здійснені дослідження по вивченню поверхневих явищ (тонким шарам, адгезії, зовнішньому тертю і ін.).

В наші дні колоїдна хімія успішно вирішує багато теоретичних і практичних завдань, поставлених перед нею.

Основним завданням колоїдної хімії є встановлення законів, керуючих процесами виникнення, існування і перетворення колоїдних систем. Ці процеси пов'язані з походженням життя на Землі, її розвитком і змінами, що протікають під впливом різних факторів зовнішнього середовища. Природа, що оточує людину, є сукупністю грубодисперсних і колоїднодисперсних систем. Колоїдна хімія розробляє наукові аспекти технологічних процесів, в основі яких лежать дисперсні системи: у технології пластмас, каучуку, гуми, силікатів, синтетичних волокон, лакофарбних виробів, пестицидів, ПАР у складі миючих і очищаючих засобів, емульгаторів і змащувальних мастил.

Природні тіла — живі організми, гідро- і атмосфера, земна кора, надра — все це дисперсні системи. У біології, медицині і тваринництві використовуються методи колоїдної хімії. Ферменти, гормони, антибіотики, антитіла і токсини отримують також за методами колоїдної хімії.

Маючи як об'єкти дослідження в основному реальні речовини і матеріали, колоїдна хімія завершує загально хімічну освіту фахівця еколога. В той же час вона є прикордонною областю знання, яка об'єднує фізичну хімію і фізику поверхневих явищ і дисперсних систем.

Результати досліджень по колоїдній хімії публікуються в таких журналах як «Теоретичні основи хімічної технології», «Успіхи колоїдної хімії» та ін.

7.1. ОЗНАКИ ОБ'ЄКТІВ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

До об'єктів колоїдної хімії – дисперсних систем – відносять не лише класичні золи і гелі, але і різні технічні суспензії і емульсії, пасти і мастила, фарби, порошки, полікристалічні і пористі тіла, плівки і піни, аерозолі, природні дисперсні системи, такі, як нафта і вугілля, торф, ґрунти, гірські породи, хмари і тумани, живі клітини.

Для об'єктів колоїдної хімії характерні дві спільні ознаки: *гетерогенність* і *дисперсність*. Ці ознаки були виділені одним з основоположників вітчизняної колоїдної хімії Н.П. Пісковим ще на початку тридцятих років минулого століття. Виділення цих ознак повністю відповідає сучасному уявленню про об'єкти колоїдної хімії. Всі особливі властивості, характерні для об'єктів колоїдної хімії, є функціями або наслідком гетерогенності і дисперсності.

Гетерогенність, або багатофазність, виступає в колоїдній хімії як ознака, що вказує на наявність міжфазної поверхні, поверхневого шару – основного об'єкту цієї науки. Колоїдна наука концентрує увагу насамперед на процесах і явищах, що відбуваються на міжфазних границях, в приграничних шарах.

Таким чином, гетерогенність – найважливіша ознака об'єктів колоїдної хімії. У підручнику «Фізико-хімічні основи колоїдної науки» (1934) Пісков писав: «...колоїдна система – є система гетерогенна, тобто багатофазна. З цією багатофазністю колоїдних систем і з фактом існування у них поверхні розділу пов'язані всі найістотніші і найхарактерніші властивості колоїдів. Тому все ті явища і закономірності, які мають місце на поверхні розділу фаз, набувають для нас особливо важливого значення, а отже, вимагають спеціального вивчення...».

Дисперсність (роздробленість) – друга ознака об'єктів колоїдної науки. Вона визначається розмірами тіла по трьом його вимірам. Із зростанням дисперсності (зменшенням розміру часток) збільшується роль поверхневих явищ в системі, тобто сильніше виявляється специфіка гетерогенних дисперсних (колоїдних) систем. Проте якщо гетерогенність є універсальною ознакою, оскільки будь-яка багатофазна система в принципі може бути об'єктом колоїдної хімії (наприклад, її міжфазна поверхня), то одна тільки дисперсність без гетерогенності не може визначити належність конкретного об'єкту до колоїдної хімії. Наприклад, дійсні розчини є дисперсією розчиненої речовини в розчиннику, але не з'являються колоїдною системою – тут нема межі розділу фаз.

7.2. КЛАСИФІКАЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

7.2.1. КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА СТУПЕНЕМ ДИСПЕРСНОСТІ

Дисперсії речовин можуть мати саму різну форму: сферичну, циліндричну, прямокутну, а частіше неправильну.

Для простоти і наочності у табл. 7.1. показано утворення дисперсій при зменшенні розмірів куба по трьох його осях.

Мірою роздробленості речовини прийнятий *ступінь дисперсності* \bar{d} — величина, зворотна розміру частинки (a).

Таблиця 7.1

ЗМІНА ПИТОМІЙ ПОВЕРХНІ 1 CM^3 РЕЧОВИНИ ПРИ ДРОБЛЕННІ

Довжина грані кубика	Число кубиків	Питома поверхня
1 см	1	6 (cm^2)
$1 \cdot 10^{-1}$ (1 мм)	$1 \cdot 10^3$	60
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-5}$ (0,1 мкм)	$1 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^5$ (60 м^2)
$1 \cdot 10^{-7}$ (1 нм)	$1 \cdot 10^{21}$	$6 \cdot 10^7$ (6000 м^2)

Наприклад, для частинок розміром $a = 1$ нм, ступінь дисперсності $\sigma = 1 : 10^{-9} = 10^9 \text{ м}^{-1}$.

Зручно користуватися показником дисперсності $r\sigma$:

$$r\sigma = \lg \sigma = - \lg a.$$

Для нашого прикладу $r\sigma = 9$. З метою класифікації дисперсних систем В. Оствальд (1910) запропонував шкалу дисперсності:

$r\sigma$	3 4 5 6	7 8 9	10
Системи	Грубо-дисперсні	Колоїдно-дисперсні	Молекулярно-дисперсні

До грубодисперсних систем (розмір частинок більше $5 \cdot 10^{-7}$ м) відносяться суспензії, емульсії, пил, порошки, частинки яких не проходять через паперовий фільтр, видимі під мікроскопом, осідають в рідкому або газоподібному середовищі.

З другого боку шкали розташовуються молекулярно-дисперсні системи, що абсолютно прозорі, такі, що повністю зберігаються при тривалому стоянні.

Колоїднодисперсні системи не володіють ознаками грубо дисперсних і молекулярно-дисперсних систем, вони характеризуються проміжними властивостями. Так, колоїдні частинки не проникають через напівпроникні плівки, але вільно фільтруються через паперовий фільтр. Вони *опалесцирують*, але можуть здаватися прозорими при розгляді в минаючому світлі, при бічному ж освітленні каламутність легко встановлюється. Колоїдні частинки не видно під звичайним мікроскопом, проте, їх можна виявити при бічному освітленні в ультрамікроскопі.

Число N частинок дисперсної фази, що мають форму куба, спільним об'ємом 1 м^3 визначається об'ємом однієї частинки v :

$$N = 1/v = 1/a^3 = \sigma^3.$$

Так, в 1 м^3 дисперсної фази міститься 10^9 частинок діаметром 1 мм або 10^{24} частинок діаметром 10 нм. Розмір частинок визначає

іншу дуже важливу характеристику дисперсної системи — *питому поверхню* $S_{\text{пум}}$ — сумарну поверхню 1 м^3 дисперсної фази:

$$S_{\text{пум}} = S/V = s/v, (\text{м}^{-1})$$

де S і V — сумарна поверхня і об'єм дисперсної фази; s і v — поверхність і об'єм однієї частинки.

Однакова розмірність питомої поверхні і ступеня дисперсності указує на тісний зв'язок між цими величинами.

7.2.2. КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА АГРЕГАТНИМ СТАНОМ ФАЗ

В. Оствальд запропонував класифікувати колоїдні системи на три основні типи з підрозділом кожного типу на класи по трьом агрегатним станам дисперсної фази. Для цього він позначив стан фаз: Т — тверда, Р — рідка і Г — газоподібна, а дисперсні системи — як дріб, де чисельник — дисперсна фаза, а знаменник — дисперсійне середовище.

Тип системи по дисперсійному середовищу	Клас за дисперсною фазою		Приклади систем
	дисперсна фаза	символ	
Аерозолі (Г)	—	—	—
	Рідка Тверда	Р/Г Т/Г	Туман Дим, пил
Ліозолі (Р)	Газова	Г/Р	Піна
	Рідка Тверда	Р ₁ /Р ₂ Т/Р	Емульсія Суспензія
Тверді золи (Т)	Газова	Г/Т	Ксерогелі
	Рідка Тверда	Р/Т Т/Т	Капілярні системи Сплави

У газоподібній дисперсній системі (аерозолі) можуть міститися тверді (Т/Г) або рідкі (Р/Г) частинки, суміші ж будь-яких газів є молекулярно-дисперсні системи. Інколи система одночасно містить і тверді, і рідкі частинки, що найчастіше утворюються при викиді промислових димів в атмосферу; таке утворення називається *смогом*.

Системи з рідким дисперсійним середовищем (*ліозолі*) поширені найбільше і мають особливо важливе практичне значення. Це суспензії і золи, типовими прикладами яких є води Світового океану, пігментні лакофарбні матеріали, глинисті пасти і т.д. Дисперсії Р₁/Р₂ утворюються з взаємно нерозчинних або малорозчинних рідин і називаються *емульсіями* (молоко, харчові і парфюмерні креми, сирова нафта і ін.). Дисперсії Г/Р називаються *пінами*. Слід розрізняти розбавлені піни (дрібні бульбашки газу в рідині) і концентровані піни, такі, що складаються з крупних включень

бульбашок газу, розділених тонкими рідкими перегородками. Рідина в пінах завжди утворює безперервну фазу, але її частка в концентрованих пінах дуже мала і складає всього декілька відсотків. Тому піни частіше відносять до систем Р/Г.

Велике значення мають системи з твердим дисперсійним середовищем (тверді золи). До систем Т/Т відносяться мінерали, гетерогенні сплави, будівельні матеріали на основі кераміки, цементу і алебастру, кісткова тканина і ін. Найбільш екзотичні системи Р/Т — перли (дисперсія води в карбонаті кальцію) і деякі інші утворення. Системи Г/Т представлені твердими пінами (пемза, туф, пінопласт, пінобетон).

7.2.3. КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА ВЗАЄМОДІЄЮ ФАЗ

Ця класифікація застосовна тільки до дисперсних систем з рідким середовищем. Мікрогетерогенні системи із слабкою взаємодією на межі розділу фаз мають назву *ліофобні*; з сильною між фазною взаємодією — *ліофільні*. До перших відносять водні золі (гідрозолі) металів, сульфідів металів, йодиду срібла; до других — золі гідроксидів металів, кремнієвої кислоти і ін.

Гідрофільні золи можуть бути отримані з набагато вищими концентраціями, ніж гідрофобні (ті, що погано змочуються водою), вони стійкіші до дії електролітів, а осадки, отримані після їх руйнування (коагуляції), — дуже рихлі і об'ємні.

7.2.4. КЛАСИФІКАЦІЯ ЗА ВЗАЄМОДІЄЮ МІЖ ЧАСТИНКАМИ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ

Дисперсні системи при досить високому вмісті дисперсної фази утворюють усередині дисперсійного середовища просторову структурну сітку, а деякі інші, наприклад, деревне вугілля, є високо пористими тілами.

У обох випадках дисперсійне середовище і дисперсна фаза безперервні, тому такі системи названі *зв'язнодисперсними* на відміну від звичайних золів, які з цих позицій віднесені до *вільнодисперсних*. Сюди ж відносять піни і гранично концентровані емульсії. До *зв'язнодисперсних* систем відносяться всі тканини організмів, оскільки вміст клітин в них розділений клітинними мембранами. Поділ на середовище і фазу тут умовний і завжди обмовляється окремо.

Сукупність наведених тут класифікацій дозволяє досить повно охарактеризувати любую дисперсну систему. Жодна окремо узята класифікація не дає такої можливості. Проте, на практиці часто використовують окремі класифікації, коли для конкретної мети визначальною є яка-небудь одна властивість дисперсної системи.

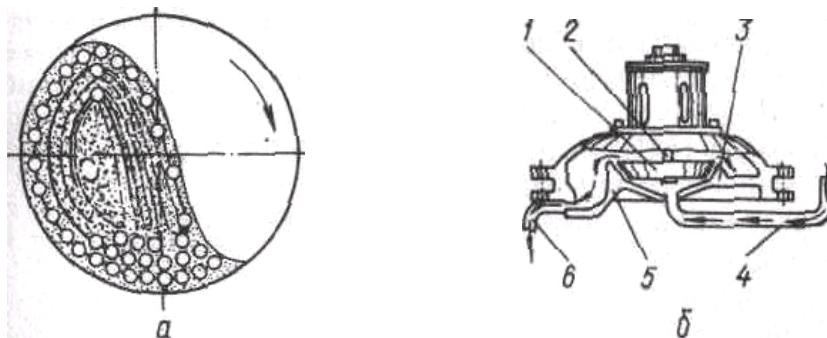
7.3. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ (ЗОЛІВ)

Колоїдні системи займають проміжне положення між дійсними розчинами і грубодисперсними системами, що обумовлює можливість їх отримання (або утворення в природних умовах) шляхом диспергування крупних частинок або конденсації молекул. Відповідно, методи отримання колоїдних систем поділяють на *диспергаційні* і *конденсаційні*.

7.3.1. ДІСПЕРГАЦІЙНІ МЕТОДИ

При диспергуванні витрачається робота на утворення нової поверхні, що супроводжується збільшенням вільної поверхневої енергії системи. Залежно від виду енергії, що витрачається при диспергуванні речовини, диспергаційні методи отримання колоїдів підрозділяють на механічні, електричні і акустичні.

Механічне диспергування проводять, як правило, в дві стадії. Спочатку матеріал піддають грубому диспергуванню в кульових або планетарних млинах (мал.7.1.) до частинок розміром порядку 10^{-4} — 10^{-8} м.



Мал. 7.1. Схема кульового (а) і колоїдного (б) млинів:

1 — конічний диск ротора; 2 — вал ротора; 3 — статор; 4 — труба, через яку поступає груба суспензія; 5 — пришліфовані робочі поверхні; 6 — труба, через яку відводиться суспензія.

Друга стадія – тонке подрібнення, проводять при інтенсивному перетиранні матеріалу. Для цього використовують колоїдні млини – тут грубодисперсні частинки захоплюються відцентровими силами у вузький зазор між конічним ротором і статором, що швидко обертається; завдяки перетиранню утворюється високодисперсна система, яка поступає в приймач.

Процеси механічного диспергування поширені в природі. Під впливом прибою і хвиль перетирається величезна кількість мінералів прибережної смуги. Механічному подрібненню гірських порід при вивітрюванні сприяють дія вологи, різкі зміни температури, життєдіяльність різних організмів та рослин. У свій час все це

привело до утворення осадових порід — глин, кварцових дисперсій, що послужили основою культурного шару ґрунту.

Електричні методи диспергування засновані на тому, що матеріал електродів, занурених в рідке середовище, випаровується при температурі іскрового розряду або під дією вольтової дуги. При конденсації пари речовини електродів утворюється колоїдна система. Для отримання стабільних золів, наприклад, благородних металів у воду додають стабілізатори – полімери або ПАР.

Акустичні методи засновані на використанні направленого ультразвукового поля. Диспергування відбувається в результаті кавітаційних сил. Цим методом диспергують, наприклад, азбест до первинних, дуже тонких волокон діаметром $2 \cdot 10^{-10}$ м. Метод широко застосовується для отримання високодисперсних емульсій.

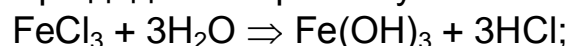
7.3.2. КОНДЕНСАЦІЙНІ МЕТОДИ

Ці методи засновані на отриманні пересичених розчинів речовини дисперсної фази в дисперсійному середовищі з подальшим виділенням його у вигляді частинок колоїдних розмірів. Конденсація включає дві стадії: 1 – утворення зародків в пересиченому розчині; 2 – зростання зародків до кристалів колоїдного розміру.

Залежно від шляху досягнення стану пересичення, конденсаційні методи підрозділяються на *фізичні* і *хімічні*.

Фізична конденсація здійснюється при фазовому переході розчиненої речовини в нерозчинний стан. Так, наприклад, при зміні зовнішніх умов в атмосфері відбувається конденсація пари води і утворюється туман. Широко використовується *метод заміни розчинника*. Тут, дійсний розчин речовини, призначеної для утворення дисперсної фази, змішують з «нерозчинником». Суміш розчинника з «нерозчинником» (підбирають рідини, що змішуються необмежено) стає дисперсійним середовищем для нерозчинної в ній речовини дисперсної фази. Тобто, отримують пересичений розчин, в якому відбувається асоціація молекул розчиненої речовини і утворення колоїдних частинок.

Хімічна конденсація заснована на проведенні хімічних реакцій в середовищі розчинника, при яких утворюються нерозчинні речовини (дисперсна фаза). Для забезпечення стійкості колоїдної системи необхідна наявність стабілізаторів (продуктів реакції, електролітів, ПАР, ВМС). Практично всі типи хімічних реакцій можуть бути використані для отримання колоїдних систем. Наприклад, реакція гідроліза – при додаванні розчину солі FeCl_3 в киплячу воду:



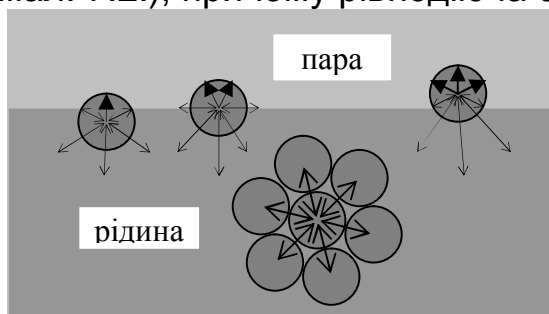
або реакція подвійного обміну – $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \Rightarrow \text{AgI}\downarrow + \text{KNO}_3$.

Дисперсні системи з рідким середовищем можуть коагулювати або утворювати драгли. Як правило, процеси коагуляції і драглеутворення зворотні, що використовується для отримання золів методом *пептизації*. Свіжо осаджений осад, отриманий, наприклад, дією електроліта на золь, знову переводять в стан золю шляхом видалення надлишку електроліта промиванням чистим дисперсійним середовищем або при додаванні малих кількостей речовини-стабілізатора. Зовні це нагадує процес розчинення денатурованих білків під дією пепсину (звідси — термін «пептизація»).

Пептизація інколи приводить до небажаних і навіть катастрофічних наслідків. Так, русла каналів, прокладених по засолених ґрунтах, незабаром після заповнення водою роздуваються, і на місці русла каналів утворюються опуклості, які повторюють їх рельєф – сіль вимивається з ґрунту і глина набухає.

7.4. ДИСПЕРСНІСТЬ І ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ

Ознакою гетерогенності системи є наявність межі розділу між фазами, тобто поверхні, що відокремлює гомогенні фази одна від одної. У газах і дійсних розчинах (у тому числі в твердих) таких меж немає. Утворення поверхні розділу фаз, означає появу в системі «поверхневих» і «об'ємних» молекул. Хімічно вони ідентичні, але істотно розрізняються енергетично. Молекула, що знаходиться в об'ємі фази (рідині), оточена з усіх боків іншими молекулами і взаємодіє з ними (мал. 7.2.), причому рівнодіюча сил дорівнює нулю.



Мал. 7.2. Взаємодія молекул в рідкій фазі і на площині поверхні розділу фаз: пара – рідина.

У іншому положенні знаходяться молекули на поверхні розділу фаз. Тут сили міжмолекулярної взаємодії компенсовані не повністю (якщо друга фаза конденсує) або зовсім не компенсуються (якщо це вакуум або газ). А це означає, що поверхневі молекули мають надлишкову (незадіяну) енергію. Така енергія може перетворюватися на роботу, тому є вільною енергією, а оскільки

вона пов'язана безпосередньо з поверхнею розділу фаз, то її називають *вільною поверхневою енергією* G_s ; відповідна величина, що віднесена до одиниці поверхні, називається *питомою вільною поверхневою енергією* (σ).

Загальний запас енергії колоїдної частинки E , складається із двох додатків – енергії маси E_m (або об'єму E_v) і поверхневої енергії G_s , тобто маємо:

$$E = E_m + G_s \quad \text{або} \quad E = E_v + G_s.$$

Для енергії маси E_m й об'єму E_v можна записати:

$$E_m = K \cdot m \quad \text{й} \quad E_v = K \cdot v,$$

де K – коефіцієнт пропорційності; m і v – відповідно маса й об'єм речовини.

Вільну поверхневу енергію можна виразити добутком двох співмножників: питомої вільної поверхневої енергії σ і величини загальної поверхні S , тобто

$$G_s = \sigma \cdot S.$$

З обліком таких міркувань, загальна енергія частинки повинна відповідати:

$$E = K \cdot m + \sigma \cdot S \quad \text{або} \quad E = K \cdot v + \sigma \cdot S.$$

Розділивши ці рівняння, відповідно на масу й об'єм частинки, одержимо вираз для її загального запасу енергії, яка припадає на одиницю її маси або об'єму, тобто, по суті, *питому поверхневу енергію*:

$$\frac{E}{m} = E_m = \frac{K \cdot m}{m} + \frac{\sigma \cdot S}{m} \quad \text{або} \quad \frac{E}{v} = E_v = \frac{K \cdot v}{v} + \frac{\sigma \cdot S}{v},$$

звідки, після скорочень, маємо:

$$E_m = K + \frac{G_s}{m} \quad \text{або} \quad E_v = K + \frac{G_s}{v},$$

Аналізуючи останні рівняння, легко побачити: якщо маса (об'єм) частинки велика, – другим членом рівняння можна зневажити (виходить дуже мала величина). І навпаки, якщо високий ступінь дисперсності системи, тобто маса (об'єм) частинки дуже мала, то енергія її буде в основному пов'язана з енергією поверхні. Іншими словами в грубо дисперсних системах переважає об'ємна енергія, тобто енергія, пов'язана з масою, а у високодисперсних – поверхнева енергія.

Таким чином, колоїднодисперсні системи мають величезну поверхневу енергію ($\sigma \cdot S$) тому, що навіть при мізерно малій їх концентрації, наприклад 0,001%, сумарна поверхня розділу фаз в одному літрі розчину вимірюється десятками квадратних метрів. Якщо підвищувати ступінь дисперсності до розмірів молекул, то

зникне поверхня розділу фаз ($S = 0$) і другий член рівняння буде дорівнювати нулю, тобто

$$E_m = E_v = K.$$

Величина сталої K залежить від чисто хімічних властивостей системи.

7.5. ДИСПЕРСНІСТЬ І СПЕЦИФІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Всі специфічні властивості мікрогетерогенних систем колоїдного ступеня дисперсності обумовлені або розмірами частинок, близькими до розмірів молекул, або надзвичайно великою вільною поверхневою енергією.

До першої групи відносяться властивості, пов'язані з рухливістю частинок в рідкому або газоподібному середовищі: *кінетичні* (або навіть молекулярно-кінетичні) — здібність до інтенсивного теплового руху, дифузії, прояву осмотичних явищ, проходження через звичайні фільтри, а також специфічні властивості, що виявляються під дією світла (*оптичні властивості*), — опалесценція, дихроїзм, двупроменезаломлення в потоці.

Другу, найбільш важливу, групу складають властивості, в яких виявляється термодинамічна нестійкість. Відповідно до другого принципу термодинаміки (див. 4.1.8., Ч I) у системах, які володіють надлишком вільної енергії, можуть спонтанно відбуватись процеси, що знижують запас енергії. Це обумовлено прагненням системи перейти в стан з мінімально можливою вільною енергією (в даному випадку — вільною поверхневою енергією).

Вільна поверхнева енергія системи G_s :

$$G_s = \sigma \cdot S$$

може бути спонтанно знижена за рахунок зменшення σ або S .

Зниження G_s за рахунок зменшення σ досягається шляхом поглинання поверхневими молекулами частинок дисперсної фази молекул середовища (молекул основної речовини середовища або розчинених в ній речовин). Спонтанний процес підвищення концентрації речовини поблизу поверхні називається *адсорбцією*. Адсорбційні процеси протікають на будь-якій поверхні, проте в мікрогетерогенних системах вони виражені найбільшою мірою унаслідок сильно розвиненої поверхні розділу фаз.

Другий шлях полягає в спонтанному зменшенні S , що може бути досягнуте перенесенням речовини з малих частинок на великі. Таке відбувається при укрупненні частинок. В результаті цього знижується ступінь дисперсності, а отже — S , S_{num} і, як слідство, G_s .

Це має місце в процесах *коагуляції*.

7.6. КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Колоїдні частинки в дисперсних системах з рухливим середовищем (рідким або газоподібним) виступають як елементарні кінетичні одиниці.

Колоїдні частинки, подібно до молекул, схильні до хаотичного теплового руху, але цей рух є набагато повільнішим, що обумовлене їх відносно великими розмірами. Тому до дисперсних систем з рідким або газоподібним дисперсійним середовищем, так само як і до розчинів високомолекулярних сполук, застосовна молекулярно-кінетична теорія. Більш того, ця теорія отримала експериментальне підтвердження саме при вивченні дисперсних систем, і лише після цього стала очевидною реальність атомів і молекул.

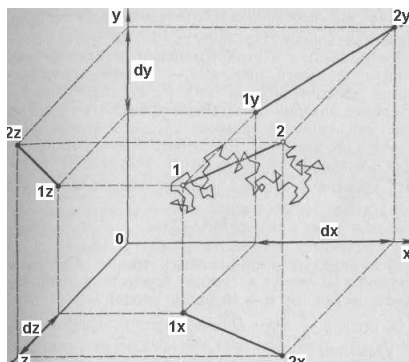
Хаотичний тепловий рух молекул середовища призводить до ряду взаємно пов'язаних явищ:

1. викликає видимий рух частинок дисперсної фази (*броунівський рух*);
2. сприяє перенесенню речовини в колоїдних розчинах до повного вирівнювання концентрації у всіх частках системи (*дифузія*);
3. викликає виникнення тиску на напівпроникній перегородці з боку розчину з вищою концентрацією (*осмотичний тиск*).

7.6.1. БРОУНІВСЬКИЙ РУХ

Вперше безладний рух частинок спостерігав ботанік Р. Броун ще в 1827 р., розглядаючи під мікроскопом суспензію квіткового пилку у воді. Спочатку вважали, що це прояв «жвавої сили» пилку, але виявилось, що так само поводяться і частинки неорганічних речовин. Броунівський рух є результатом зіткнень молекул середовища з колоїдними частинками. Частота зіткнень молекул води одна з одною складає 10^{14} с^{-1} . Зіткнення їх з частинкою колоїдних розмірів відбувається значно частіше — до 10^{20} с^{-1} . При зіткненні з молекулами середовища частинка змінює напрям руху і переміщується на дуже малу відстань, оскільки маса її в тисячі разів більше маси молекули середовища. На мал. 7.3. таке переміщення частинки в просторі представлене ламаною лінією, що сполучає точки положення частинки в початковий (1) і кінцевий (2) моменти спостереження. Переміщення частинки після кожного зіткнення невловимо мале. Тому для характеристики броунівського руху визначають зсув частинки (d) в площині спостереження за час τ . За величину зсуву приймають проекцію відрізка, що сполучає

положення частинки в площині спостереження в початковий і кінцевий моменти спостереження (точки 1x і 2x в площині xz, точки 1y і 2y в площині xy, точки 1y і 2y в площині yz), на одну з трьох координатних осей. Таким чином, dx, dy і dz — зсуви частинки по осях x, y і z відповідно.



Мал. 7.3. Схема визначення зсуву частинки в різних напрямках при броунівському русі.

Оскільки переміщення частинок може відбуватися в будь-якому напрямі, його характеризують середньоквадратичним значенням:

$$\bar{d} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{i}}$$

де i — число проведених вимірів d .

При послідовних впорядкованих поштовхах відстань, на яку зміститься частинка, описується величиною $j \cdot l$ (де l — відстань, здолана частинкою в результаті одного поштовху; j — кількість таких поштовхів).

При броунівському русі послідовність цих j поштовхів з боку молекул середовища носить випадковий характер. Частинка переміщається в різних напрямках, а її зсув (на відстань від початкового положення до положення) у момент часу τ складе $\sqrt{j \cdot l}$, що характерне тільки для випадкових переміщень. Середня відстань \bar{d} , на яку змістилася частинка, для такого виду руху записується як:

$$\bar{d}_j^2 = j \cdot l^2.$$

Середнє значення квадрата зсуву пропорційне числу елементарних переміщень, а оскільки ці переміщення здійснюються за невеликі однакові проміжки часу, то

$$\bar{d}^2 = a \cdot \phi.$$

Коефіцієнт a в цьому рівнянні залежить від інтенсивності теплового руху — середньої кінетичної енергії хаотичного руху молекул рідини, зіткнення яких з частинкою призводять до її броунівського руху, і в'язкості середовища, в якому здійснюється цей

рух. Для одного незалежного напрямку руху, наприклад уздовж координати x , до моменту часу τ середній квадрат зсуву рівний:

$$\overline{dx^2} = 2 \frac{kT}{B} \phi,$$

де $B = 6\pi\eta r$ (B – коефіцієнт тертя сферичних частинок; r – радіус частинки, що здійснює броунівський рух; η – в'язкість середовища).

Позначивши $\frac{kT}{B}$ через D (коефіцієнт дифузії), отримаємо рівняння

$$\overline{dx} = \sqrt{2D\phi},$$

яке є математичним виразом закону броунівського руху Ейнштейна — Смолуховського (1905):

при випадковому переміщенні колоїдних частинок середній зсув їх в одному напрямі пропорційний кореню квадратному з часу спостереження.

Проте частинка зміщується на всіх напрямках, тобто не лише у напрямі координати x , але і у напрямі координат y і z ,

$$\langle \overline{dy^2} \rangle = \langle \overline{dz^2} \rangle = \langle \overline{dx^2} \rangle;$$

тому дійсне значення середнього квадрата зсуву втричі більше, ніж визначене тільки у напрямі x :

$$\overline{d^2} = 6 \frac{kT}{B} \tau, \quad \text{або} \quad \overline{d^2} = 6D\tau.$$

Експериментальну перевірку теорії броунівського руху провів Ж. Перрен. Багатократним відмучуванням суспензії мастики він отримав ряд фракцій, що містять сферичні частинки однакового радіусу. Визначивши \overline{d} при заданому інтервалі часу τ і використавши значення $B = 6\pi\eta r$, Перрен, по наведених вище рівняннях, розрахував значення константи Больцмана: $k = R/N_A$. Розраховане звідси число Авогадро $N_A = 6,5 \times 10^{23}$ було дуже близьке до теоретичного ($N_A = 6,023 \times 10^{23}$ моль⁻¹).

Ж. Перрен першим експериментально підтвердив молекулярно-кінетичну гіпотезу існування матерії.

7.6.2. ДИФУЗИЯ В КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНАХ

Дифузією називається процес спонтанного вирівнювання концентрації речовини за всім обсягом системи. Дифузія відбувається в результаті теплового руху молекул середовища і розподілених в ній частинок речовини. Згідно закону Фіка – *через площу перетину s за час τ маса перенесеної речовини m у напрямі координати x пропорційна градієнту концентрації $\frac{dc}{dx}$.*

Математично закон Фіка можна записати так:

$$m_x = -D \frac{dc}{dx} \tau s.$$

Знак «мінус» у цьому рівнянні відображає ту обставину, що із збільшенням відстані x зменшується концентрація c .

Константа D називається *коефіцієнтом дифузії*, який чисельно дорівнює кількості речовини, перенесеної через одиницю площі перетину за 1 с при градієнті концентрації, рівному одиниці.

Маса речовини, перенесеної за одиницю часу через одиницю площі перетину у напрямі координати x , називається *дифузійним потоком*:

$$I_x = -D \frac{dc}{dx}.$$

З іншого боку, дифузійний потік пропорційний градієнту концентрації дисперсної фази, інтенсивності теплового руху kT і рухливості μ дифундуючих частинок:

$$I_x = -\mu k T \frac{dc}{dx}.$$

Рухливість μ відображає пропорційну залежність між швидкістю переміщення частинок і силою, що викликає їх рух. Для дифузії такою узагальненою силою є градієнт концентрації.

Порівнявши рівняння для дифузійного потоку I_x , отримаємо:

$$D = \mu k T,$$

тобто коефіцієнт дифузії пропорційний рухливості, а отже, і швидкості частинок. Рухливість μ – величина, звернено пропорційна опору середовища:

$$\mu = 1/B.$$

Звідси, $D = kT/B$. Використавши значення B для сферичних частинок (бтпг), отримаємо вираження, встановлюючи зв'язок між коефіцієнтом дифузії, в'язкістю дисперсійного середовища, температурою T , що особливо важливе, розміром частинок:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}.$$

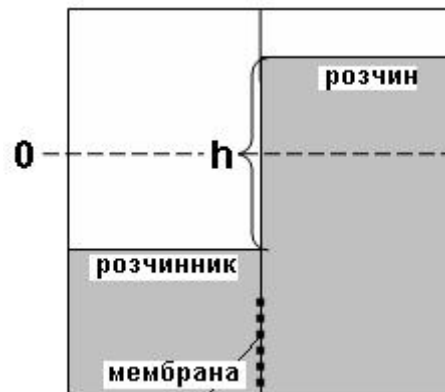
Це рівняння є математичним виразом закону дифузії Ейнштейна (1905 р.):

коефіцієнт дифузії прямо пропорційний температурі і звернено пропорційний розміру частинок дифундуючої речовини та в'язкості середовища.

У виразі закону броунівського руху константа D є коефіцієнтом дифузії, тому на підставі вивчення броунівського руху можна розрахувати його значення. Пряме або непряме визначення коефіцієнта дифузії, у свою чергу, дозволяє знайти розмір частинок.

7.6.3. ОСМОТИЧНИЙ ТИСК

Хаотичний, безладний рух молекул, що обумовлює броунівський рух і дифузію, призводить до рівномірного розподілу компонентів в системі. Якщо ж між розчинником (дисперсійним середовищем) і розчином або двома розчинами різної концентрації помістити напівпроникну перегородку – мембрану (мал. 7.4.), то через деякий час виникає різниця рівнів h між розчинником і розчином. Отже, відбувається проникнення розчинника в розчин через мембрану. Це явище, що можна розглядати як однібічну дифузію розчинника через мембрану, має назву *осмос*.



Мал. 7.4. Схема, що пояснює явище осмоса.

Таким чином, надлишкова кількість зіткнень молекул розчинника з боку більш розбавленого розчину або чистого розчинника створює на мембрані осмотичний тиск (π). Величину осмотичного тиску можна визначити за рівнянням Вант-Гоффа:

$$p = \frac{c}{V}RT = \frac{m}{VM}RT$$

тут c – масова концентрація (моль/л); m – маса речовини; V – об'єм розчину.

Рівняння справедливе і для колоїдних розчинів, якщо прийняти в якості молекулярної маси $M = m_0N_A$ (де m_0 – маса частинки), тобто масу $6,02 \times 10^{23}$ частинок:

$$\pi = \frac{m}{m_0N_A V}RT = v \frac{RT}{N_A} = vkT,$$

де v – кількість частинок в одиниці об'єму (чисельна концентрація частинок).

Для колоїдних розчинів осмотичний тиск практично не піддається виміру. Причиною цього є велика маса і невисока концентрація колоїдних частинок. Так, найбільша концентрація частинок золю золота, при якій колоїдний розчин ще стійкий, складає 10^{21} м^{-3} . Тобто, для дійсного розчину з концентрацією

$1000 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ число молекул розчиненої речовини в 1 м^3 розчину складає $6,02 \times 10^{23}$. Отже, за змістом частинок золь золота відповідає концентрації $10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Осмотичний тиск такого розчину складає всього 4 Па.

Треба відзначити, що на величину осмотичного тиску колоїдних розчинів істотно впливає наявність в них нікчемних слідів дійсно розчинених низькомолекулярних домішок, наприклад, електролітів.

7.7. СЕДИМЕНТАЦІЙНО-ДИФУЗІЙНА РІВНОВАГА

Частинки, що безладно переміщуються під впливом теплового руху в дисперсних системах з рухливим середовищем, випробовують дію сили гравітації і повинні осідати, якщо щільність частинок ρ більше щільності середовища ρ_0 , або спливати – якщо $\rho < \rho_0$.

Проте процес осідання частинок (він має назву *седиментація*) призводить до утворення градієнта концентрації дисперсної фази в системі і викликає зустрічний потік дифузії, прагнучий вирівняти концентрацію частинок за всім обсягом системи. Тому в системі встановлюється рівноважний, але нерівномірний розподіл частинок по висоті розчину — *седиментаційно-дифузійна рівновага*.

Розподіл частинок по висоті в седиментаційно-стійких системах підкоряється закону, аналогічному гіпсометричному закону розподілу газів в атмосфері – закону Лапласа. Згідно цього закону, для розподілу газів в атмосфері справедливе рівняння:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right),$$

де n_0 — щільність газу на висоті $h = 0$; n — щільність газу на висоті h .

Відношення щільності газових молекул на різних висотах n/n_0 в останньому рівнянні замінимо відношенням чисельних концентрацій v/v_0 . Зважаючи, що маса частинки в розчині рівна: $m = v(\rho - \rho_0)$, де v — об'єм частинки, отримаємо вираз розподілу дисперсних частинок по висоті:

$$v = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{v(c - c_0)gh}{kT}\right).$$

Ж. Перрен експериментально визначив рівноважний розподіл частинок монодисперсної суспензії гуммигута по висоті, визначаючи їх кількість на різних рівнях стовпа суспензії. Підставивши в останнє рівняння значення кількості частинок на різних висотах, він розрахував число Авогадро, яке виявилось близьким до теоретичного ($6,82 \times 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$). Рівняння Лапласа використовують для визначення маси і розміру колоїдних частинок.

7.8. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Проходження світла через оптично однорідне середовище супроводжується зниженням його інтенсивності за рахунок *поглинання* і *розсіяння*. При поглинанні світлова енергія переходить в теплоту, а при розсіянні відбувається тільки зміна напрямку поширення світлових променів.

Оптичні явища виключно важливі для вивчення і характеристики мікрогетерогенних систем і високомолекулярних сполук. Оптичні методи аналізу широко використовуються для визначення молекулярних мас, молекулярно-масового розподілу, конформаційного стану, надмолекулярного структуроутворення високомолекулярних сполук. Вони дозволяють вести спостереження за дисперсними системами: за змінами, що відбуваються під впливом різних чинників; за поведінкою окремих частинок і їх груп; визначати концентрацію, розміри і форму частинок.

7.8.1. ПОГЛИНАННЯ СВІТЛА ДИСПЕРСНИМИ СИСТЕМАМИ

Згідно закону Ламберта, зменшення інтенсивності світла dI при проходженні крізь шар речовини пропорційне інтенсивності падаючого світла I і товщині шару dl :

$$-dI = k \cdot I \cdot dl.$$

Розділивши змінні і проінтегрувавши це рівняння в межах I_0 , $I_{\text{пр}}$ і 0 , l , отримаємо світлопоглинання в шарі речовини кінцевої товщини l :

$$\ln \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = k \cdot l, \quad \text{або} \quad I_{\text{пр}} = I_0 \cdot e^{-k \cdot l},$$

де $I_{\text{пр}}$ — інтенсивність світла, що пройшла крізь шар речовини, I_0 — інтенсивність падаючого світла.

Фізичний сенс *коефіцієнта екстинкції* k визначимо, прийнявши, що шар має таку товщину l_e , що $I_0 = e \cdot I_{\text{пр}}$, тобто цей шар ослабляє інтенсивність падаючого світла в e разів; тоді

$$\ln \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = l \quad \text{і} \quad k = \frac{l}{l_e} \text{ м}^{-1}.$$

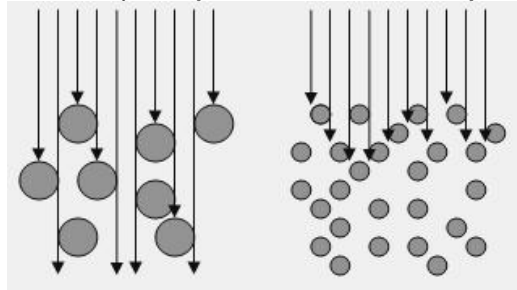
Товщину l_e називають *середньою глибиною проникнення світла*. Чим більше l_e , тим прозоріше речовина. Так, для води l_e складає $0,42$ м, а для золота — $1 \cdot 10^{-8}$ м.

Підвищення концентрації c поглинаючої речовини призводить до відповідного збільшення світлопоглинання:

$$\ln \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = k \cdot c \cdot l, \quad \text{або} \quad I_{\text{пр}} = I_0 \cdot e^{-k \cdot c \cdot l}$$

Це рівняння Ламберта — Бера, згідно якого при $s = 0$ світлопоглинання не повинно спостерігатися. Проте, якщо товщина шару чистого середовища досить велика, то відповідно до попереднього рівняння інтенсивність світла зменшується. Тому закон Ламберта — Бера справедливий тільки для розбавлених, відносно тонких шарів.

Зменшення інтенсивності світла при проходженні через систему, що є сумішшю прозорих для світла частинок середовища і непрозорих частинок другого компонента, пов'язано із зменшенням крізних просвітів (мал. 7.5.), через які здатне проходити світло.



Мал. 7.5. Схема, що пояснює екрануючу дію частинок дисперсної фази при збільшенні ступеня дисперсності.

Збільшення концентрації непрозорого компонента або товщини шару системи призводить до експоненціального зменшення загальної площі просвітів, що знаходить відбиття в рівнянні Ламберта — Бера.

7.8.2. РОЗСІЯННЯ СВІТЛА ДИСПЕРСНИМИ СИСТЕМАМИ

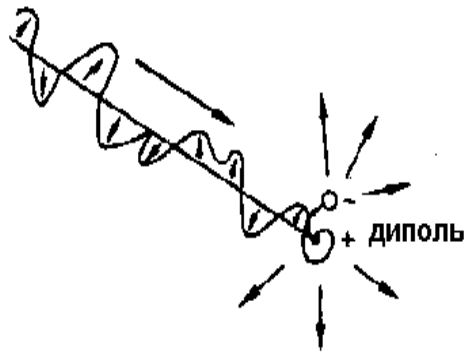
Для мікрогетерогенних систем найбільш характерним оптичним явищем є *розсіяння світла*, (вперше описане М. Фарадеєм у 1857 році).

При бічному освітленні колоїдні системи опалесцирують, хоча в минаючому світлі можуть виглядати прозорими. Це явище детально досліджував Дж. Тіндаль (1868—1894), по імені якого воно отримало назву «*ефект Тіндаля*».

Згідно поглядам Дж. Релея (1889—1894), джерелом вторинних світлових хвиль, що обумовлюють виникнення розсіяного світла, є *індуковані диполі*, які випромінюють на всіх напрямках світло такої ж довжини хвилі, що і падаюче. У частинках діелектрика електрична складова змінного електромагнітного поля світлової хвилі викликає зсув центрів тяжіння позитивних і негативних зарядів один щодо одного — *індукцію*. Періодична зміна розподілу зарядів (змушені електричні коливання) перетворює молекули і частинки на диполь-електричний випромінювач електричних хвиль. Таке

випромінювання диполів називають розсіяним (мал. 7.6.). Поляризація діелектрика, що відбувається при цьому, в об'ємі частинки, яка складається з безлічі неполярних молекул, визначається як результуючий момент всіх диполів. Якщо частинка складається з полярних молекул, що володіють власним дипольним моментом, то він може не змінюватися по абсолютній величині, і поле лише орієнтує диполі в просторі (*орієнтаційна поляризація*).

падаючий промінь
неполяризований



розсіяне випромінювання

Мал. 7.6. Схема розсіяного випромінювання диполя.

Якщо на частинку падає поляризоване світло, то кутова залежність інтенсивності світла I_p , розсіяного однією ізотропною частинкою, виражається за Релеєм таким чином:

$$I_p = I_0 \frac{16\alpha^4 \beta^2 \sin^2 \theta}{R^2 \lambda^4},$$

де $\alpha = \beta N_V$ — поляризованість діелектрика (N_V — число молекул в одиниці об'єму частинки дисперсної фази); β — поляризованість диполя.

Величина I_p під кутом θ пропорційна інтенсивності падаючого світла I_0 , звернено пропорційна квадрату відстані R до точки, де вимірюється інтенсивність, і четвертому ступеню довжини хвилі світла λ .

Використовуючи співвідношення:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4}{3} \rho N_V \beta,$$

що пов'язує поляризованість з діелектричною проникністю речовини ϵ , а також взаємозв'язок діелектричної проникності з показником заломлення $\epsilon = n^2$, отримаємо:

$$I_p = I_0 \frac{9\rho^2 \sin^2 \theta}{R^2 \lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot v^2,$$

де $v = 1/N_V$ — об'єм частинки.

Розсіяння поляризованого світла в колоїдних системах з чисельною концентрацією частинок ν описується рівнянням:

$$I_p = I_0 \frac{9p^2 \sin^2 \theta}{R^2 \lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \nu \cdot \nu^2,$$

у якому враховується показник заломлення дисперсійного середовища n_0 .

Сумарне розсіяння при освітленні системи неполяризованим світлом описується рівнянням:

$$I_p = I_0 \frac{24p^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \nu \cdot \nu^2.$$

Останні два рівняння є математичним виразом закону розсіяння світла Релея. Вони строго виконуються для розбавлених дисперсних систем з частинками кулястої форми, які є діелектриками і не володіють специфічним світлопоглинанням; лінійний розмір частинок d має бути набагато менше довжини хвилі падаючого світла ($d \leq \lambda/10$).

Слід зазначити, що при розсіянні неполяризованого світла відбувається його часткова поляризація. Картину розсіяння світла на частинках зображують у вигляді діаграм кутової залежності інтенсивності розсіяного світла (діаграм Мі). Для побудови такої діаграми значення інтенсивності розсіяного світла (поляризовану і неполяризовану його частини) відкладають у вигляді радіусів-векторів від центру частинки як функцію кута Θ (мал. 7.7). Для частинки з розмірами, набагато меншими довжини світлової хвилі, діаграма Мі має симетричний вигляд відносно напрямку розповсюдження падаючого світла (цей напрям вказаний стрілкою). Незаштрихована частина діаграми відповідає кутовій залежності інтенсивності неполяризованого світла, заштрихована — поляризованого світла. Розсіяне світло повністю поляризоване в напрямі, перпендикулярному напрямку падаючого світла; у напрямках, співпадаючих з напрямом падаючого променя — світло не поляризоване.



Мал. 7.7. Діаграми Мі, які характеризують розсіяння і поляризацію світла частинками малих (а) і великих (б) розмірів.

У стаціонарних умовах виміри величин Θ , n , n_0 , R і λ постійні, що дозволяє істотно спростити вираження закону Релея. Прийmemo, що

$$\frac{24\rho^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 = k,$$

тоді

$$I_p = I_0 k \cdot \nu \cdot \nu^2.$$

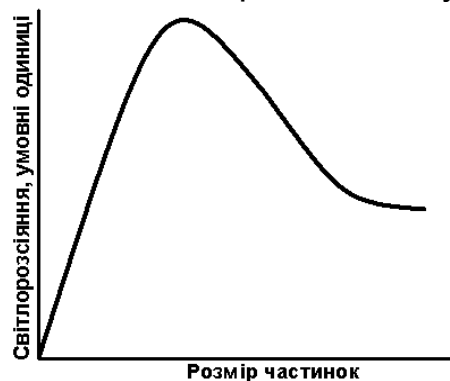
Проаналізуємо залежність інтенсивності розсіяного світла від розміру частинок дисперсної фази.

Для двох систем з постійною масовою концентрацією, розміри частинок яких відрізняються в два рази ($d_1 = 2d_2$), можна записати:

$$I_p^1 = I_0 \cdot k \cdot n_1 \cdot \nu_1^2; \quad I_p^2 = I_0 \cdot k \cdot n_2 \cdot \nu_2^2.$$

Тоді $\nu_2 = 8\nu_1$, а $\nu_1^2 = 64\nu_2^2$, отже, $I_p^1/I_p^2 = 8$. Таким чином, при зменшенні лінійного розміру частинок в 2 рази світлорозсіяння зменшиться у 8 разів. Отже, чим вище дисперсність золю, тим менш інтенсивно світлорозсіяння. Для молекулярно-дисперсних систем інтенсивність розсіяного світла надзвичайно мала і пов'язана з явищем *флуктуації* — зміною концентрації частинок в мікрооб'ємі унаслідок хаотичного теплового руху.

Закономірності Релея для залежності інтенсивності розсіяного світла від розміру частинок перестають виконуватись із збільшенням розміру останніх. Показник ступеня при λ стає менше 4 і інтенсивність розсіяного світла зростає, коли розмір частинок досягає або стає більше λ ($d \geq \lambda$). Світлорозсіяння переходить у віддзеркалення світла, не залежне від довжини світлової хвилі. Інтенсивність розсіяного світла зменшується. Тому явище розсіяння світла в максимальній мірі виявляється в колоїдних розчинах (мал. 7.8.), а спостереження опалесценції служить чутливим методом виявлення колоїднодисперсного стану речовини.



Мал. 7.8. Світлорозсіяння суспензії (максимум припадає на область частинок колоїдних розмірів).

7.8.3. РОЗСІЯНЕ ВІДДЗЕРКАЛЕННЯ

Розсіяне віддзеркалення характерне для грубодисперсних суспензій, емульсій, аерозолів, а також для матових поверхонь. Розсіяне віддзеркалення світлових променів йде безладно від частинок, розмір яких більше довжини хвилі падаючого світла. Для грубодисперсних систем на випромінювання, відбите від плоских поверхонь частинок, накладається дійсне розсіяння — вторинне випромінювання дипольної природи. Для таких систем це вторинне розсіяння випромінювання зосереджене, головним чином, у напрямі падаючого випромінювання і супроводжується багатократним розсіянням на внутрішніх ділянках системи, причому частина випромінювання виходить назовні. Завдяки розсіяному віддзеркаленню стають видимими такі тіла, як папір, гіпс, порошки, скло, тканини організмів і так далі.

7.8.4. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗОЛІВ МЕТАЛІВ І ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ

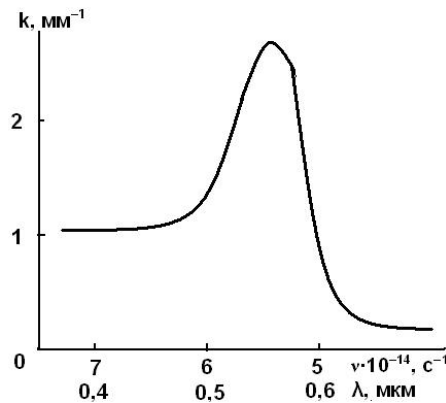
Зменшення інтенсивності минаючого світла в золях металів і органічних барвників обумовлене явищами розсіяння і поглинання світла. Частка розсіяння і поглинання сильно залежить від розміру частинок: високодисперсні золі дають незначне розсіяння, ослабляючи світло в основному за рахунок поглинання.

Для золів металів ослаблення світла за рахунок поглинання викликане взаємодією магнітної складової світлової хвилі з провідником — в провідній частинці виникають струми Фуко і світлова енергія перетворюється на теплову.

Забарвлення (*кольоровість*) органічних сполук залежить від будови молекули речовини і визначається розподілом електронної щільності в основному і збудженому станах.

Органічні барвники і метали володіють сильним поглинанням у видимій області спектру. Проте у високодисперсному стані вони виявляють спектр поглинання, відмінний від характерного для суцільного шару. Так, рубінове скло, що є високодисперсною суспензією золота в оксиді кремнію (IV), пропускає червоне світло, а не зелене, як сусальне золото (мал. 7.9.).

Високодисперсні золи металів особливо сильно поглинають світло з малими довжинами хвиль. Внаслідок чого пройшовши крізь них світ має інтенсивне червоне забарвлення. Навпаки, грубо дисперсні золи металів сильніше взаємодіють із світловими хвилями більшої довжини і у минаючому світлі мають синє забарвлення. В золях, де розмір частинок порівняний з довжиною хвилі, до поглинання приєднується розсіяння і напрям вторинного розсіяного випромінювання переважно збігається з напрямом падаючого світла.

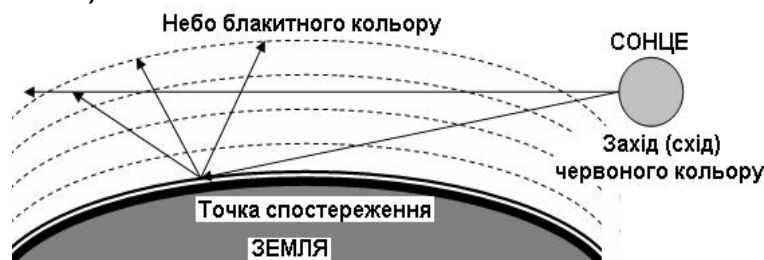


Мал. 7.9. Спектр поглинання світла рубіновим склом

7.8.5. ДИХРОИЗМ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Забарвлення системи визначається спектральним складом минаючого світла при прямому спостереженні або відбитого і розсіяного — при бічному. Білий світ є поліхроматичним, тому при поглинанні світла тільки певної довжини хвилі, колір минаючого світла буде додатковим до поглиненого. Дисперсні системи білого кольору (золи каніфолі і сірки, молока і т.п.) відбивають або розсіюють промені світла всіх часток спектру, а чорного (туш, сажа, платинова чернь і ін.) — поглинають практично все падаюче світло.

Проте безбарвні золи також мають своє забарвлення. Це спричинено тим, що, згідно закону Релея, світлорозсіяння звернено пропорційне до довжини хвилі падаючого світла четвертого ступеня. З явищем світлорозсіяння пов'язані кольори неба і світил: на заході і при сході сонце червоне, оскільки ми дивимося на нього через товщу атмосфери, що є дисперсією, а опівдні небо, особливо далеко від zenіту, блакитне, це розсіяне тією ж дисперсією короткохвильове світло (мал. 7.10.).



Мал. 7.10. Схема, що пояснює забарвлення атмосфери.

Дисперсії металів в твердій прозорій середі (оксиди кремнію і алюмінію) обумовлюють величезну різноманітність мінералів. Так, рубіну додають забарвлення нікчемні домішки колоїдного золота або оксидів заліза, смарагду — сполуки хрому.

Для одержання штучного рубіна досить додати кілька грамів колоїдодисперсного золота до тонни розплавленого кварцу.

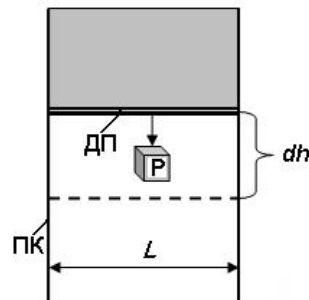
7.9. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА. АДСОРБЦІЯ

Поверхня розділу фаз в колоїдно-дисперсних системах надзвичайно розвинена, тому вільна поверхнева енергія в них досягає величезних значень. Специфічні властивості мікрогетерогенних систем пов'язані, перш за все, з явищами, що протікають на межі розділу фаз. Напряма і характер змін, що відбуваються в таких системах, визначаються прагненням її до зменшення поверхневої енергії.

7.9.1. ПОВЕРХНЕВЕ НАТЯГНЕННЯ

Вільна поверхнева енергія системи може виконувати роботу. Це демонструє досвід Дюпре (мал. 7.11.).

По дротяному каркасу ПК вільно переміщається легка дротяна планка ДП. Перевернемо каркас з планкою і опустимо його верхню частину в мильний розчин, в який (для кращого розчинення мила) додано декілька крапель гліцерину. Повернемо прилад в колишнє положення — дріт залишиться у верхній частині каркасу. На петлю в середині планки навесимо такий вантажок, під дією якого планка зачне опускатися, причому між планкою і каркасом утворюється мильна плівка. Якщо вага вантажку разом з вагою рухливого дроту дорівнює P , а відстань, на яку цей дріт опустився, — dh , то проведена робота складатиме: $A = Pdh$.



Мал. 7.11. Схема досвіду з рамкою Дюпре.

При цьому поверхня плівки збільшиться на

$$\Delta s = 2Ldh$$

де L — довжина дроту, а множник «2» вводиться з огляду на те, що плівка двостороння.

Відповідно вільна поверхнева енергія системи збільшиться на:

$$\Delta G = \sigma \cdot \Delta s = 2Ldh.$$

Робота зворотного процесу дорівнює зміні вільної енергії системи:

$$Pdh = 2Ldh,$$

звідки

$$\sigma = P/2L, \text{ н}\cdot\text{м}^{-1}.$$

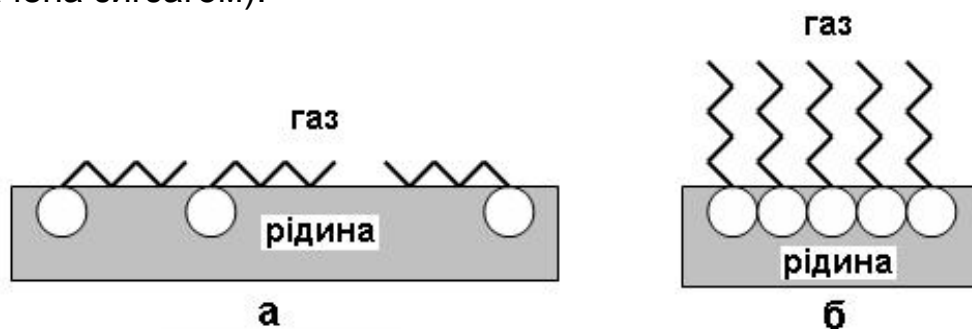
Якщо тепер грузик P зняти, то дріт знову займе крайнє верхнє положення, він як би підтягнеться вгору. Цю стягуючу силу, віднесену до одиниці довжини контуру поверхні, було названо *поверхневим натягненням* – σ .

Оскільки числові значення питомої вільної поверхневої енергії і поверхневого натягнення в рівноважних системах рівні, цими термінами користуються як синонімами. Перехід від розмірності енергії, віднесеної до одиниці площі (джоуль на квадратний метр), до розмірності сили, віднесеної до одиниці довжини (ньютон на метр), здійснюється діленням і чисельника, і знаменника на одиницю довжини.

7.9.2. АСОРБЦІЯ НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ФАЗ РІДИНА – ГАЗ

Прагнення вільної поверхневої енергії набути мінімального значення здійснюється не лише шляхом зменшення поверхні розділу фаз, але і пониженням питомої вільної поверхневої енергії σ . Цього можна досягти дією деяких речовин. Речовини, що знижують поверхнєве натягнення, називаються *поверхнево-активними* (ПАР). Речовини, що підвищують σ – *поверхнево-інактивні* (ПІВ).

Для межі розділу рідина — газ у якості ПАР можуть бути органічні сполуки дифільної природи, тобто такі молекули, що мають полярну частину (на мал. 7.12. позначена кружком) і неполярну — (позначена зигзагом).



Мал. 7.12. Орієнтація молекул ПАР на межі розділу рідина – газ:

а – в розбавлених моношарах (двумірний газ);

б – при повному заповненні моношару (двовимірний стан, що конденсує) – «частокіл Ленгмюра».

Полярні групи таких ПАР володіють великою спорідненістю до води, а неполярні – виштовхуються в мало полярному середовищі (повітря, вуглеводень). Тому на межі полярного і неполярного середовища молекули ПАР орієнтуються так, щоб їх взаємодія з двома середовищами призвела до максимального виділення енергії

— полярні групи залишаються у воді, а неполярний радикал — звертається в газову фазу. Діє так званий принцип «спорідненості».

Оскільки молекули ПАР мають досить великі, але слабо взаємодіючі між собою неполярні частинки, міжмолекулярна взаємодія в ПАР менше, ніж у воді. Отже $\sigma_{\text{ПАР}}$ завжди менше $\sigma_{\text{води}}$.

Процес спонтанного підвищення концентрації речовини на межі розділу фаз називається *адсорбцією*.

Величина адсорбції визначається різницею концентрацій *адсорбату* (речовина, що адсорбується) в поверхневому шарі *адсорбенту* (речовина, що адсорбує) і дотичних фазах. Звичайно її позначають буквою Γ . Вимірюється адсорбції в *кіломолях на квадратний метр*. Зв'язок між величиною адсорбції (Γ), поверхневим натягненням (σ) і концентрацією розчиненої адсорбуючої речовини (C) виражається рівнянням *Гіббса*:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \left(\frac{dy}{dC} \right) = - \frac{C \cdot y}{RT}.$$

Адсорбційна здатність ПАР визначається *поверхневою активністю* Σ — це величина зміни поверхневого натягнення при введенні перших порцій ПАР:

$$y = - \left(\frac{dy}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}.$$

Відповідно до *правила Дюкло — Траубе*, поверхнева активність на межі «водний розчин — газ» в гомологічних рядах органічних речовин дифільної природи тим більше, чим довше їх вуглеводневий радикал; при кімнатній температурі вона збільшується в середньому в 3,2 разу на кожну групу $-\text{CH}_2-$. Отже, при малих концентраціях розчину всі групи CH_2 рівноцінні, тобто займають по відношенню до поверхні однакове положення, взаємодіючи з нею з однаковою енергією. Це можливо тільки при горизонтальному розташуванні вуглеводневих радикалів на поверхні (мал. 7.12., а). Величину адсорбції ПАР на поверхні розділу «рідина — газ» при постійній температурі можна знайти із залежності $\sigma = f(C)$, яка легко визначається експериментально.

У 1908 р. Б. *Шишковський* запропонував рівняння, що пов'язує поверхнєве натягнення з концентрацією розчинів ПАР в широкому інтервалі концентрацій:

$$y_0 - y = y_0 \cdot B \cdot \ln \left(\frac{C}{A} + 1 \right),$$

тут B — безрозмірна константа, приблизно однакова для всіх членів гомологічного ряду ПАР, молекули якого мають одну функціональну групу; $1/A$ — константа, яка при постійній температурі залежить від

довжини вуглеводневого радикала. Після диференціювання рівняння Шишковського і підстановки набутого значення похідною в рівняння Гіббса отримаємо:

$$\Gamma = \frac{y_0 B}{RT} \cdot \frac{(1/A) \cdot C}{1 + (1/A) \cdot C}$$

Позначивши постійні $\sigma_0 \cdot B/RT$ через Γ_∞ , а $1/A$ — через b , отримаємо рівняння ізотерми адсорбції *Ленгмюра*:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C}$$

де Γ_∞ — константа, що характеризує граничну адсорбцію речовини в поверхневому шарі.

При досить великих концентраціях розчину поверхневий шар повністю насичений молекулами ПАР, тому поверхнєве натягнення розчину досягає мінімального, а адсорбція — максимального значення.

Гранична адсорбція Γ_∞ не залежить від довжини вуглеводневого радикала. Тому майдан, займаний молекулою ПАР в насиченому поверхневому шарі, постійний для всіх членів даного гомологічного ряду. Товщина ж шару δ закономірно зростає із збільшенням числа атомів карбону в аліфатичному радикалі молекули при вертикальній орієнтації молекул ПАР в насичених моношарах, що мають назву «частокіл Ленгмюра» (див. мал. 7.12., б).

7.9.3. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ФАЗ «ТВЕРДЕ ТІЛО – РІДИНА»

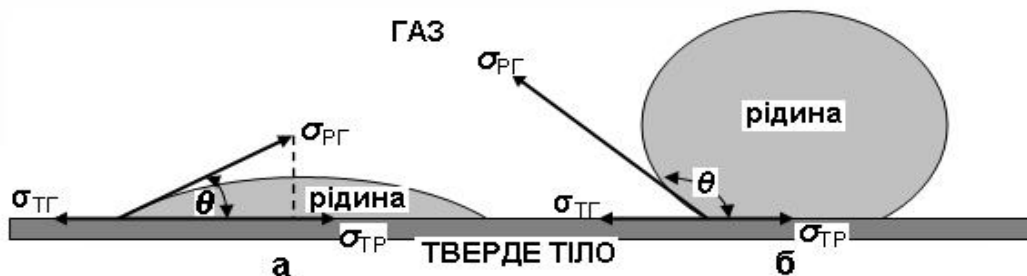
Поверхнєві явища на межі розділу тверде тіло – рідина лежать в основі утворення, стійкості і руйнування ліозолів; визначають процеси *змочування* і *адсорбції з розчинів*.

7.9.3.1. ЗМОЧУВАННЯ

Поведінка краплі рідини на поверхні твердого тіла залежить від інтенсивності взаємодій всіх речовин, утворюючих в такій системі межу розділу фаз – тверде тіло (Т), рідина (Р) і газ (Г) або інша рідина, що не змішується з першою. Поверхня краплі рідини, що контактує з газовою фазою або іншою, менш полярною рідиною, утворює з поверхнею твердого тіла *красвий кут змочування* Θ (мал. 7.13.).

Кут Θ береться завжди з боку більш полярної рідини. Периметр змочування (коло краплі на поверхні твердого тіла) є межею взаємодії всіх трьох фаз – твердої, рідкої, газоподібної (або іншої рідини). Тобто, утворюється трифазна система, що поділена

поверхнями, кожна з яких характеризується своєю питомою вільною поверхневою енергією $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тр}$, $\sigma_{рг}$, відповідно на межі розділу «тверде тіло — газ», «тверде тіло — рідина» і «рідина — газ».



Мал. 7.13. Схема, що ілюструє змочування (а) і незмочування (б) твердого тіла рідиною.

У кожній точці межі зіткнення трьох фаз по периметру змочування на одиницю довжини діють сили $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тр}$ і $\sigma_{рг}$, що позначені на мал. 7.13. векторами, направленими по дотичній до відповідної поверхні розділу.

Коли векторна сума цих сил дорівнює нулю, встановлюється рівноважний краєвий кут Θ . В стані рівноваги маємо:

$$y_{тг} = y_{тр} + y_{рг} \cos \Theta.$$

Звідси легко отримати рівняння Юнга:

$$\cos \Theta = \frac{y_{тг} - y_{тр}}{y_{рг}}.$$

Величина $\cos \Theta$ характеризує здатність рідини змочувати поверхню твердого тіла:

- якщо молекули рідини взаємодіють з молекулами твердого тіла сильніше, ніж між собою, то така рідина повністю змочує поверхню. Це має місце бути, при $1 > \cos \Theta > 0$ (мал. 7.13., а).
- якщо молекули рідини взаємодіють один з одним значно сильніше, ніж з молекулами твердого тіла, то рідина частково змочує поверхню. Це буде при $0 > \cos \Theta > -1$ (мал. 7.13., б).

Із зменшенням $\sigma_{рг}$ збільшується $\cos \Theta$, тому рідини з меншим поверхневим натягненням краще змочують різні поверхні.

Так, вуглеводні ($\sigma_{рг} = 20 - 30$ мДж \cdot м⁻²) змочують практично всі тверді тіла; вода ($\sigma_{рг} = 73$ мДж \cdot м⁻²) змочує тільки метали, скло, неорганічні солі; ртуть ($\sigma_{рг} = 480$ мДж \cdot м⁻²) змочує лише деякі метали.

Поверхні, вибірково змочувані водою ($\cos \Theta > 0$), називають *гідрофільними* або *олеофобними*. Ними володіють тверді тіла з сильно вираженою міжмолекулярною взаємодією: метали, скло, оксиди і гідроксиди металів, більшість кисневмісних солей.

Коли ж тверде тіло краще змочується органічною рідиною, то крапля води дає тупий краєвий кут ($\cos \Theta < 0$). Ці поверхні мають назву *гідрофобні*, або *олеофільні*. Такими поверхнями володіють більшість твердих органічних сполук, а інколи і неорганічні речовини, наприклад сульфід металів.

7.9.3.2. АДСОРБЦІЯ З РОЗЧИНІВ

Розчин складається, принаймні, з двох компонентів – розчинника і розчиненої речовини, тому адсорбція з розчинів — це адсорбція з суміші. Молекули розчинника конкурують з молекулами розчиненої речовини (*адсорбат*) за адсорбційні центри на поверхні твердого тіла (*адсорбент*), що ускладнює адсорбцію і уповільнює встановлення адсорбційної рівноваги.

Адсорбція з розчинів на твердому тілі істотно розрізняється для неелектролітів, коли адсорбують молекули розчиненої речовини, і для електролітів, коли адсорбують іони адсорбата.

7.9.3.2.1. МОЛЕКУЛЯРНА АДСОРБЦІЯ

Величину молекулярної адсорбції зазвичай визначають по різниці концентрацій розчиненої речовини до (c_0) і після (c_p) адсорбції:

$$a = \frac{(c_0 - c_p) V}{m S_{уд}},$$

тут V — об'єм розчину, з якого походить адсорбція; m — маса адсорбенту; $S_{уд}$ — питома поверхня адсорбенту, визначена в даному випадку як поверхня одиниці маси речовини.

Залежність величини адсорбції від рівноважної концентрації адсорбата описується тими ж рівняннями, що і для межі розділу «рідина – газ» і «тверде тіло – газ». Адсорбція розчинника призводить до різних відхилень ізотерм адсорбції від їх звичайного вигляду і навіть до «*негативної адсорбції*» розчиненої речовини.

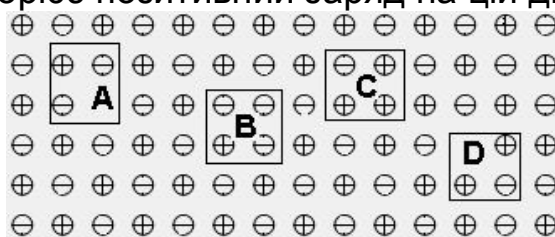
Адсорбція адсорбата дифільної природи (ПАР) з води підвищується із зростанням їх молекулярної маси і пониженням розчинності. Цим обумовлено виконання правила Дюкло — Траубе також при адсорбції ПАР з водних розчинів на гідрофобних адсорбентах. Якщо ж розглядувати адсорбцію в одному і тому ж гомологічному ряду ПАР на гідрофільному адсорбенті з розчинів в малополярному розчиннику, то підвищення розчинності в нім дифільних молекул при збільшенні молекулярної маси призводить до обернення правила Дюкло — Траубе:

*подовження ланцюга на кожну групу -CH₂-
призводить до пониження адсорбції ПАР.*

7.9.3.2.2. АДСОРБЦІЯ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Іони електролітів можуть адсорбувати на поверхні твердого тіла з різною інтенсивністю і по різних механізмах, причому на їх адсорбцію впливає заряд поверхні, наявність на ній раніше адсорбованих іонів, геометричні параметри іонів адсорбата і адсорбенту.

Розглянемо поверхню кристала йодиду срібла (мал. 7.14.). Правильне чергування позитивних і негативних іонів Ag^+ і I^- у вузлах кристалічної решітки через різні причини може порушуватися при збереженні електронейтральності кристала в цілому. Незаповнене іоном Ag^+ вакантне місце в мікроділянці А призводить до появи негативного заряду, а відсутність іона I^- у вузлі кристалічної решітки в мікроділянці D створює надлишковий позитивний заряд. Якщо при кристалізації у вузол кристалічної решітки потрапляє замість іона Ag^+ іон I^- (мікроділянка В), то він забезпечує цій мікроділянці надлишковий негативний заряд. Заміна іона I^- іоном Ag^+ в мікроділянці С створює позитивний заряд на цій ділянці поверхні.



Мал. 7.14. Схематичне зображення ділянки поверхні кристала AgI .

Зануримо нейтральний кристал з такими зарядженими мікроділянками в розчин електроліту, наприклад, KNO_3 .

Позитивні іони K^+ , під впливом сил електростатичного тяжіння, притягуються до негативно заряджених мікроділянок поверхні А і В, а іони NO_3^- — до позитивно заряджених мікроділянок С і D. Електростатичним силам тяжіння протидіють сили теплового хаотичного руху іонів в рідині, які прагнуть повернути іони K^+ і NO_3^- в розчин. Оскільки іони K^+ і NO_3^- з іонами кристалічної решітки дають сполучення KI і AgNO_3 , які добре розчинні і повністю дисоціюють у воді, то силам теплового руху іонів допомагає і висока дисоціююча здатність розчинника, внаслідок чого закріплення іонів K^+ і NO_3^- на поверхні AgI не відбувається.

Якщо ж кристали AgI поміщені в розчин електроліту, дисоціюючого на іони, які з іонами ґрат адсорбенту Ag^+ і I^- утворюють важкорозчинні сполуки, на допомогу електростатичним силам тяжіння приходять сили хімічної спорідненості. Тут діє *правило Панета — Фаянса*:

на поверхні твердого тіла адсорбують, головним чином, ті іони, що здатні добудовувати кристалічну решітку.

Такими є іони, що входять до складу кристалічної решітки твердого тіла або ізоморфні їм. Якщо кристали AgI занурені в розчин KI, на їх поверхні міцно адсорбують іони I⁻, повідомляючи тим самим її надлишковий негативний заряд. При зануренні AgI в розчин AgNO₃, на поверхні адсорбуватимуть іони Ag⁺, які заряджують поверхню AgI позитивно. Якщо AgI привести в контакт з розчином, що містить іони Cl⁻, Br⁻, CN⁻, CNS⁻, що ізоморфні іонам I⁻, то вони також міцно адсорбуватимуть поверхнею, внаслідок чого остання набудуватиме негативного заряду.

7.9.3.2.3. ІОНООБМІННА АДСОРБЦІЯ

Адсорбція іонів певного вигляду повідомляє поверхні відповідний заряд, внаслідок чого на межі розділу «тверде тіло — розчин» виникає стрибок потенціалу. Такі іони мають назву *потенціалвизначаючі*. Електроліт, що містить в своєму складі ці іони, називається *неіндиферентним* (в протилежному випадку – це *індиферентний* електроліт).

Адсорбція потенціалвизначаючих іонів призводить до порушення електронейтральності твердого тіла. Для її збереження заряджена поверхня притягує і утримує поблизу себе деяку кількість протилежно заряджених іонів електроліту (*протиіонів*), які не здатні добудувати кристалічну решітку. Назвемо адсорбцію протиіонів, *первинною адсорбцією*. Останні адсорбують не безпосередньо на поверхні твердого тіла, а зосереджуються в шарі рідини поблизу неї, утворюючи разом з потенціалвизначаючими іонами *подвійний електричний шар* (ПЕШ). При цьому потенціалвизначаючі іони утворюють внутрішню, а протиіони — зовнішню обкладинку ПЕШ.

Якщо в систему, в якій знаходиться тверде тіло, що несе на своїй поверхні ПЕШ, додати розчин іншого електроліту, відбувається *вторинна адсорбція* протиіонів — *іонообмінна адсорбція* (іонний обмін). Вона полягає в обміні протиіонів зовнішньої обкладинки ПЕШ на іони того ж знаку з доданого електроліту. Основна властивість іонообмінної адсорбції — її *еквівалентність*. *Іонний обмін* – це зворотний процес, тому для його опису використовують *закон діючих мас*. Відповідно до цього закону, *Нікольській* вивів рівняння для

іонообмінної адсорбції електролітів:
$$\frac{x_1^{1/z_1}}{x_2^{1/z_2}} = K \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}},$$

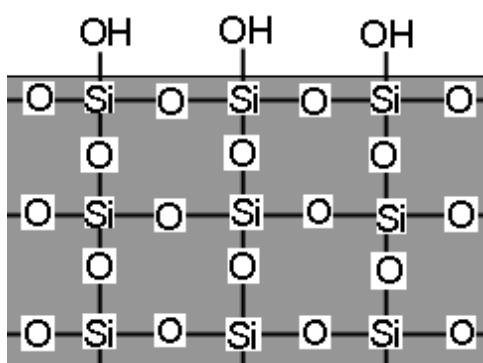
де x_1 і x_2 — вміст іонів, що обмінюються, в подвійному електричному шарі адсорбенту; a_1 і a_2 — активності тих же іонів в розчині; z_1 і z_2 — валентності іонів, що обмінюються; K — константа іонного обміну, залежна від хімічної природи іонів.

7.10. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

На попередній лекції, при розгляді адсорбції електролітів, ми відзначили, що в процесі адсорбції потенціалвизначаючих іонів і первинної адсорбції протиіонів на межі розділу «тверде тіло — розчин електроліту» утворюється *подвійний електричний шар* (ПЕШ).

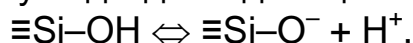
Це неєдиний механізм, за яким поверхня твердого тіла в рідкому середовищі може придбати заряд. Розгледимо утворення поверхневого заряду і ПЕШ на прикладі оксиду кремнію (IV).

Поверхня SiO_2 покрита групами $-\text{OH}$, міцно пов'язаними з поверхневими атомами кремнію (мал. 7.15.).



Мал. 7.15. Схема будови поверхневого шару гідратованого оксиду кремнію (IV).

Силанольні групи у воді здатні дисоціювати по схемі:



внаслідок чого поверхня набуває негативного заряду. Щільність цього заряду залежить від концентрації силанольних груп і ступеня їх дисоціації. Іони водню утворюють шар протиіонів, компенсуючи поверхневий заряд. В разі амфотерних сполук поверхневі угруповання дисоціюють залежно від рН середовища по кислотному або основному механізму.

Таким чином, на межі розділу фаз завжди існує подвійний електричний шар.

7.10.1. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА

ПЕШ на межі розділу дисперсної фази і дисперсійного середовища обумовлює можливість взаємодії дисперсних систем з електричним полем. Ефекти, пов'язані з відносним переміщенням двох фаз під дією електричного поля або з виникненням різниці потенціалів при переміщенні цих фаз щодо один одного, мають назву *електрокінетичні явища*.

7.10.1.1. ЕЛЕКТРОФОРЕЗ

Електрокінетичні явища в колоїдно-дисперсних системах і пов'язану із цим явищем наявність електричних зарядів у колоїдних частинок відкрив Ф.Ф. Рейс (1808 р.).

У своєму класичному досліді Рейс показав, що під дією зовнішнього електричного поля дисперсна фаза переміщується в дисперсійному середовищі до протилежно зарядженого електроду. Це явище одержало назву *електрофорез*.

Швидкість електрофорезу прямо пропорційна градієнту електричної напруги.

При електрофорезі, як і при електролізі, можуть відбуватися осідання (*седиментація*) і розрядка частинок дисперсної фази на електроді.

Дорн (1878 р.) дослідним шляхом встановив, що при осіданні частинок дисперсної фази в рідині виникає різниця потенціалів (*ефект Дорна*). Таке зворотне електрофорезу явище можна виявити, якщо ввести два електроди на різній висоті розчину електроліта в якому осідають (або спливають) частинки. Спостережувана при цьому різниця потенціалів одержала назву *потенціал седиментації*.

7.10.1.2. ЕЛЕКТРООСМОС

Рейс виявив також, що в дисперсній системі з нерухомою дисперсною фазою (пористі тіла, капіляри) під дією електричного поля переміщується дисперсійне середовище – явище *електроосмоса*.

Кількість перенесеної через пористе тверде тіло рідини прямо пропорційно силі струму в системі.

Квінке (1859 р.) поставив дослід, у якому спостерігав різницю потенціалів на протилежних сторонах пористої мембрани, через яку механічним шляхом продавлював розчин електроліту. Це явище, зворотне електроосмосу, називається *ефектом Квінке*, а виникаюча різниця потенціалів — *потенціалом протікання*.

Потенціал протікання прямо пропорційний різниці тиску по обидві сторони мембрани, не залежить від площі і товщини діафрагми і кількості протікаючої рідини.

7.10.2. БУДОВА ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ

Уперше про утворення й будову подвійного електричного шару було висловлено Квінке (1859 р.) і розвинене в роботах Гельмгольца (1879 р.). Надалі теорія будови ПЕШ одержала свій розвиток у роботах Гуї (1910 р.), Штерна (1924 р.) і радянських учених – Фрумкіна (1930 р.) і Дерягіна (1945 р.).

7.10.2.1. БУДОВА ПЕШ ПО КВІНКЕ Й ГЕЛЬМГОЛЬЦУ

На думку Квінке і Гельмгольца, ПЕШ нагадує собою плоский конденсатор.

По Гельмгольцу, утворення ПЕШ відбувається у такий спосіб. Спочатку на поверхні часток адсорбується переважно один з іонів, який і надає поверхні свій знак заряду. Далі під впливом електростатичних сил притягання *компенсуючі іони* (ті, що мають протилежний заряд адсорбованим іонам) прагнуть якомога ближче розташуватися до поверхні колоїдної частинки. У результаті утворюються два шари іонів (дві обкладки конденсатора), з яких один розташований на поверхні, другий — у розчині, на відстані іонного радіуса (δ). Така система іонів (у цілому вона нейтральна) одержала назву подвійного електричного шару по Гельмгольцу (мал. 7.16.). Різниця потенціалів (φ_0) у такому ПЕШ змінюється круто й відбувається вже в межах іонного радіуса.

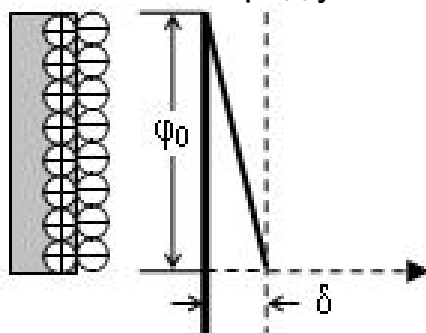


Рис. 7.16. Будова ПЕШ по Гельмгольцу і падіння в ньому потенціалу φ_0 .

7.10.2.2. БУДОВА ПЕШ ПО ГУЇ

З розвитком теорії електролітичної дисоціації й введенням поняття про іони з'явилася теорія, розвинена в роботах Гуї, відповідно до якої ПЕШ має дифузійну будову (мал. 7.17.).

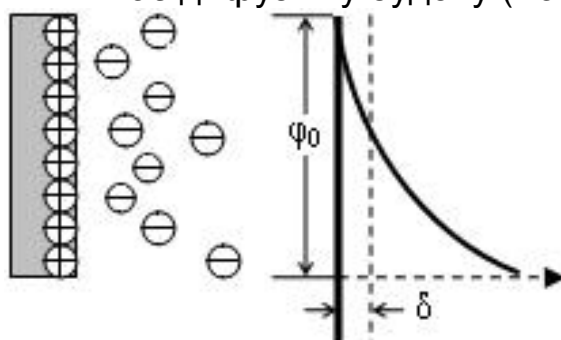


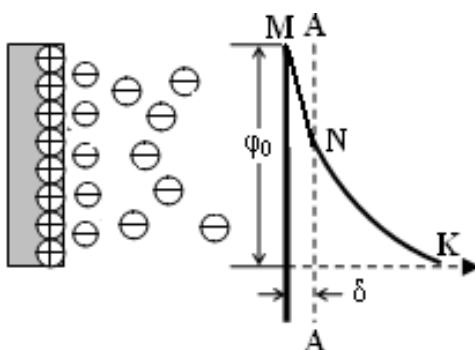
Рис. 7.17. Будова ПЕШ по Гуї й падіння в ньому потенціалу φ_0 .

Гуї вважав, що під впливом двох взаємно протилежних сил (електростатичного притягання й теплового руху частинок в рідині) протиіони утворюють біля твердої поверхні адсорбенту (колоїдної частинки) дифузійну іонну атмосферу. Причому концентрація

протиіонов (а значить і різниця потенціалів ϕ_0), найбільша біля зарядженої поверхні твердої фази, убуває пропорційно збільшенню відстані від межі розділу фаз, тобто плавно і рівномірно по напрямку усередину розчину.

7.10.2.3. БУДОВА ПЕШ ПО ШТЕРНУ

Надалі теорія будови ПЕШ одержала свій розвиток у роботах Штерна. Він врахував, що іони мають цілком певні розміри, і центри їх не можуть підійти до зарядженої поверхні ближче, чим на відстань іонного радіуса. По Штерну, тільки частина іонів перебуває на молекулярній відстані від поверхні, утворюючи гельмгольцевський плоский конденсатор (мал. 7.18., лінія AA), інша частина іонів утворює дифузійний подвійний шар (ділянка кривої NK).



Мал. 7.18. Схема будови ПЕШ по Штерну

«+» і «-» — позитивні і негативні іони, які утворюють подвійний електричний шар (вільні іони електроліту на малюнку не показані).

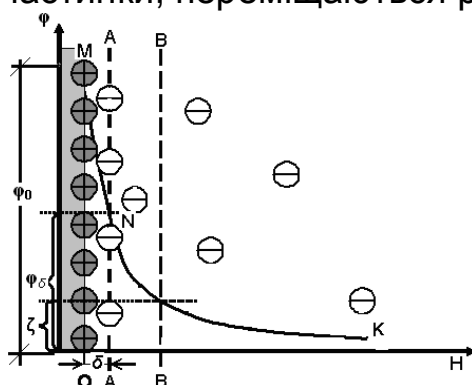
У розведених розчинах структура ПЕШ наближається до структури шару Гуі, а при підвищенні концентрації – до шару Гельмгольца. Таким чином, структура подвійного шару залежить не від механізму виникнення зарядів на поверхні колоїдних частинок (тобто неважно – виникають вони шляхом виборчої адсорбції іонів з розчину або шляхом дисоціації іоногенних груп молекул на поверхні), а від щільності розташування зарядів на ній. Згідно уявленням Штерна, тут можливі два випадки –

1. якщо поверхня не проводить струм і заряди (тобто адсорбовані іони або іоногенні групи) розташовані на відносному видаленні друг від друга (рідко), навколо кожного заряду (відповідно до теорії Дебая – Хюккеля) в розчині виникає іонна атмосфера.
2. якщо ж заряди на поверхні колоїдної частки розташовані щільно й, тим більше, якщо поверхня проводить струм, то за рахунок усупільнення іонних атмосфер окремих зарядів утвориться структура подвійного електричного шара.

7.10.2.4. СУЧАСНА ТЕОРІЯ БУДОВИ ПЕШ

Подальший розвиток теорія будови ПЕШ одержала в працях радянських учених А. Н. Фрумкіна й Б. В. Дерягіна. Відповідно до сучасної теорії подвійного електричного шару знайшли пояснення електрокінетичні й електрокапілярні явища, а також проблеми будови й стійкості колоїдних розчинів.

Сучасна теорія будови ПЕШ затверджує, що при відносному рухові рідкої й твердої фаз площина ковзання їх лежить на деякій відстані від твердої фази (рис. 7.19, лінія ВВ – *площина ковзання*). Таким чином, шар рідкої фази товщиною в 2 – 3 молекули при відносному рухові фаз залишається нерухомим і переміщається разом з твердою фазою. Іншими словами, безпосередньо на поверхні колоїдної частинки існує так званий адсорбційний шар, що включає не тільки потенціалутворюючі іони (знак яких протилежний знаку твердої фази), але й частина протиіонів, які у звичайних умовах (коли частинка не рухається) вважаються нерухомими і які, при рухові колоїдної частинки, переміщуються разом з нею.



Мал. 7.19. Схема будови ПЕШ згідно сучасної теорії

Сучасні уявлення про утворення та будову ПЕШ коротко можна викласти так. У електричному полі зарядженої поверхні іони з протилежними знаками випробовують тяжіння, а з однойменними — відштовхування. В той же час хаотичний тепловий рух розсіює іони, прагнучи розподілити їх рівномірно за всім обсягом розчину. Поблизу межі розділу фаз переважає електричне поле і протиіони концентруються біля поверхні. Крім того, іони притягуються до поверхні також силами міжмолекулярної взаємодії. У міру видалення від межі розділу фаз ці сили тяжіння слабшають, починає переважати теплове розсіювання, надлишок протиіонів зменшується і концентрація їх наближається до концентрації електроліту в системі. Під впливом цих протидіючих факторів формується шар протиіонів, сумарний заряд яких повністю компенсує заряд твердої поверхні.

Потенціалвизначальні іони (на мал. 7.19. це катіони) закріплені нерухомо в плоскості межі розділу твердої (заштрихована частка) і рідкої (не заштрихована частка) фаз (лінія **OM**) і утворюють *внутрішню*, а протиіони (аніони) — *зовнішню обкладинку* ПЕШ.

Ті з протиіонів, які утримуються поблизу поверхні за рахунок спільної дії сил електростатичного тяжіння і специфічної адсорбції, утворюють *адсорбційну частину* зовнішньої обкладинки (шар Штерна). Вони досить міцно закріплені в плоскості **AA** на відстані δ від поверхні, яка відповідає подвоєному радіусу іонів. Решта частка протиіонів, яка необхідна для повної компенсації поверхневого заряду, знаходиться в *дифузній частині* зовнішньої обкладинки ПЕШ (шар Гуї).

Основною характеристикою ПЕШ є потенціал електричного поля ϕ – це робота по перенесенню одиниці заряду з даної точки поля усередині ПЕШ в глибину об'єму рідини, де концентрації позитивних і негативних зарядів рівні.

Потенціал на поверхні поділу фаз називається *поверхневим*, або ϕ_0 – *потенціалом*. На межі шару Штерна і дифузного шару — зосереджений *адсорбційний*, або ϕ_δ – потенціал. Значення поверхневого потенціалу визначається *щільністю поверхневого заряду* σ_0 . Електричний потенціал ПЕШ зменшується від свого максимального значення на поверхні ϕ_0 до нуля за межами шару Гуї (у об'ємі рідини).

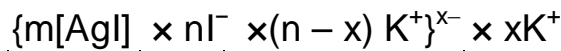
В межах шару Штерна спостерігається прямолінійне зменшення потенціалу із збільшенням відстані (як в плоскому конденсаторі) від значення ϕ_0 до ϕ_δ (на мал. 7.19. лінія **MN**). У дифузному шарі потенціал із збільшенням відстані зменшується від значення ϕ_δ до нуля по експоненціальному закону Больцмана (на мал. 7.19. лінія **NK**).

Важливу в будові ПЕШ лінію **BB** (*площина ковзання*) обговоримо більш докладно нище.

7.10.3. БУДОВА МІЦЕЛ ЛІОФОБНИХ ЗОЛІВ

Розгледимо частинку дисперсної фази золю AgI, що знаходиться в розбавленому розчині KI. Згідно правила *Панета — Фаянса* (див. розділ 7.9.3.2.2.), іони Γ адсорбуються на поверхні, утворюючи шар потенціалвизначаючих іонів; протиіонами є іони K^+ . Частинка дисперсної фази разом із створюючими ПЕШ зарядами (в даному випадку іонами Γ і K^+) називається *міцелою*.

Склад міцели відображають *міцелярною формулою*. Міцелу золю AgI, стабілізованого KI, можна представити наступною формулою:



ядро	п-в. і.	адс. шар протионів	дифузний шар
агрегат			
колоїдна частинка (гранула)			
міцела			

У середині міцели знаходиться ядро, AgI, що складається з деякого числа (m) молекул. Асоціат молекул AgI разом з адсорбованими на нім потенціалвизначаючими іонами (п-в.і.) називають *агрегатом* міцели. Агрегат разом з адсорбованим шаром протионів складає *колоїдну частинку*. На відміну від міцели, яка завжди електронейтральна, колоїдна частинка має заряд, в нашому випадку негативний ($x-$).

У формулі міцели $m(\text{AgI})$ відповідає кількості молекул AgI, що містяться в ядрі міцели, $n\Gamma^-$ — кількості потенціалвизначаючих іонів, $(n - x) \text{K}^+$ — кількості протионів в адсорбційному шарі Штерна, $x\text{K}^+$ — кількості протионів, що знаходяться в дифузному шарі Гуї. Зазвичай $m > n$.

7.10.4. ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

Як вже наголошувалось вище, всі електрокінетичні явища пов'язані з існуванням на межі розділу фаз ПЕШ.

При взаємному переміщенні рідини і дисперсної фази колоїду, певний шар рідини, прилеглий до поверхні і міцно пов'язаний з нею силами міжмолекулярної взаємодії, складає з частинкою дисперсної фази нерозривне ціле. Іони, що перебувають в цьому шарі рідини, переміщуються (або залишаються нерухомими) разом з дисперсною фазою. До такого шару рідини входять: потенціалвизначаючі іони, закріплені безпосередньо на межі розділу фаз; протиіони, зосереджені в адсорбційному шарі Штерна, і частина протионів дифузної частини ПЕШ. Границя, по якій дисперсна фаза (міцела) і дисперсійне середовище зміщуються один щодо одного, знаходиться в дифузному шарі протионів і називається *площиною ковзання* (мал. 7.19., лінія **ВВ**). Потенціал площини ковзання називається *електрокінетичним*, або *дзета- (ζ -) потенціалом*.

Швидкість електрофорезу і електроосмосу, потенціали протікання і седиментації цілком залежать від величини ζ -потенціалу. Отже, названі електрокінетичні явища визначаються не спільним зарядом σ_0 і потенціалом φ_s поверхні, а зарядом і потенціалом на площині ковзання, тобто електрокінетичним потенціалом.

7.11. СТІЙКІСТЬ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Вище вже наголошувалося, що мікрогетерогенні системи принципово термодинамічно нестійкі. Це обумовлено високою розвиненою поверхнею розділу фаз (S) і величезною вільною поверхневою енергією (G_S) таких систем:

$$G_S = \sigma \times S.$$

Відомо, чим менше вільна поверхнева енергія системи, тим вона більш термодинамічно стійка. Одним з шляхів зменшення енергії Гіббса системи є, як видно з наведеної формули, зменшення поверхні розділу між фазами, тобто об'єднання декількох дрібних часток у великі, з меншою поверхнею. Такий процес має назву – *коагуляція* (при злипанні твердих частинок) або *коалесценція* (при злитті рідких або газоподібних частинок).

7.11.1. АГРЕГАТИВНА І СЕДИМЕНТАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Дисперсні системи можуть коагулювати незабаром після їх отримання або в процесі отримання, але можуть протягом довгого часу зберігати властивий їм ступінь дисперсності і однорідний розподіл за всім обсягом, займаним системою. Проте незалежно від тривалості існування системи в стабілізованому стані ці системи термодинамічно нестійкі, тому можна говорити тільки про стійкість дисперсних систем протягом певного проміжку часу, тобто в кінетичному сенсі.

З принциповою термодинамічною стійкістю дисперсних систем пов'язана *агрегативна стійкість*, що визначається як здатність системи зберігати первинний ступінь дисперсності.

Стійкість дисперсних систем можна характеризувати також їх здатністю зберігати рівномірний розподіл частинок за всім обсягом системи. Це — *седиментаційна стійкість*, яка тим більше, чим вище ступінь дисперсності.

Агрегативна і седиментаційна стійкість високодисперсних систем тісно зв'язані між собою.

Поки колоїдний розчин зберігає агрегативну стійкість, він і седиментаційно стійкий. Втрата через які-небудь дії агрегативної стійкості приводить до коагуляції золю. Якщо при агрегації утворюються досить крупні частинки, то система втрачає седиментаційну стійкість і під дією сили тяжіння відбувається розділення фаз дисперсної системи, причому агреговані частинки утворюють осад.

7.11.2. ФАКТОРИ, ВПЛИВАЮЧІ НА СТІЙКІСТЬ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Коагуляція може бути викликана різноманітними зовнішніми діями на систему:

- механічним перемішуванням;
- обробкою в ультразвуковому полі;
- підвищенням температури або заморожуванням;
- дією іонізуючих випромінювань і так далі.

Для ліофобних золів, крім перелічених факторів, характерна ще і надзвичайно висока чутливість до добавок електролітів, оскільки їх стабілізація здійснюється, головним чином, електричними силами відштовхування іонних атмосфер міцел.

7.11.2.1. ВПЛИВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА БУДОВУ ПЕШ І ζ -ПОТЕНЦІАЛ МІЦЕЛ

Стан ПЕШ міцел характеризується щільністю заряду на поверхні і в шарі Штерна, а також ефективною товщиною дифузної частини шару та поверхневим, адсорбційним і ζ -потенціалом, який можна визначити експериментально.

У простих випадках (за відсутності явищ, що ускладнюють процес), зв'язок між ζ -потенціалом, кількісною характеристикою електрокінетичного явища і параметрами стану системи визначається рівняннями:

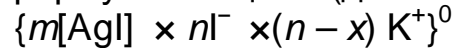
- для електрофорезу $\zeta = \frac{3U}{\epsilon\epsilon_0 H}$;
- для електроосмосу $\zeta = \frac{3KQ}{\epsilon\epsilon_0 I}$;
- для потенціалу протікання $\zeta = \frac{3KE}{\epsilon\epsilon_0 \Delta P}$;

де U — лінійна швидкість електрофорезу при градієнті потенціалу H ; Q — об'ємна швидкість електроосмосу при силі струму в системі, рівній I ; E — потенціал протікання, що виникає при перепаді тиску ΔP ; η , K і ϵ — відповідно в'язкість, питома електропровідність і діелектрична проникність дисперсійного середовища; ϵ_0 — діелектрична постійна.

Ці величини можна визначити експериментально і розраховувати значення ζ -потенціалу дисперсної фази (міцел). Індиферентні електроліти (такі, що не містять в своєму складі іонів, які можуть бути потенціалвизначаючими), не змінюють щільність поверхневого заряду і поверхневий потенціал. При додаванні таких електролітів до системи, вони можуть обмінюватись з протиіонами зовнішньої обкладинки ПЕШ. При підвищенні концентрації і валентності таких іонів їх вміст в адсорбційній частині ПЕШ (шар

Штерна) збільшується, а адсорбційний потенціал ϕ_{δ} зменшується. Одночасне збільшення іонної сили розчину призводить до стискування дифузної частини ПЕШ. Дія цих чинників знижує ζ -потенціал при незмінному положенні площини ковзання.

При певній концентрації електроліту ζ -потенціал гранули стає рівним нулю; такий стан колоїдної частинки називається *ізоелектричним*. Тут формулою міцели (див. 7.10.3.) є гранула:



Деякі протиіони, що додаються до системи, дуже сильно взаємодіють з поверхнею частинок за рахунок адсорбційних сил. Такі полівалентні іони з високою поляризуючою здатністю (наприклад, Al^{3+} , Fe^{3+} , Th^{4+}) або іони з великою власною поляризуемістю (крупні органічні іони), можуть адсорбуватися в шарі Штерна не лише по іонообмінному механізму, але і за рахунок специфічних адсорбційних сил. При цьому їх кількість в шарі Штерна може стати такою, що щільність заряду протиіонів у адсорбційному шарі стає більше щільності заряду потенціалвизначаючих іонів. Для збереження електронейтральності ПЕШ в цілому дифузний шар формується з іонів, заряджених однойменне з потенціалвизначаючими. При цьому адсорбційний потенціал ϕ_{δ} і ζ -потенціал змінюють знак.

Неіндиферентні електроліти (такі, що містять потенціалвизначаючі іони), на відміну від індиферентних, впливають на поверхневий заряд і потенціал частинок.

Цей вплив носить радикальний характер, якщо електроліт, який додається до системи, містить потенціал визначальні іони з протилежним по знаку зарядом тим, які були на поверхні міцел. При додаванні таких електролітів до системи, їх іони додатково адсорбуються на поверхні часток, що веде до зміни не лише величини але і знаку заряду поверхні σ_0 і поверхневого потенціалу ϕ_s , а отже, значень ϕ_{δ} і ζ -потенціалів.

7.11.2.2. ПОРІГ КОАГУЛЯЦІЇ

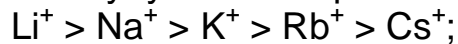
Мінімальна концентрація електроліту, що викликає коагуляцію золю, має назву *пори́г коагуляції* (ПК), що виражається зазвичай в мілімолях електроліту на літр золю. Величина, зворотна ПК, називається *коагулюючою здатністю* електроліту.

Найважливіші закономірності коагуляції золів електролітами знайшли відображення в *правилах Шульце – Гарді*:

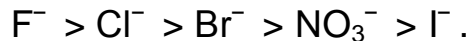
1. коагулюючу дію виявляє іон, який має заряд протилежного знаку по відношенню до заряду поверхні частинок;

2. коагулююча дія електроліту проявляється тим сильніше, чим вище валентність іона, що викликає коагуляцію;
3. коагулююча дія іона зростає не пропорційно його валентності, а в набагато більшому ступені.

Поріг коагуляції одновалентних іонів в 50 — 80 разів вищі, ніж двовалентних, і в 500 — 800 разів вище, ніж тривалентних іонів. У іонів з однаковою валентністю ПК слабо залежать від їх індивідуальних особливостей, зокрема від радіусу. Так, наприклад, поріг коагуляції солей лужних металів по відношенню до негативних золів, як правило, декілька убуває в ліотропному ряді:



однозарядні аніони по їх впливу на позитивні золи в порядку убуння порогів коагуляції також розташовуються в ліотропному ряді:



Інтерміцелярна рідина гідрозолей містить електроліти, інколи в значній концентрації. При додаванні до системи іншого електроліту процес коагуляції відбувається під впливом, принаймні двох електролітів — що знаходився раніше в золі і доданого.

Якщо коагуляція золів здійснюється сумішшю двох електролітів, можливі три випадки:

1. *Адитивна дія* електролітів, яка сполучає значення порогів коагуляції кожного електроліту, узятого окремо.
2. Електроліти протидіють один одному, і для досягнення коагуляції золю необхідна більша кількість кожного з них, чим згідно правила адитивності. Тут спостерігається *нададитивність* і *антагонізм* електролітів.
3. Електроліти допомагають один одному, а для коагуляції золя їх потрібно менш, ніж необхідно за правилом адитивності – це явище *синергізму* електролітів.

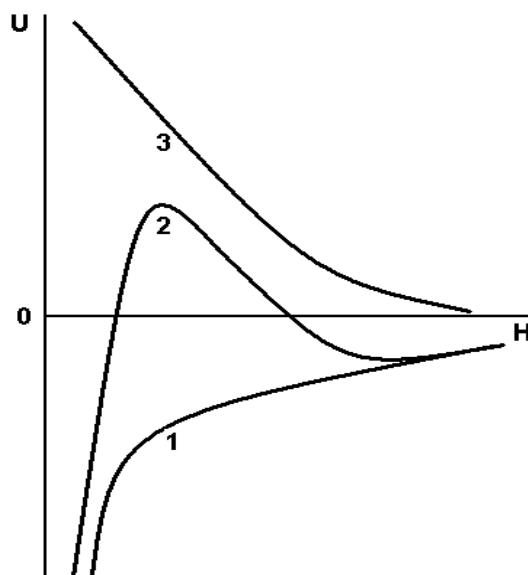
Коагуляція може відбуватися і при взаємодії частинок золю з іншими частинками, що відрізняються по складу або величині (*гетерокоагуляція*). Окремий випадок цього явища спостерігається при взаємодії двох стійких золів, в яких частинки несуть протилежні заряди, або коли речовини, що грають роль стабілізаторів в зливаних золях, взаємодіють з утворенням нерозчинної сполуки. Така *взаємна коагуляція* широко використовується для очищення природних вод від колоїдних суспензій. У воду вносять невелику кількість $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, або FeCl_3 . При цьому, позитивно заряджені золи гідроксидів (наприклад, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ або $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$), які утворюються при гідролізі цих сполук, взаємно коагулює з негативно зарядженими частинками суспензії, утворюючи осад який швидко осідає.

7.11.3. ТЕОРІЯ СТІЙКОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Агрегативна стійкість дисперсних систем визначається співвідношенням сил тяжіння молекулярної природи і сил електростатичного відштовхування. Виходячи з цього положення, радянські учені Б. В. Дерягін і Л. М. Ландау і, незалежно від них, голландські дослідники Е. Фервей і Дж. Овербек створили теорію стійкості мікрогетерогенних систем (теорія ДЛФО).

Суть цієї теорії така.

Міжмолекулярні (вандерваальсові) сили тяжіння між міцелами починають виявлятися на великих відстанях (H); зі зменшенням відстані ця взаємодія зростає по статичному закону (мал. 7.20., крива 1).



Мал. 7.20. Потенційні криві взаємодії міцел колоїдних розчинів.

Сили електростатичного відштовхування виникають тільки при перекриванні дифузних частин подвійних електричних шарів частинок, що зближуються під дією сил тяжіння. Ці сили починають виявлятися на відстанях менших, ніж сили тяжіння, і зростають при зближенні міцел по експоненціальній залежності (мал. 7.20., крива 3).

У агрегативностійких колоїдних розчинах сили тяжіння на дуже великих і дуже малих відстанях між міцелами перевищують сили відштовхування, проте на деяких певних відстанях сили відштовхування перевершують сили тяжіння. На результуючої потенційної кривій (мал. 7.20., крива 2) взаємодії частинок це відповідає позитивному максимуму енергії (U), що є *потенційним бар'єром*, який перешкоджає зближенню колоїдних частинок. Цей бар'єр можуть долати лише частинки з достатньо великою кінетичною енергією.

Отже, потенційний бар'єр є фактором, що перешкоджає агрегації частинок і забезпечує дисперсним системам тимчасову агрегативну стійкість. Якщо цей бар'єр за яких-небудь причин зникає, кожне зіткнення частинок стає ефективним і настає коагуляція.

Найбільш простим способом усунення бар'єру є додавання до системи електролітів. Електроліти завжди зменшують ϕ_δ -потенціал і стискають дифузну частку подвійного електричного шару.

7.11.4. КОНЦЕНТРАЦІЙНА І НЕЙТРАЛІЗАЦІЙНА КОАГУЛЯЦІЯ

Дерягін, вивчаючи стійкість дисперсних систем, ввів поняття *концентраційною коагуляцією*, при якій поріг коагуляції не є пов'язаним із значенням ϕ_δ -потенціала, а визначається тільки стискуванням подвійного електричного шару. Для концентраційної коагуляції значення порогів коагуляції зворотно пропорційні валентності іонів, що викликають коагуляцію, в шостому ступені (закон *шостого ступеня* Дерягіна), тобто:

$$PK = k \cdot z^6,$$

де z — валентність іона, що викликає коагуляцію.

Цей вираз служить теоретичним обґрунтуванням емпіричного правила Шульце — Гарді.

У інших випадках при додаванні електролітів значення ϕ_δ -потенціала може знизитися настільки, що енергія відштовхування між частинками різко зменшиться. Коагуляція, що протікає по такому механізму, отримала назву *нейтралізаційна*, оскільки вона відбувається при досить низьких значеннях ϕ_δ -потенціала, тобто при розрядці адсорбційного шару Штерна із-за зосередження в нім протиіонів, що викликають коагуляцію.

Закон шостого ступеня Дерягіна виконується і в разі нейтралізаційного механізму коагуляції, якщо дотримується правило:

$$\phi_{\delta(\text{крит.})} \cdot z = \text{const},$$

де $\phi_{\delta(\text{крит.})}$ — потенціал шару Штерна, при якому відбувається коагуляція; z — валентність іонів, які викликають коагуляцію.

Концентраційний і нейтралізаційний механізм коагуляції є крайніми випадками, а в реальних системах вони діють спільно. У чистому вигляді концентраційна коагуляція може спостерігатися для сильно заряджених золів під впливом одновалентних іонів, що викликають коагуляцію, і мало знижують ϕ_δ . Коагуляція ж іонами з валентністю, рівною двом і більш, навіть для сильно заряджених золів відбувається переважно по нейтралізаційному механізму, оскільки такі іони концентруються в шарі Штерна і значно знижують ϕ_δ -потенціал.

7.12. КІНЕТИКА КОАГУЛЯЦІЇ

Швидкість коагуляції визначається, перш за все, числом *ефективних зіткнень* частинок в одиницю часу.

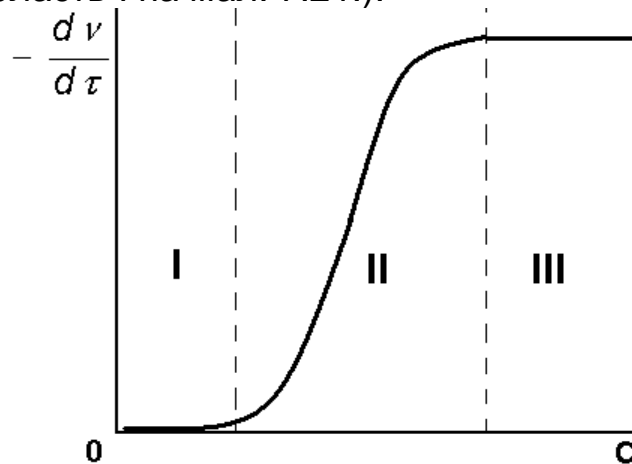
В кінетиці під ефективністю зіткнень (ϵ) розуміють відношення числа зіткнень, що викликали злипання (коагуляцію) частинок, до загального числа зіткнень між ними.

При $\epsilon = 1$ швидкість коагуляції визначається тільки числом зіткнень і не залежить від чинників, що впливають на взаємодію між частинками, наприклад, від концентрації електроліту (область III на мал. 7.21.). При цьому спостерігається так звана *швидка коагуляція*.

До речі, при відсутності потенційного бар'єру на кривій 2 сумарної енергії взаємодії частинок (див. мал. 7.20), ефективність зіткнень також складає $\epsilon = 1$.

При $1 > \epsilon > 0$ швидкість коагуляції визначається як числом зіткнень, так і дією різних чинників, що впливають на висоту потенційного бар'єру між частинками, що зближуються. Тут відбувається *повільна коагуляція* (область II на мал. 7.21.).

При $\epsilon = 0$, система агрегативно стійка і коагуляція не відбувається (область I на мал. 7.21.).



Мал. 7.21. Залежність швидкості коагуляції від концентрації електроліту (C).

7.12.1. ТЕОРІЯ ШВИДКОЇ І ПОВІЛЬНОЇ КОАГУЛЯЦІЇ

Згідно теорії швидкої коагуляції Смолуховського (1917 р.), швидкість процесу залежить від концентрації частинок золю, інтенсивності броунівського руху і радіусу сфери дії сил тяжіння, взаємне перекривання яких у двох частинок, що зближуються, призводить до їх неминучого злипання.

В процесі агрегації первинних частинок утворюються подвійні; при зіткненні подвійної частинки з первинною утворюється потрійна

потрійно з первинною або двох подвійних — четвертинна частинка і так далі.

Іншими словами, завжди стикаються тільки дві частинки — одночасне зіткнення трьох і більш частинок маловірогідне. Тому формально процес описується таким же кінетичним рівнянням, яке застосовне до хімічних реакції другого порядку:

$$-\frac{d(\sum v)}{dm} = k(\sum v)^2$$

(«мінус» пов'язаний із зменшенням концентрації частинок в часі).

Інтегруючи це рівняння в межах v_0 , $\sum v$ і 0, τ , отримаємо

$$\sum v = \frac{v_0}{1 + k v_0 m}$$

По Смолуховському, константа швидкості коагуляції k , що характеризує вірогідність зіткнення частинок, залежить від коефіцієнта дифузії D і радіусу r сфери дії сил тяжіння:

$$k = 4\pi \cdot D \cdot r$$

Введемо уявлення про час половинної коагуляції Θ , протягом якого кількість частинок в одиниці об'єму зменшується в 2 рази

$$\sum v = v_0/2,$$

і вирішимо попереднє рівняння для цих умов:

$$\sum n = \frac{n_0}{1 + \tau/I}$$

Для опису повільної коагуляції Смолуховській увів у це рівняння коефіцієнт ефективності зіткнень (ϵ) частинок:

$$\sum v = \frac{v_0}{1 + \epsilon \cdot (\tau/\Theta)}$$

Теоретичне тлумачення цьому коефіцієнту пізніше дали Фукс (1934 р.) і Дерягін (1937 р.) – пояснивши повільну коагуляцію як наслідок залишкового енергетичного бар'єра, висота якого тим більше, ніж крупніше агрегати частинок.

За допомогою отриманих рівнянь (першим їх запропонував Смолуховський) можна обчислити Θ , експериментально визначивши v_0 і $\sum v$ для різних значень часу τ . Дослідним шляхом встановлено, що при швидкій коагуляції величина Θ для кожної дисперсної системи постійна в часі. Це дозволяє застосовувати її для характеристики дисперсних систем, що повністю відповідає фізичному сенсу цієї величини. З іншого боку, експериментально визначивши Θ і знаючи v_0 , за цими рівняннями можна обчислити для кожного заданого часу τ концентрації частинок $\sum v$ і порівняти їх із значеннями, знайденими експериментально. Неодноразові перевірки підтвердили

правильність теорії Смолуховського, яка описує процес швидкої коагуляції в нестабільних системах.

Наведені вище міркування ставляться до монодисперсних систем. Реальні дисперсні системи складаються з частинок різних розмірів і форм. Ще до робіт Смолуховського Вігнер (1911 р.) і інші дослідники відзначали, що в реальних – полідисперсних – системах коагуляція протікає набагато швидше: великі частки сприяють коагуляції дрібних, оскільки крупні частинки грають роль зародків коагуляції.

Вігнер уперше дав визначення двом видам коагуляції:

- *перекінетична*, що протікає при броуновском рухові частинок;
- *ортокінетична*, у якій транспортування частинок повинна забезпечуватися штучним перемішуванням, тому що розміри, що збільшилися, не дозволяють частинкам брати участь у тепловому руху.

Ортокінетичну коагуляції можна розглядати як *гравітаційну* коагуляція, що протікає внаслідок різниці у швидкостях осадження частинок полідисперсної системи.

У результаті гравітаційної коагуляції утворюються дощові краплі й сніжні пластівці. Немаловажне значення вона має й у процесах розділу суспензій, які використовують у різних методах очищення стічних вод.

7.13 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

Фізико-хімічні методи очищення стічних вод засновані на використанні явищ на межі розділу фаз, міжмолекулярної взаємодії, рухові частинок в електричному полі, з використанням адсорбційних та коагуляційних процесів і т.п. – тобто, з'являються предметом колоїдної хімії. Їх застосовують як окремо, так і у поєднанні з механічними, хімічними і біологічними методами очищення. Останніми роками сфера застосування фізико-хімічних методів очищення розширюється, а частка їх серед інших методів очищення зростає.

До фізико-хімічних методів очищення відносяться: коагуляція, сорбційне поглинання розчинених органічних речовин, флотація, витягання або розділення іонів солей іонним обміном або електродіалізом і ін. Розглянемо деякі з них.

7.13.1. ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД КОАГУЛЯЦІЄЮ

В більшості випадків виробничі стічні води є слабо-концентровані емульсії або суспензії, що містять колоїдні

частинки розміром 0,001—0,1 мкм. Частинки такого розміру мають заряд в результаті адсорбції іонів з водного розчину.

Заряд в основному перешкоджає злипанню частинок (відштовхування однойменних зарядів) і обумовлює тим самим стійкість колоїдного розчину. При додаванні до колоїдних розчинів електролітів — коагулянтів, заряд зменшується, частинки злипаються і осідають на дно. Для очищення виробничих стічних вод застосовують різні мінеральні коагулянти: солі алюмінію, заліза, вапно, відпрацьовані розчини окремих виробництв.

Замість коагулянтів можна застосовувати водні розчини полімерів, молекули яких містять полярні функціональні групи ($-\text{OH}$ $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$). Їх називають флокулянтами, а метод очищення — флокуляцією. Флокуляція — це вид коагуляції, при якій частинки, що містяться в стічній воді, утворюють рихлі пластівчасті агрегати (флокули).

Коагуляцію можна здійснити також, пропускаючи стічні води через електролізер з анодом, виготовленим з алюмінію або заліза. Тут анод, під дією постійного струму, розчинюється і переходить в стічну воду, утворюючи важкорозчинні гідроксиди алюмінію або заліза, які викликають коагуляцію частинок стічної води. Метод електрохімічної коагуляції може бути застосований для обробки стічних вод, що містять емульсовані частинки масел, жирів і нафтопродуктів, хромати, фосфати. Ефективність очищення досягає 99 %, витрата електроенергії 0,4—0,5 кВт-год на 1 м³ оброблюваної стічної води.

7.13.2. СОРБЦІЙНЕ ПОГЛИНАННЯ

Це один з найбільш ефективних методів глибокого очищення стічних вод хімічної і нафтохімічної промисловості. Його можна застосовувати окремо і спільно з біологічним очищенням, як метод попереднього і глибокого очищення.

Цей метод дозволяє витягувати із стічних вод коштовні розчинені речовини, а очищену воду використовувати в системі, оборотного водопостачання. Метод порівняльне недорогий. Як сорбенти застосовують різні штучні і природні пористі матеріали. Найбільшого поширення набуло активоване вугілля різних марок.

Сорбційне поглинання розчинених речовин проводиться в апаратах різної конструкції. Найбільш простим апаратом є насипний фільтр. Це колона з нерухомим шаром сорбенту, через який фільтрується стічна вода. Швидкість фільтрування залежить від концентрації розчинених в стічних водах речовин і складає

1—6 м/год. Фільтри з нерухомим шаром сорбенту застосовують при очищенні цехових стічних вод з метою утилізації виділених продуктів. Для видалення сорбованих речовин з фільтру, використовують хімічні розчинники або пару.

7.13.3. ФЛОТАЦІЯ

Якщо в оброблюваній рідині в помітних концентраціях присутні емульсовані і поверхнево-активні домішки — нафтопродукти, жири, мастила, синтетичні ПАР — раціональним методом видалення забруднень з води може стати їх флотація бульбашками повітря або інших газів. Застосовують флотацію головним чином при очищенні виробничих стічних вод. Можливості використання цього методу в питному водопостачанні поки вивчаються в лабораторних умовах.

В 50-х рр. 20 ст Ф. Себба (ЮАР) запропонував метод іонної флотації. Для його здійснення у початковий розчин вводять бульбашки газу і збирач — іоногенні ПАР. Останній утворює в розчині поверхнево-активні іони, заряд яких по знаку повинен бути протилежний заряду іона, що необхідно видалити із стічної води. Збирач взаємодіє з видалюваними іонами, концентрується на поверхні газових бульбашок і виноситься ними в піну. Потім піна відділяється від розчину і руйнується. Сконцентрований в пінному продукті іон утилізують різними способами, які залежать від конкретних умов (природи іона і збирача, цілей іонної флотації і т. д.).

Іонною флотацією з води можуть видалятися будь-які метали, насамперед Mo, W, U, V, Pt, Ge, Re. Цей спосіб очищення перспективний для переробки промислових стічних вод, мінералізованих підземних термальних, шахтних вод і морської води.

У розробленому методі *електрофлотації* використовуються гази, що утворюються на поверхні електродів в результаті електрохімічного процесу. Про високу ефективність цього методу флотації свідчать багаточисельні приклади його використання, у тому числі — з додавкою мінеральних коагулянтів або катіонів Al^{3+} і Fe^{3+} , що перейшли в оброблювану воду при анодному розчиненні металів. Деяку інтенсифікуючу дію процесу електрофлотації надає накладення електричного поля, яке його супроводжує.

Роль коагулянтів, як і інших «збирачів» флотації, полягає, по-перше, в підготовці поверхні твердих частинок до закріплення на газових бульбашках, по-друге — в укрупненні частинок. Процес об'єднання частинок забруднень тут можна розглядувати як

окремий випадок гетерокоагуляції, де величина і знак заряду частинок зважених домішок, властивості адсорбційних шарів на поверхні поділу фаз мають дуже важливе значення. Найуспішніше флотують частки розміром 20 — 100 мкм, що пояснюється найбільшою вірогідністю їх закріплення на поверхні бульбашок.

Досвід експлуатації флотації свідчить про високу ефективність коагуляції при очищенні вод від нафти і мастил. Ступінь очищення досягає 90—99%, причому кращі результати відповідають високим значенням рН середовища (9-10), при якому емульсовані домішки гідрофілізуються. Вміст ПАР в стічних водах пралень можна понизити методом флотації при додаванні 600 мг/л сірчаноокислого алюмінію на 77%, а при додаванні 500 мг/л хлорного заліза — на 97%.

Описані випадки успішного вживання коагулянтів при очищенні флотацією стічних вод целюлозно-паперової промисловості, заводів по переробці риби, боєнь і свиноферм, виробництва лаків і смол.

Методами флотації вдається в значній мірі видалити з води бактерії, гумінові кислоти і планктон. Додавання до кольорової води, на додаток до основного «збирача» — катіоноактивному ацетатамину каніфолі — сірчаноокислого алюмінію (дозою 50 — 100 мг/л), дозволило понизити витрату «збирача» і збільшити ступінь видалення гумінових кислот методом флотації до 95%.

Ступінь очищення залежить від співвідношення між величиною окиснювання води і кількістю домішок, що підлягають видаленню. Це співвідношення, мабуть, визначає стан поверхні дисперсних частинок, а саме їх гідрофільність.

Оптимальні значення рН при видаленні різних домішок, за даними Коссея і ін., наступні: бактерій — 3,5; кварцових частинок — 4,5-6,5; гумінових кислот — 6,9-9,5; лаків полістиролів — 8-11. При високих оптимальних значеннях рН середовища використовують солі заліза (або анодне розчинене заліза), а в решті випадків перевагу віддають алюмінієвим коагулянтам, які утворюють легкофлотуючі продукти.

Результати експериментів по очищенню побутових стічних вод флотацією, дозволили рекомендувати цей метод для попередньої обробки стоків в ті сезони року, коли споруди біологічного очищення перевантажені.

Для здійснення флотації з одночасною обробкою води коагулянтами запропоновані різноманітні технологічні схеми. Деякі з них передбачають регенерацію коагулянтів й флотаційних збирачів з одночасною рекуперацією витягнутих з стічної води компонентів.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Що називається дисперсною системою, дисперсною фазою, дисперсійним середовищем?
2. Які ознаки характерні для дисперсних систем?
3. Чим пояснюється термодинамічна нестійкість дисперсних систем?
4. Чим відрізняються ліофобні системи від ліофільних?
5. Які умови необхідні для утворення дисперсних (колоїдних) систем?
6. Від чого залежить середній квадратичний зсув частинок при броунівському рухові?
7. За яким законом розподіляються колоїдні частинки по висоті шару дисперсної системи?
8. У чому виявляється особливість поверхневого шару на межі розділу фаз?
9. Що таке адсорбція? У яких одиницях вимірюється адсорбція?
10. Які речовини називають поверхнево-активними (ПАР)?
11. Які особливості будови молекул ПАР?
12. Назвіть основні положення мономолекулярної адсорбції.
13. Що таке ізотерма адсорбції?
14. Який з іонів електроліту адсорбується на твердій поверхні?
15. Яким чином можна змінити змочуваність поверхні?
16. Які явища називаються електрокінетичними?
17. Наведіть приклади практичного використання цих явищ.
18. Яку будову має подвійний електричний шар міцели?
19. Чим відрізняються поверхневий і електрокінетичний потенціали?
20. Поясніть особливості руху міцели при електрофорезі.
21. Назвіть основну причину агрегативної стійкості гідрофобних золів.
22. Що таке коагуляція і які фактори її викликають?
23. Який з іонів електроліта викликає коагуляцію, і як це пов'язано із зарядом іонів?
24. Чи є взаємозв'язок між порогом коагуляції і дією електроліта, що викликає коагуляцію?
25. Як змінюються поверхневий і електрокінетичний потенціали при концентраційній і нейтралізаційній коагуляції?
26. Який стан золю називається ізоелектричним?
27. Яке практичне застосування коагуляційних процесів?
28. Що таке флотація і яке її практичне застосування?

Тема VIII. ОСНОВИ ЕЛЕМЕНТОХІМІЇ. ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Всі хімічні елементи умовно ділять на метали й неметали.

Метали характеризуються гарною електропровідністю, теплопровідністю й, властивим тільки їм, металевим блиском.

Метали підрозділяють по різній:

1. *густині* – легкі метали – $\rho < 5 \text{ г/см}^3$: Na ($\rho = 0,97 \text{ г/см}^3$); важкі метали – $\rho > 5 \text{ г/см}^3$: Cr ($\rho = 7,19 \text{ г/см}^3$);
2. *температурі плавлення* – легкоплавкі метали – $t_{\text{пл.}} < 1000^\circ\text{C}$: K ($t_{\text{пл.}} = 63,5^\circ\text{C}$); тугоплавкі метали – $t_{\text{пл.}} > 1000^\circ\text{C}$: Cu ($t_{\text{пл.}} = 1083^\circ\text{C}$);
3. *хімічної стійкості* – благородні метали – не реагують із кислотами: Au, Pt; неблагородні метали – реагують із кислотами, виділяючи водень: Na, K.

Неметали – до них ставляться 16 елементів:

H, He, C, N, F, Ne, P, S, Cl, Ar, Br, Kr, I, Xe, Rn.

Окремо слід зазначити *напівметали*, що включають 9 елементів – B, Si, Ge, As, Se, Sb, Te, Po і At. Вони володіють як металевими, так і неметалічними властивостями.

Хімічні елементи взаємодіють один з одним, утворюючи величезну безліч хімічних сполук. Різноманіття сполук конкретного елемента розглядає розділ хімії, що одержав назву *хімія елементів* – тут мова йде про хімічні властивості окремих елементів.

Взаємодія елементів один з одним у конкретних умовах (тиск, температура) розглядає *елементохімія*. Головне завдання елементохімії – з'ясування загальних закономірностей утворення фаз. Відповідно до поділу елементів на катіоно- і аніоноутворюючі – тобто метали й неметали, у рамках елементохімії можливі три типи взаємодій:

неметал + неметал	}	об'єкти хімії неметалічних фаз;
неметал + метал		
метал + метал	}	об'єкти металохімії.

Таким чином, елементохімія вивчає природу й властивості систем, що утворюються при взаємодії елементів один з одним, залежно від складу й зовнішніх умов.

Беручи до уваги особливості підготовки фахівців екологів і обмеженість часу, відведеного Програмою курсу хімії на цей розділ, тут будуть коротко розглянуті тільки початки елементохімії, а саме, взаємодія елементів один з одним в умовах навколишнього середовища (у природних умовах).

8.1. ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Останнім часом завдання елементохімії значно ускладнилися.

До появи життя на Землі протікали тільки геохімічні процеси, які зводилися до руйнування первинних мінералів під впливом температурних перепадів і води, з подальшою міграцією продуктів руйнування, і синтезом нових мінеральних утворень за участю первинної атмосфери. Хімічні сполуки геохімічне були зв'язані міграційними процесами, що відбуваються в літосфері, гідросфері і атмосфері, у великий геохімічний круговорот (БГК). До зародження життя він носив *абіотичний* характер, а основними його чинниками були енергія Сонця і геохімічна дія води.

Виникнення життя на Землі не лише сформувало біосферу, але і привело до нового типу переміщення хімічних елементів – біогенної міграції, званої також біогеохімічним циклом (БГХЦ).

Промисловий етап розвитку людства супроводжується настільки інтенсивним впливом на БГХЦ, що техногенна складова стала причиною загибелі величезного числа видів флори і фауни, появи багаточисельних захворювань у людей, тварин і інших представників біосфери.

Відомо, що з природними забрудненнями природа справляється краще, ніж з техногенними. Останні насамперед впливають на атмосферу і гідросферу, а такі як, наприклад, гірничорудна і газонафтова промисловість, безпосередньо впливаючи на літосферу, зрештою отруює повітряні басейни промислових центрів, змінює хімічний склад річок, озер і світового океану в цілому.

Таким чином, антропогенна дія на атмосферу, гідросферу, літосферу і біосферу набуває планетарних масштабів і потребує від світової спільноти активної боротьби за збереження місця існування не лише людини, але і всього живого на Землі. Зрозуміло, що елементохімія повинна бути в авангарді такої боротьби.

8.2. ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ АТМОСФЕРИ

Маса *атмосфери* складає $9 \cdot 10^{-5}$ % від маси Землі.

Вище 100 км, приблизно до 1000 км, знаходиться екзосфера, нижче – термосфера (85 – 100 км), мезосфера (50 – 85 км), стратосфера (10 – 50 км), і самий нижній шар складає тропосферу (до 10 км). 90 % маси всієї атмосфери зосереджено в шарі до 16 км, вище 100 км знаходиться одна мільйонна частка всієї маси атмосфери. Хімічний склад атмосфери наведено в табл. 8.1. У цих даних не врахований вміст водяної пари, кількість якої в нижчих шарах атмосфери коливається в межах $2 \cdot 10^{-2}$ – 2 мас. %.

Таблиця 8.1.

ХІМІЧНИЙ СКЛАД СУХОГО ПОВІТРЯ ТРОПОСФЕРИ *)

Газ	Вміст, об. %	Газ	Вміст, об. %
N ₂	78,09	Kr	1,0·10 ⁻⁴
O ₂	20,95	CH ₄	1,4·10 ⁻⁵
Ar	0,93	H ₂	5,0·10 ⁻⁶
CO ₂	0,03	Xe	8,0·10 ⁻⁵
Ne	1,8·10 ⁻⁴	NO _x	5,0·10 ⁻⁵
He	5,24·10 ⁻⁴	O ₃	1,0·10 ⁻⁶

*) Середня молекулярна маса сухого повітря дорівнює 28,97 г/моль.

У містах в повітрі виявляються сліди сірчистого гідрогена, сірчистого ангідриду, вуглеводнів, більша або менша кількість органічного і неорганічного пилу, а в промислових центрах і сліди сірчистої кислоти.

Повітря вважається за непридатне для дихання, коли воно містить 1,1% карбонової кислоти або 5% водяної пари. Воно вважається за вельми шкідливе для дихання при вмісті 10% карбонової кислоти, або 5% оксидів карбону, або 4% сірчистого гідрогена. Горіння припиняється при вмісті 5% карбонової кислоти. Найменша кількість кисню в повітрі, яким ще можна дихати, складає близько 10%, але свічка вже тухне, коли вміст кисню падає нижче 16,5%.

У 100 см³ повітря, що видихається, міститься близько 15,9% см³ кисню і 3,7 см³ вуглекислого газу. Вся кількість карбонової кислоти, споживана організмом дорослої людини в перебігу доби, складає близько 0,75 кг (або близько 0,5 м³).

8.2.1. ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ТРОПОСФЕРІ

У тропосфері температура повітря з висотою зменшується в середньому на 0,5°C на 100 м. Область від 20 до 150 км називають хемосферою, бо в ній протікають більшість фотохімічних процесів; частку атмосфери від 100 до 400 км називають іоносферою, оскільки тут переважає іонізація, а ще вище – і дисоціація багатьох компонентів атмосфери.

Сучасна атмосфера сформувалася близько 2 млрд років тому і підтримується *біогенними процесами*.

За останніх 100 років зміна атмосфери склала по кисню (маса кисню в сучасній атмосфері складає 1,5·10¹⁵ т.) 0,01–0,02 %

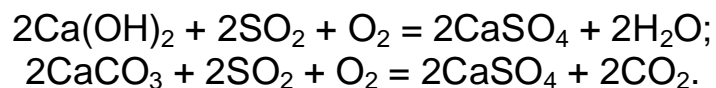
у бік зменшення. За останніх 50 років в середньому кількість кисню щорік зменшується на 10 млрд т, і його використано стільки ж, скільки за останній мільйон років! Це багато в чому пов'язано з техногенною діяльністю людини.

Так, пробіг автомобіля від Одеси до Києва вимагає приблизно такого об'єму кисню, який необхідний для дихання людини протягом року. Дійсно, при спалюванні 1 л бензину в двигуні внутрішнього згорання витрачається до 1,5 кг кисню, якщо вуглеводородне паливо згорає до CO_2 і H_2O . На жаль, частка пального при перехідних режимах роботи двигуна згорає не повністю або окиснюється тільки до CO .

Автомобільний транспорт служить основним джерелом забруднення повітря великих міст і прилеглих територій. Оскільки на одну вагову частку пального доводиться до 15 вагових часток повітря, то окрім CH_x і CO в атмосферу викидаються продукти окиснення атмосферного азоту, в основному NO і NO_2 .

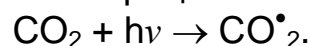
Деякі сорти бензину містять як антидетонаційну добавку тетраетилсвинець $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Тому і по сю пору автомобільний вихлоп служить основним джерелом забруднення атмосфери свинцем і його сполуками. У промислових районах і упродовж доріг вміст свинцю в 25–30 разів більший, ніж в сільській місцевості.

Тверде паливо, особливо низькосортне кам'яне вугілля і деякий мазут, при спалюванні забруднює атмосферу оксидами сірки SO_x , якщо не використовувати хімічні поглиначі. Так, обробка токсичних газів гашеним вапном або вапняком дозволяє поглинути до 90 % SO_2 :



Порушення кисневого балансу пов'язують із зменшенням площі «легенів планети», спричиненим нераціональною вирубкою лісів Сибіру і Південної Америки, забрудненням світового океану.

У тропосфері фотохімічні процеси обмежені реакцією



Збуджені молекули CO^*_2 , втрачаючи енергію при зіткненні з іншими молекулами, підвищують температуру тропосфери приблизно на 20°C . Підвищення вмісту CO_2 лежить в основі парникового ефекту.

У нижніх шарах атмосфери процеси за участю сонячного випромінювання і продуктів автомобільних вихлопів обумовлюють утворення «фотохімічного смогу», основу якого складає пероксиацетилнітрат (ПАН). Смог починає розвиватися з появою

первинних продуктів, що забруднюють атмосферу, які самі по собі можуть бути неотруйними і неактивними в хімічному відношенні.

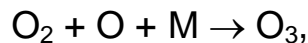
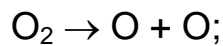
Атмосфера постійно поповнюється газами біохімічного походження, мікроорганізмами продуктів рослинного і тваринного походження, що утворюються при розкладанні: CH_4 і інші вуглеводнів, а також CO_2 , N_2 , H_2S , H_2 , O_2 . Під дією на гірські породи високих температур і тиску в атмосферу поступають гази хімічного походження (CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4 , CO , N_2 , HCl , HF , NH_3 , SO_2), а також продукти вулканічного походження і, нарешті, газоподібні продукти радіоактивного розпаду (He , Ar , Kr , Xe , Rn).

8.2.2. ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В СТРАТОСФЕРІ І ІОНОСФЕРІ

У стратосфері фотохімічні процеси різноманітніші. По-перше, це утворення O_3 , концентрація якого в порівнянні з тропосферою зростає в 200 разів і досягає 100 млн^{-1} *).

*) млн^{-1} – мільйонна частка, яка визначає число частинок, що доводяться на мільйон частинок.

Молекули O_3 дуже нестійкі, хоча постійно утворюються під дією сонячного випромінювання в діапазонах 135 – 176 нм і 240–260 нм по реакціях:



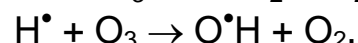
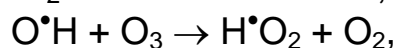
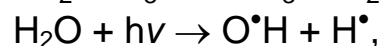
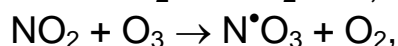
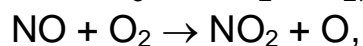
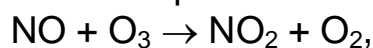
де M – яка-небудь третя частинка (N_2 , CO_2 , Ar).

Руйнування озону пов'язане з реакцією $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$ або $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ ($\nu = 200\text{--}300 \text{ нм}$).

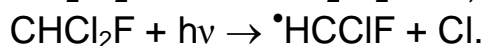
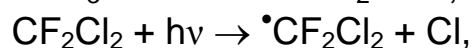
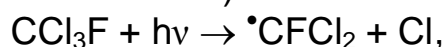
Наведені реакції підтримують динамічну рівновагу утворення і розпаду O_3 в природних умовах. Остання фотохімічна реакція захищає біосферу від згубного для неї ультрафіолету.

Антропогенна дія на озоновий шар обумовлена наступними ланцюговими реакціями:

1. Викиди висотних літаків і ракет:



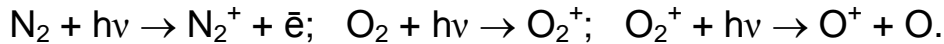
2. Фреони ($h\nu = 175\text{--}220 \text{ нм}$)



Вільні атоми Cl взаємодіють з озоном, сприяючи руйнуванню озонового шару:



У *іоносфері* на висоті вище 80 км відбуваються реакції фотоіонізації:



Молекулярні іони вступають в іон-молекулярні реакції. Відомо, що перехід в основний стан цих частинок є причиною північних сяянь. Подібні реакції доповнюються ще реакціями переходу збуджених атомів і молекулярних іонів в основний стан:



i



8.3. ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ГІДРОСФЕРИ

Особливості *гідросфери* визначаються особливостями води: її фізичні властивості обумовлені хімічною будовою.

Вода H_2O на 99,73 % складається з $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, але в природі зустрічається ще дейтерій (стабільний) ^2D і тритій (^3T , $-\beta$), а якщо взяти до уваги, що окрім ^{16}O існують ще ^{17}O і ^{18}O , то в природі зустрічається *дев'ять різновидів води!*

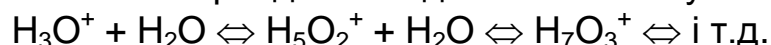
Рідка вода має максимальну густину при 4°C (прийнята за одиницю), а перехід до твердого стану, що супроводжується зміною щільності упаковки молекул, знижує густину до 0,9. Ця обставина (лід плаває) і мала теплопровідність льоду багато в чому сприяють стабілізації процесів в гідросфері.

Всі властивості води обумовлені наявністю двох неподілених електронних пар в атомі оксигена, атомні орбіталі якого гібридизовані по sp^3 -типу, і здатністю атомів гідрогена сусідніх молекул утворювати з цими неподіленими електронними парами досить міцні гідрогенові зв'язки. В результаті як рідка, так і кристалічна вода (лід) виявляються добре структурованими, хоча число локальних порушень далекого порядку при плавленні зростає.

Експериментально встановлено, що протон у воді може бути тільки гідратованим. Гідратація не вичерпується реакцією



Послідовно може приєднатися декілька молекул води:



Виходячи з постійності добутку іонів H^+ і OH^- , що утворюються при дисоціації $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$, найважливішим критерієм підтримки життєздатності умов у воді і ґрунті є вузький інтервал змін гідрогенового показника (pH) в межах 6 – 9.

Вода є універсальним розчинником (див. Ч.І, 5.2.).

У природній воді перш за все розчиняються гази атмосфери: O_2 , N_2 і CO_2 .

Хоча розчинність кисню в два рази більше розчинності азоту, але із-за більшого парціального тиску (78%) у природній (дощовій) воді нітрогену розчинено в два рази більше, ніж кисню.

Мінералізація води призводить до зменшення розчинності повітря. Так, при $0^\circ C$ розчинність у прісній воді кисню (чистого) складає 49 мл/л, а в морській – тільки 15 мл/л. Необхідна для окиснення розчинних у воді речовин кількість кисню називається біохімічною потребою в окисненні (БПО).

Так, чиста вода, витікаючи з під льодовиків, має БПО $< 1 \text{ млн}^{-1}$, придатна для пиття – $< 5 \text{ млн}^{-1}$, а каналізаційна – $100 - 500 \text{ млн}^{-1}$.

Велику проблему створюють нітрати і фосфати, що потрапляють у водоймища, оскільки вони, при невмілому використанні відповідних добрив, викликають захворювання малопроточних водоймищ і ставків.

Розчинення CO_2 у воді супроводиться хімічною взаємодією зі встановленням рівноваги:

$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons K_1 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons K_2 \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$
де $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ і $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$ – константи дисоціації, відповідно першої і другої стадії розкладання карбонової кислоти.

Звичайні методи виміру констант дисоціації не дозволяють відрізнити розчинений CO_2 від H_2CO_3 в розчині. Оскільки рівновага встановлюється швидко, то за константу рівноваги цієї реакції

$$K_{\text{рівн}} = [H_2CO_3] / [CO_2] \cdot [H_2O]$$

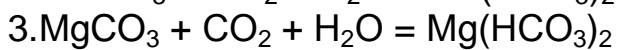
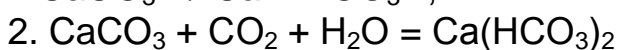
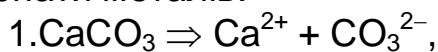
зазвичай приймають першу константу дисоціації карбонової кислоти ($K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$). В той же час знайдено, що $H_2CO_3 / CO_2 = 0,0037$; це означає, що тільки 0,37 % розчиненого CO_2 знаходиться у вигляді H_2CO_3 . Якби весь розчинений CO_2 знаходився у вигляді H_2CO_3 , то $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$, що дозволяє віднести H_2CO_3 до помірно сильних кислот.

Практично через швидке встановлення рівноваги гідратації CO_2 доводиться користуватися не дійсною константою дисоціації $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$, а K_1 , тою що здається, тобто

$$[H^+] \cdot [H_2CO_3] / CO_2 = 4,5 \cdot 10^{-7},$$

яка відноситься до реакції: $CO_2 \cdot H_2O = H^+ + HCO_3^-$.

Іншим джерелом надходження карбонат- і бікарбонат-іонів є карбонати металів:



$$D_{CaCO_3} = 9,4 \cdot 10^{-9};$$

} тимчасова жорсткість води
(усувається кип'ятінням)

Рівновага, що встановлюється між H_2CO_3 і бикарбонат-іоном, визначає буферну ємкість природних вод, що дуже важливе для підтримки постійності в них рН.

рН ґрунтових вод може коливатися від 3 до 10. Проте кислотність ґрунтів, сприятливих для зростання рослин, мало відрізняються від рН = 6.

Морські організми ще більш чутливі до рН місця існування. Океанічна вода має рН = 8, а рН прибережних вод ≈ 9 . При рН < 7,5 багато морських організмів гинуть. При рН < 7,0 морські організми вже не в змозі утворювати карбонатні скелети.

Слід зазначити, що добуток розчинності CaCO_3 в морській воді при 20°C більш ніж в 100 разів перевищує таку в прісній воді через вплив інших іонів. А добуток концентрацій $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$ на глибинах до 1 км перевищує $D_{\text{P}_{\text{CaCO}_3}}$, що зумовлює здатність деяких морських організмів витягувати розчинений CaCO_3 для побудови раковин і скелетних тканин. З глибиною концентрація Ca^{2+} знижується, що сприяє розчиненню CaCO_3 , який становить основу раковин і скелетних тканин відмерлих організмів.

Окрім Ca^{2+} і HCO_3^- морська вода містить катіони Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} і аніони Cl^- , Br^- , I^- , BO_3^{3-} , SO_4^{2-} , що визначають її солоність (S). За величину солоності прийнята вага сухого залишку після упарювання 1 кг морської води і перекладу карбонатів в оксиди, та бромідів і йодидів в хлориди, а органічні речовини спалені при 480°C. Солоність вимірюється в г/кг або в проміле (‰).

Світовий океан містить до 10^{17} тонн мінеральної сировини, включаючи срібло ($5 \cdot 10^{10}$ т), золото ($1,1 \cdot 10^7$ т).

Фітопланктон світового океану продукує майже стільки ж кисню, що і всі зелені рослини суші.

Промислові викиди, потрапляючи у воду, впливають не лише на рН, але і на вміст аніонів і розчинність газів, призводячи інколи до загибелі основних видів флори і фауни в ній.

Найбільш небезпечними забруднювачами є *стронцій*, *кадмій*, *свинець* і особливо *ртуть*. Остання може переходити в диметилртуті, що потрапляє з їжею (рибою) до організму та впливає на центральну нервову систему, викликаючи психічні і інші розлади (хвороба Мінімату).

Якнайкращим вирішенням промислового водопостачання є організація замкнутих водооборотних систем, що повністю виключають скидання у водоймища стічних вод.

8.4. ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ЛІТОСФЕРИ

Товщина *літосфери* коливається в межах 10 – 100 км: 10 – 20 км над океанами, 35 – 50 км над материками, 70 – 80 км над гірськими масивами; маса літосфери складає 0,3 – 0,4 % від маси Землі.

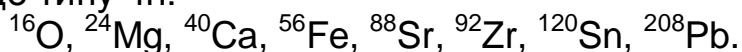
Верхні шари осадового підшару літосфери (до 2 – 3 км) називають літобіосферой. Товщина осадового шару може досягати 20 км, нижче розташований гранітний (до 40 км) і базальтовий (нижче 40 км) підшар.

У земній корі переважають вісім елементів:

**окисен, кремній, алюміній, залізо,
кальцій, натрій, калій, магній.**

На долю окисена доводиться майже половина маси земної кори.

Поширеність хімічного елемента із зростанням його порядкового номера помітно убуває. Найбільш поширеними є елементи з порядковими номерами до 28. Найпоширеніші ізотопи відносяться до типу $4n$:



Вони складають 86,3 % маси земної кори. Ізотопи $4n + 3$ складають біля 12,7%, а $4n + 1$ і $4n + 2$ менше 1 %.

Всі елементи земної кори згідно геохімічної класифікації діляться на п'ять груп: літофільні, халькофільні, сидерофільні, атмофільні і біофільні (табл. 8.2).

Таблиця 8.2.

ГЕОХІМІЧНА КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

Літофільні	Халькофільні	Сидерофільні	Атмофільні	Біофільні
<i>Li, Be, B, O, F, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Sc, Mn, V, Ge, Br, Rb, Sr, Y, Mo, I, Cs, Ba, La, Ln, Ac, Th, U.</i>	<i>S, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi.</i>	<i>C, P, Fe, Co, Ni, Ge, Mo, Ru, Rh, Pb, Sn, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au.</i>	<i>H, C, N, O, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.</i>	<i>H, C, N, O, P, S, Na, Mg, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Cl, Br, I, F, Si.</i>

Літофільні елементи входять до складу силікатних, алюмосилікатних гірських порід, утворюють сульфатні, карбонатні, фосфатні, боратні і галогенідні мінерали.

Халькофільні елементи утворюють багаточисельну групу сульфідних і теллуридних мінералів. Вони можуть зустрічатися в самородному стані.

Сидерофільні елементи складають велику частку поліметалічних руд, що утворюються багатьма *d-* і *f-елементами*. Вони тісно перемежаються з елементами, виявляючи підвищену спорідненість до сірки, миш'яку, а також фосфору, вуглецю і азоту.

Атмофільні елементи складають основу земної атмосфери. За винятком гідрогена і карбона в атмосфері вони знаходяться у вигляді простих сполук.

Біофільні елементи – це так звані елементи життя. Вони діляться на макробіогенні (H, C, N, O, Cl, Br, S, P, Na, K, Mg, Ca) і мікробіогенні (V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, B, Si, Mo, F).

8.4.1. ТЕХНОГЕННА ДІЯ НА ЛІТОСФЕРУ

Антропогенна діяльність призводить до помітної дії на деякі ділянки літосфери, включаючи гірські вершини. Це приводить до ерозії і засмічення ґрунтів, перерозподілу мінеральної сировини при гірничопромисловій діяльності. Особливо небезпечною є здобич, виробництво і переробка радіоактивних матеріалів. Під впливом сільськогосподарської і промислової діяльності ерозія ґрунту відбувається в *100 – 1000 разів* швидше, ніж в природних умовах.

Природоперетворююча діяльність спричиняє екологічно небезпечний перерозподіл речовини Землі – витягання з надр і переробка величезної кількості мінеральної сировини і карбоногідрогенового (твердого, рідкого і газоподібного) палива.

Так, при видобутку кам'яного вугілля витягується на поверхню величезна кількість порожньої породи, що складається в терикони. Більшість териконів, що містять і кам'яновугільні включення, тліючі. На одну тонну калійного і фосфатного добрива припадає відповідно 4 і 4,25 т відходів.

Промислові і побутові відходи є глобальною проблемою сучасного стану взаємин людина-природа.

Техногенна цивілізація знаходиться біля небезпечної межі, перехід через яку загрожує самому існуванню на Землі людини як частці природи. Тому перед людством стоїть завдання оптимізації техногенного перетворення природних систем. І на початковому етапі створення природозберігаючих технологій, зокрема маловідходних виробництв, в яких відходи одного виробництва служать сировиною для іншого. Основними принципами таких технологій мають бути комплексна переробка сировини і енергозбереження, замкнуті водо- і газооборотні системи,

раціональна кооперація, мінімізація відходів і виключення неконтрольованих викидів.

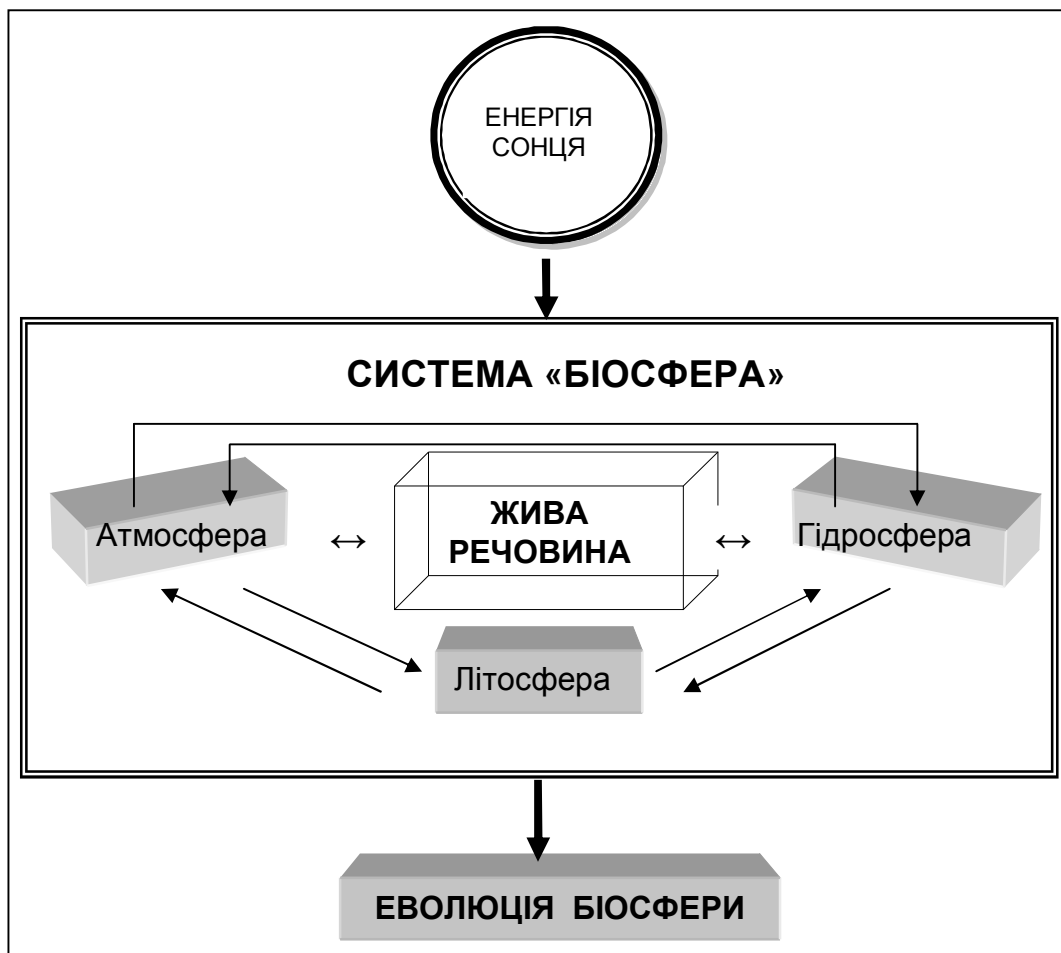
Все це вимагає певних витрат і поки доступно тільки промислово розвиненим країнам.

8.5. БІОСФЕРНІ ПРОЦЕСИ І ЕКОЛОГІЯ

Біосфера представляє оболонку Землі, що включає як область поширення живої речовини, так і саму живу речовину.

Вернадський показав, що провідним чинником, який перетворює лице Землі, є життя. У сучасному розумінні біосфера Землі є відкритою системою зі своїми «входом» і «виходом».

Блок-схема біосферної системи представлена на мал. 8.1.



Мал. 8.1. Блок-схема біосферної системи

Організація будь-якої системи залежить від числа її компонентів і їх ієрархії. Кожна система має декілька рівнів

організації. Біосфера є найбільш складною і високоорганізованою системою.

Сучасний стан будь-якої природної системи розглядається як певна стадія розвитку в процесі її еволюції.

У сучасному розумінні біосфера Землі – глобальна відкрита саморегульована система, що працює на сонячній енергії.

Продукти життєдіяльності в решті решт мають вихід в геологію, тобто тільки на якийсь час виводяться з біосферного кругообігу. Саморегулювання біосфери Землі забезпечується живими організмами.

Біосферу можна також розглядувати як кібернетичну систему, яка тільки тоді володіє стійкістю для блокування зовнішніх і внутрішніх обурень, коли вона має достатню внутрішню різноманітність.

Речовинна і енергетична взаємодія всіх часток біосфери між собою і з навколишнім середовищем складає основу екології.

Найбільш значущою частиною екології є техно-, по суті, антропогенна екологія.

Під екологізацією виробництва слід розуміти уподібнення виробничих (технологічних) процесів, тобто ресурсних циклів, природним замкнутим кругообігам речовини в біосфері.

Основа екологізації складають розробка і впровадження маловідходних, енерго- і ресурсозберігаючих технологій.

Власне безвідходна технологія в принципі неможлива через закон збереження речовини.

Зрозуміло, в природних біогеохімічних циклах частка речовини також постійно виключається з кругообігу, проте між цими кругообігами і ресурсними циклами є принципова різниця:

*у природі речовина, що виходить з кругообігу,
не забруднює середовище і уходить
не у відходи, а в запас.*

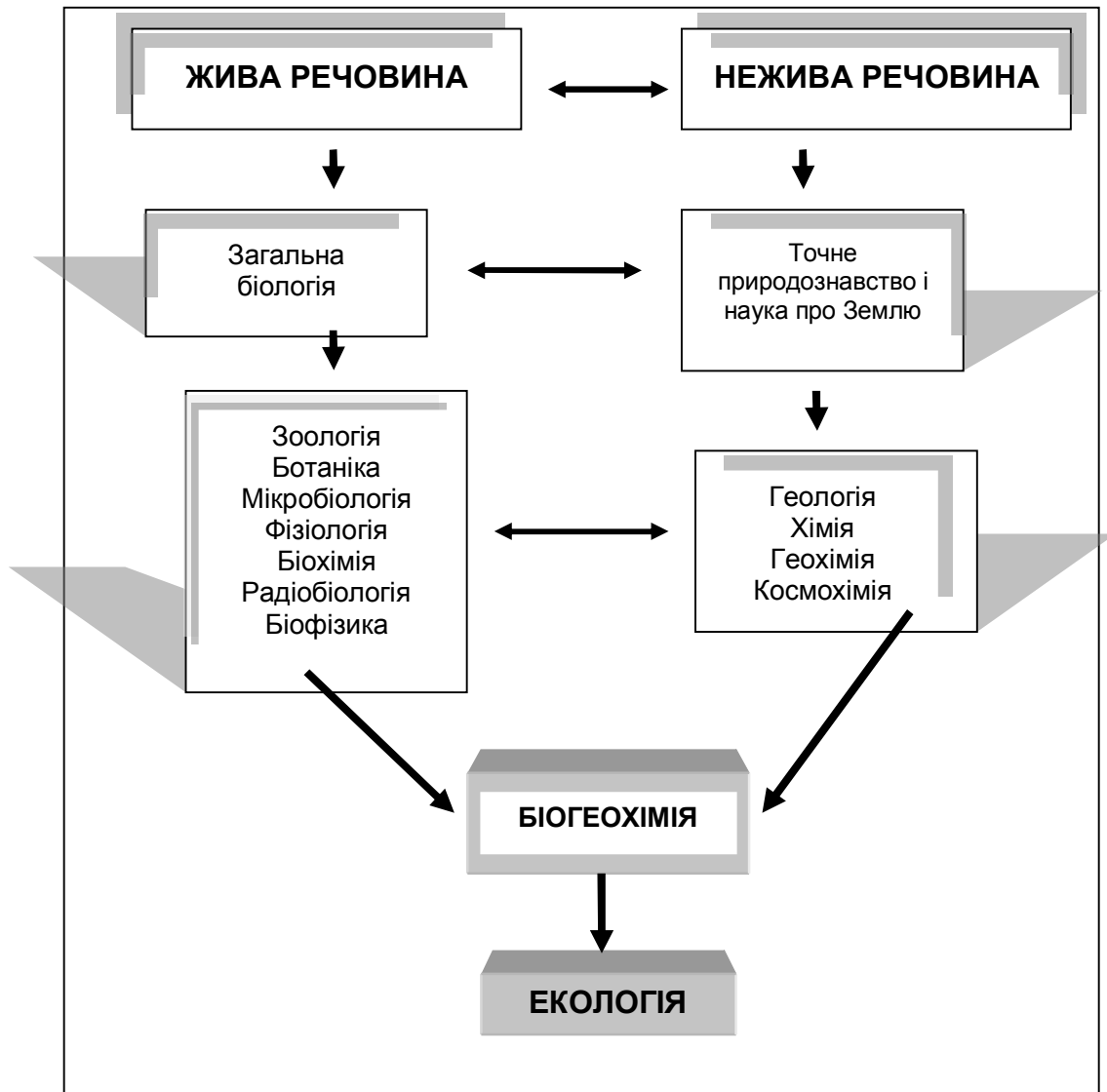
Д.И. Менделєєву належить чудове висловлювання:

в производстве нет отходов, а есть неиспользованное сырье – т.е., отходы можно и нужно использовать.

Це не проста задача. Вона ґрунтується на новітніх досягненнях науки і техніки і дозволяє вирішити відразу дві проблеми:

- по-перше, скоротити видобуток і залучення до виробництва нових ресурсів,
- по-друге, з максимальною вигодою запобігти забрудненню навколишнього середовища.

Місце екології в сучасному природознавстві схематично показано на мал. 8.2.



Мал. 8.2. Місце екології в природознавстві

У основу стратегії розвитку біосфери покладені наступні принципи:

1. технічний прогрес не лише бажаний, але і життєво необхідний;
2. народонаселення і ресурси не можуть зростати безмежно;
3. оптимальна ємність середовища невідома;
4. створення соціально-економічного механізму гомеостазу в системі «людина-природа»;
5. дотримання законів оптимальності.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТА

1. Що обумовлює біогеохімічний цикл (БГХЦ) міграції хімічних елементів на Землі?
2. Яка діяльність людини призводить до негативного впливу на БГХЦ?
3. На скільки простягається земна атмосфера і на якій відстані від земної поверхні зосереджено до 90% всієї маси атмосфери?
4. Яка роль атмосферного CO₂?
5. Яка роль озонового шару?
6. Перелічить хімічні сполуки, які активно руйнують озоновий шар.
7. Що таке "фотохімічний смог"?
8. Що обумовлює постійність вмісту CO₂ в атмосфері?
9. Які реакції приводять до появи тимчасової (що усувається) жорсткості води?
10. Перелічить основні джерела забруднення літосфери.
11. В чому полягає сучасне розуміння біосфери Землі?
12. Що слід розуміти під екологізацією виробництва?

ПЕРЕЛІК ОСНОВНОЇ НАВЧАЛЬНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Глинка Н.Л. Общая химия: Учеб. пос. для вузов. – Л.: Химия, 1984. – 704с.
2. Пасынский А.Г. Коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1992. – 231с.
3. Романова Н.В. Загальна хімія. – К.: Перун. 1998. – 480 с.
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии, Л.: Химия, 1988.
5. Ахметов Б.В. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии. – Л.: Химия, 1989. – 240с.
6. Руководство к лабораторным работам по общей химии. Под ред. А.Ф.Богоявлинского, М.: Высшая школа, 1972.

ПЕРЕЛІК ДОДАТКОВОЇ НАВЧАЛЬНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Фримантл М. Химия в действии (в двух частях), М.: Мир, 1991.
2. Пономарева К.С. Сборник задачи по физической химии, М.: ГНТИЛ, 1995.
3. Мітрясова О.П. Хімічні основи екології. – К.: Перун, 1999. – 192 с.

Навчальне видання

Костік Володимир Вікторович

ХІМІЯ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ

Конспект лекцій

Частина II

Підп. до друку 30.07.10 р. Формат 60x84/16
Папір офсетний. Ум. друк. арк. 6,51
Наклад 350 прим. Замовлення 631
Видавництво та друкарня "ТЕС"
(Свідоцтво ДК № 771) Одеса, Канатна 81/2
Тел.: (0482)42-90-98, (0482)42-89-72

Надруковано з готового оригінал-макета

Одеський державний екологічний університет
65016, Одеса, вул. Львівська, 15