

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки
Факультет хімії, екології та фармації
Кафедра хімії та технологій

**Олег Марчук
Олександр Янчук**

Фізична та колоїдна хімія

**Методичні рекомендації до лабораторного практикуму
для студентів спеціальності
226 Фармація, промислова фармація**

Луцьк – 2020

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Східноєвропейського національного університету
імені Лесі Українки
(протокол № 6 від 19 лютого 2020 року)*

Рецензенти:

Шемет В. Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету;

Супрунович С. В. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної хімії та фармації Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки.

М 30 Марчук О., Янчук О. Фізична та колоїдна хімія. Методичні рекомендації до лабораторного практикуму для студентів спеціальності 226 “Фармація, промислова фармація” / Олег Марчук, Олександр Янчук. – Луцьк: ПП Іванюк В. П., 2020. – 59 с.

Методичні рекомендації містять детальний опис лабораторних робіт з нормативної навчальної дисципліни “Фізична та колоїдна хімія”. До кожної лабораторної роботи подано питання для перевірки теоретичних знань.

Для студентів напряму підготовки магістр (спеціальність 226 – “Фармація, промислова фармація”), викладачів і лаборантів, що проводять лабораторні заняття.

УДК 544

© Марчук О. В., Янчук О. М. 2020

© Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, 2020

ЗМІСТ	ст.
Лабораторна робота № 1. Визначення теплот нейтралізації та розчинення солей	4
Лабораторна робота № 2. Вивчення хімічної рівноваги реакції $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$	10
Лабораторна робота № 3. Визначення молярної маси розчиненої речовини криоскопічним методом	14
Лабораторна робота № 4. Вивчення залежності ЕРС від концентрації електроліту для гальванічного елемента Даніеля – Якобі	17
Лабораторна робота № 5. Визначення константи швидкості лужного гідролізу естеру	23
Лабораторна робота № 6. Дослідження залежності поверхневого натягу рідини від концентрації розчину	27
Лабораторна робота № 7. Визначення поверхневого натягу рідини сталагмометричним методом. Парахор	31
Лабораторна робота № 8. Одержання і властивості золів ..	38
Лабораторна робота № 9. Визначення порогу коагуляції золю ферум (III) гідроксиду	48
Рекомендована література	58

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

Визначення теплот нейтралізації та розчинення солей

Мета роботи: Виміряти теплові ефекти реакцій нейтралізації кислот і основ та теплові ефекти розчинення солей калориметричним методом.

Прилади і реактиви: калориметрична склянка, електронні терези, термометр, мішалка, піпетки Мора на 20 мл, дистильована вода, солі KCl або ZnSO₄, CuSO₄, CuSO₄·5H₂O та 1 М розчини HCl, CH₃COOH, NaOH, NH₄OH.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Для вимірювання теплових ефектів, які супроводжують різні фізико-хімічні процеси, застосовують спеціальні прилади – калориметри або калориметричні склянки.

Дослід 1. Визначення сталої калориметричної склянки

Будь-який калориметр складається з двох основних частин: калориметричної системи та оболонки. Калориметрична система включає калориметричну рідину (розчин солі), калориметричну склянку, мішалку і термометр. На рис. 1.1. показано схему калориметра.

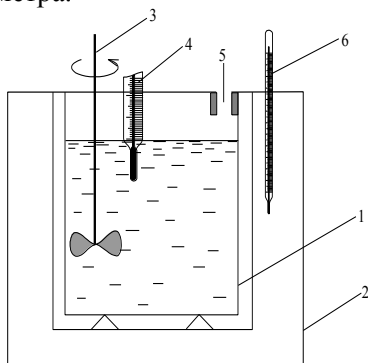


Рис. 1.1. Схема приладу для визначення інтегральної теплоти розчинення солі:

1. – калориметрична ємкість,
2. – оболонка,
3. – мішалка,
4. – термометр,
5. – отвір для солі,
6. – звичайний термометр.

Сталу калориметра визначають за рівнянням:

$$K = Q / \Delta t, \quad (1.1)$$

де Q – тепловий ефект розчинення солі в кДж, який визначається за формулою:

$$Q = n \Delta H_m, \quad (1.2)$$

де n – число моль даної солі, ΔH_m – інтегральна теплота розчинення цієї солі в кДж/моль , Δt – зміна температури у процесі розчинення.

Сталу калориметричної склянки визначають за відомим тепловим ефектом розчинення однієї із солей (KCl або ZnSO_4). Для цього в калориметричну склянку із мішалкою вливають піпеткою 20 мл дистильованої води і протягом приблизно 2 хв визначають початкову температуру в склянці з точністю до 0,1 градуса $t_{\text{поч}}$. На аналітичних терезах попередньо зважують розраховану кількість неорганічної солі з відомою теплотою розчинення.

Приклад розрахунку наважки солі для визначення сталої калориметричної склянки

З довідника беремо значення ΔH_m , для розчинення 1 моль KCl в 1 л води $\Delta H_m = 17,28 \text{ кДж/моль}$ або 1 моль ZnSO_4 в 1 л води $\Delta H_m = -77,91 \text{ кДж/моль}$ (вибирається одна з солей за вказівкою викладача). Оскільки в калориметричній склянці міститься 0,02 л води, то необхідно брати:

$$n = 1 \cdot 0,02 = 0,02 \text{ моль}$$

Наважка KCl вираховується за формулою:

$$m = n M = 0,02 \text{ моль} \cdot 74,55 \text{ г/моль} = 1,491 \text{ г} \approx 1,49 \text{ г},$$

A ZnSO_4 визначається за формулою:

$$m = n M = 0,02 \text{ моль} \cdot 161,43 \text{ г/моль} = 3,2286 \text{ г} \approx 3,23 \text{ г}$$

Якщо використовується сіль, яка може утворювати кристалогідрат (як є у нашому випадку, цинк сульфат), то її необхідно попередньо прожарити в сушильній шафі.

Зважену з точністю до 0,01 г сіль висипають в калориметричну склянку з дистильованою водою. При безперервному перемішуванні солі вимірюють мінімальну чи максимальну температуру отриманого розчину $t_{\text{кін}}$. Якщо використовувати калій хлорид, то температура розчину буде меншою від початкової, а у випадку цинк сульфату — більшою від початкової. Сталу калориметра визначають за формулою (1.1). Зміну температури у процесі розчинення солі (змішування розчинів, розбавлення) шукають за різницею показів термометра

$$\Delta t = t_{\text{кін}} - t_{\text{поч}}. \quad (1.3)$$

У випадку калій хлориду кількість поглинутого тепла буде дорівнювати $0,02 \cdot 17,28 \text{ кДж}$, тобто $345,6 \text{ Дж}$ ($Q = 345,6 \text{ Дж}$), для

безводного цинк сульфату кількість виділеного тепла буде дорівнювати $0,02 \cdot 77,9 \text{ кДж}$, тобто 1558 Дж ($Q = -1558 \text{ Дж}$).

Якщо визначати сталу калориметра за калій хлоридом, то вона буде становити:

$$K = 345,6 / \Delta t \text{ Дж/град}, \quad (1.4)$$

а якщо за цинк сульфатом, то:

$$K = -1558 / \Delta t \text{ Дж/град}. \quad (1.5)$$

Результати зважування солі, вимірювання температури води і температури розчину після розчинення та розрахунки записати в табл. 1.1.

Таблиця 1.1.

Результати визначення сталої калориметра

Сіль	Маса, г	Температура, °C			Q, Дж	K, Дж/град
		$t_{\text{кін}}$	$t_{\text{поч}}$	Δt		
KCl						
ZnSO ₄						

Визначивши сталу калориметра, теплові ефекти у всіх наступних дослідах обчислюють за формулою:

$$Q = K \cdot \Delta t \text{ (Дж)}. \quad (1.6)$$

Відповідні мольні теплові ефекти розрахують за формулою:

$$\Delta H_m = Q / n \text{ (Дж/моль)}. \quad (1.7)$$

Дослід 2. Визначення теплоти нейтралізації сильної основи сильною кислотою

Тепловий ефект нейтралізації обчислюють за формулами:

$$Q_{\text{нейтр}} = Q_{\text{зм}} - Q_{\text{розб.к-ти}} - Q_{\text{розб.основи}}, \quad (1.8)$$

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H_{\text{зм}} - \Delta H_{\text{розб.к-ти}} - \Delta H_{\text{розб.основи}}, \quad (1.9)$$

де $Q_{\text{зм}}$ – тепловий ефект змішування 1 М розчинів кислоти і основи об'ємом 20 мл кожен; $\Delta H_{\text{зм}}$ – молярний тепловий ефект змішування розчинів кислоти і основи; $Q_{\text{розб.к-ти}}$ – тепловий ефект розбавлення 20 мл 1 М розчину кислоти в 20 мл води; $\Delta H_{\text{розб.к-ти}}$ – молярний тепловий ефект розбавлення розчину кислоти водою; $Q_{\text{розб.основи}}$ – тепловий ефект розбавлення 20 мл 1 М розчину основи в 20 мл води; $\Delta H_{\text{розб.основи}}$ – молярний тепловий ефект розбавлення розчину основи водою.

Влити в калориметр з допомогою піпетки Мора 20 мл 1 М розчину лугу і визначити температуру з точністю до 0,1 °С ($t_{\text{поч1}}$). Потім у цей же калориметр влити 20 мл 1 М розчину кислоти (попередньо вимірявши початкову температуру $t_{\text{поч2}}$) при працюючій мішалці та зафіксувати максимальну температуру $t_{\text{кін}}$.

Початкова температура $t_{\text{поч}}$ – це середня температура вихідних розчинів кислоти і лугу:

$$t_{\text{поч}} = (t_{\text{поч1}} + t_{\text{поч2}})/2, \quad (1.10)$$

кінцева – найвища температура після зливання цих розчинів $t_{\text{кін}}$. Зміну температури визначають за формулою (1.3).

Після цього потрібно визначити теплоти розбавлення кислоти і основи. Для цього до 20 мл води в калориметричну склянку з визначеною початковою температурою $t_{\text{поч1}}$ додають 20 мл розчину кислоти з попередньо визначеною початковою температурою $t_{\text{поч2}}$ (визначення $Q_{\text{розб.к-ти}}$) або розчину основи (визначення $Q_{\text{розб.основи}}$) та визначають максимальну температуру $t_{\text{кін}}$, а потім зміну температури Δt як різницю між кінцевою та середньою початковою температурами. Результати експерименту записати в табл. 1.2.

Таблиця 1.2.

**Результати визначення теплоти нейтралізації
сильної основи сильною кислотою**

Процес	Температура, °С					Q Дж	ΔH кДж/моль
	$t_{\text{кін}}$	$t_{\text{поч1}}$	$t_{\text{поч2}}$	$t_{\text{поч}}$	Δt		
Змішування							
Розбавлення кислоти							
Розбавлення основи							
Нейтралізація							

За формулою (1.6) обчислити кількість теплоти, що виділилася при реакції змішування, розбавлення кислоти і розбавлення основи відповідно.

Обчислити мольні теплоти змішування та розбавлення, підставивши в формулу (1.7) кількість моль кислоти або основи, що міститься в 20 мл його 1 М розчину (0,020 моль).

Мольну теплоту нейтралізації обчислити за формулою (1.9). Порівняти теоретичне ($-55,81 \text{ кДж/моль}$) і експериментальне значення теплот нейтралізації. Визначити відносну похибку досліду.

Дослід 3. Визначення теплоти нейтралізації слабкої основи слабкою кислотою.

Приготувати по 20 мл 1 М розчину NH_4OH і CH_3COOH . Всі інші операції провести так, як це описано в досліді 2. Обчислити теплоту нейтралізації слабкої основи слабкою кислотою за формулою (1.8) та мольну теплоту нейтралізації за формулою (1.9) і порівняти із табличним значенням мольної теплоти нейтралізації амоній гідроксиду ацетатною кислотою ($-11,0 \text{ кДж/моль}$). Результати експерименту записати в табл. 1.3.

Таблиця 1.3.

Результати визначення теплоти нейтралізації слабкої основи слабкою кислотою

Процес	Температура, °C					Q Дж	ΔH кДж/моль
	$t_{\text{кін}}$	$t_{\text{поч1}}$	$t_{\text{поч2}}$	$t_{\text{поч}}$	Δt		
Змішування							
Розбавлення кислоти							
Розбавлення основи							
Нейтралізація							

Дослід 4. Визначення теплоти гідратоутворення купрум сульфату.

Спочатку зважити приблизно 3 г купрум сульфату з точністю до 0,01 г. Влити в калориметр 20 мл дистильованої води і визначити температуру води з точністю до 0,1 °C ($t_{\text{поч}}$). Швидко і акуратно висипати сіль у калориметр при працюючій мішалці. Відмітити максимальну температуру ($t_{\text{кін}}$). Розрахувати зміну температури Δt та обчислити кількість теплоти, яка виділиться після розчинення Q за формулою (1.6).

Такий же дослід проводять для кристалогідрату, але оскільки розчинення кристалогідрату є ендотермічним процесом, то

кінцевою температурою має бути мінімальна температура. Маса кристалогідрату також повинна бути приблизно 3 г, зважена з точністю до 0,01 г.

Результати експерименту записати в табл. 1.4.

Таблиця 1.4.

**Результати визначення теплоти
гідратуутворення купрум сульфату**

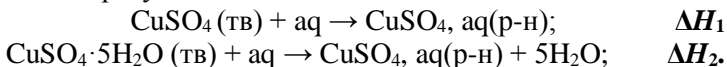
Процес	$m_{\text{соли}}$, г	Температура, °С			Q , Дж	$M_{\text{соли}}$, г/моль	ΔH , кДж/моль
		$t_{\text{кін}}$	$t_{\text{поч}}$	Δt			
Розчинення CuSO ₄						159,61	
Розчинення CuSO ₄ ·5H ₂ O						249,69	
Гідратуутворення							

Виходячи з кількості виділеної чи поглинутої теплоти, що обчислюється за формулою (1.6), від розчинення солі масою $m_{\text{соли}}$, розрахувати теплоту розчинення 1 моль відповідної солі:

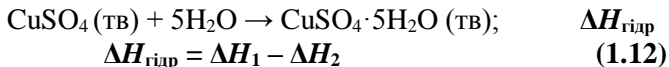
$$\Delta H_m = Q M_{\text{соли}} / m_{\text{соли}} \text{ (Дж/моль)}, \quad (1.11)$$

де $M_{\text{соли}}$ – молярна маса солі, $m_{\text{соли}}$ – маса солі.

Термохімічні рівняння розчинення безводної солі та кристалогідрату мають такий вигляд:



За різницею мольних теплот розчинення безводної солі ΔH_1 та кристалогідрату ΔH_2 обчислити теплоту гідратуутворення 1 моль CuSO₄·5H₂O $\Delta H_{\text{гідр}}$ з безводної солі CuSO₄ і 5 моль води H₂O за реакцією



Порівняти одержане значення теплоти гідратуутворення з табличним, котре дорівнює – 79,0 кДж/моль, та визначити відносну похибку досліду.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Основні поняття термодинаміки. Системи. Параметри. Функції

- стану та функції переходу. Процеси.
- Сформулюйте два основних постулати термодинаміки.
 - Рівняння стану термодинамічної системи. Термічне та калоричне рівняння стану. Рівняння стану ідеального газу.
 - Наведіть декілька формулювань першого начала термодинаміки і напишіть його математичний вираз. Робота, теплота, теплоємність.
 - Що таке внутрішня енергія системи і з чого вона складається? Чому внутрішня енергія ідеального газу є лише сумою кінетичної енергії його молекул?
 - Що таке ентальпія і який її зв'язок з внутрішньою енергією? Чому для конденсованих систем різниця між ентальпією і внутрішньою енергією мала, а для газів – значна?
 - Розрахунок роботи розширення ідеального газу.
 - Сформулюйте закон Гесса і наслідки, що випливають з нього.
 - Як тепловий ефект реакції залежить від температури? Запишіть формулу Кірхгофа в диференціальній та інтегральній формі.
 - Наведіть декілька формулювань другого закону термодинаміки і напишіть його математичний вираз.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Вивчення хімічної рівноваги реакції $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Мета роботи: Визначити константу рівноваги реакції $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ та ступінь перетворення вихідних речовин.

Прилади і реактиви: колби на 100–250 мл; піпетки Мора на 50, 10 та 5 мл; розчин 0,03 М ферум (III) хлориду FeCl_3 ; розчин 0,03 М калій іодиду KI ; розчин натрій тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; розчин крохмалю; бюретка на 25 мл.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

За кімнатної температури взяти дві сухі пронумеровані колби на 250 мл з гумовими корками. Налити в них такі кількості 0,03 М розчинів: у першу по 50 мл ферум (III) хлориду та калій іодиду – це буде реакційна суміш 1; у другу колбу 45 мл калій іодиду (спочатку 50 мл, потім відібрати 5 мл), та 55 мл ферум хлориду (спочатку 50 мл, а потім 5 мл) – реакційна суміш 2. Зразу ж після

приготування реакційних сумішей колби щільно закрити корками та відмітити момент зливання за годинником і записати в табл. 2.1. Після цього промити бюретку розчином натрій тіосульфату та приготувати її для титрування.

Оскільки хімічна рівновага за кімнатної температури настає не раніше, ніж за годину від початку реакції, то потрібно приступити до здачі допуску до лабораторної роботи.

Далі приготувати дві колби для титрування і в кожену налити 35–50 мл дистильованої води. Приблизно через 60 хв від моменту змішування з кожної реакційної суміші відібрати піпеткою 10 мл розчину і злити у колби для титрування. За момент відбору проби вважати зливання рідини з піпетки у колбу для титрування. Час відмічати з точністю до 1 хв. Зразу після зливання йод, що виділився, титрувати розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до світло-жовтого забарвлення. Потім додати декілька крапель розчину крохмалю і титрувати розчином натрій тіосульфату до зникнення синього забарвлення розчину. Об'єм натрій тіосульфату, що пішов на титрування, записати в табл. 2.1. Колби після титрування промити дистильованою водою і підготувати до наступних відборів проб. Піпетку перед кожним відбором проби промити досліджуваним розчином.

Таблиця 2.1.

Результати експерименту

№ проби	Реакційна суміш 1			Реакційна суміш 2		
	Час за годинником, год та хв	Час від початку реакції, хв	Об'єм титранта V_1 , мл	Час за годинником, год та хв	Час від початку реакції, хв	Об'єм титранта V_2 , мл
		0			0	
1						
2						
3						
4						
5						
6						

Через 10 хв після відбору першої проби з кожної колби піпеткою знову взяти 10 мл розчину і титрувати розчином натрій тіосульфату. Третю пробу відбирати через 10 хв після відбору другої проби. Четверту пробу відібрати через 10 хв після відбору третьої. Після кожного титрування в табл. 2.1 потрібно записати витрачений об'єм натрій тіосульфату. Відбір проб продовжити, якщо на титрування третьої та четвертої проб йде різний об'єм натрій тіосульфату (різниця понад 0,1 мл).

Однаковий об'єм тіосульфату, витрачений на титрування йоду у двох останніх пробах, вказує на досягнення рівноваги. Після встановлення рівноваги за об'ємом натрій тіосульфату в останній пробі можна обчислювати потрібні для визначення константи рівноваги рівноважні концентрації продуктів та вихідних речовин.

Розрахунок рівноважних концентрацій

1. Концентрація йоду C_{I_2} у момент настання рівноваги визначається за формулою:

$$C_{I_2} = C_{Na_2S_2O_3} V_1 / (2V_2) = C_{Na_2S_2O_3} V_1 / 20, \quad (2.1)$$

де $C_{Na_2S_2O_3}$ – концентрація натрій тіосульфату, моль/л; V_1 – об'єм розчину натрій тіосульфату, використаного на титрування йоду у момент настання рівноваги, мл; V_2 – об'єм взятої проби, 10 мл.

2. Рівноважна концентрація іонів Fe^{2+} дорівнює подвоєній концентрації йоду, оскільки за рівнянням реакції утворюється одна молекула йоду і два іони феруму.

3. Рівноважна концентрація іонів Fe^{3+} при рівновазі дорівнює різниці початкової концентрації іонів Fe^{3+} і рівноважної концентрації іонів Fe^{2+} , оскільки приріст концентрації Fe^{2+} , дорівнює зменшенню концентрації іонів Fe^{3+} :

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - C_{Fe^{2+}} \text{ або } C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - 2C_{I_2} \quad (2.2)$$

Початкову концентрацію $FeCl_3$ обчислюють з концентрації вихідного розчину $C_{0,FeCl_3}$ і ступеня розведення його при змішуванні розчинів:

$$C_{FeCl_3} = C_{0,FeCl_3} \cdot a / (a+b), \quad (2.3)$$

де $C_{0,FeCl_3}$ – концентрація вихідного розчину $FeCl_3$, 0,03 моль/л; a і b – відповідно об'єми розчинів $FeCl_3$ і KI , які змішуються, мл.

4. Рівноважну концентрацію іонів I^- розраховують за рівняннями:

$$C_{I^-} = C_{KI} - 2C_{I_2} \quad (2.4)$$

$$C_{\text{KI}} = C_{0,\text{KI}} \cdot b / (a+b), \quad (2.5)$$

де $C_{0,\text{KI}}$ – концентрація вихідного розчину, 0,03 моль/л.

Розраховані початкові та рівноважні концентрації занести в табл. 2.2.

Таблиця 2.2.

Результати розрахунків

Реакційна суміш	C_{I_2} , моль/л	$C_{\text{Fe}^{2+}}$, моль/л	a , мл	b , мл	C_{FeCl_3} , моль/л	$C_{\text{Fe}^{3+}}$, моль/л	C_{KI} , моль/л	C_{I^-} , моль/л
1			50	50				
2			55	45				

Після виконання експерименту потрібно:

1. Розрахувати константу рівноваги K_C окремо для кожної реакційної суміші за формулою:

$$K_C = C_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{I}_2} / (C_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot C_{\text{I}^-}^2), \quad (2.6)$$

порівняти та обчислити середнє значення константи рівноваги, абсолютну та відносну похибки експерименту.

2. Визначити ступінь перетворення α кожної з вихідних речовин до моменту настання хімічної рівноваги в обох реакційних сумішах за формулами (2.7) і (2.8):

$$\alpha_{\text{FeCl}_3} = C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot 100 / C_{\text{FeCl}_3}, \quad (2.7)$$

$$\alpha_{\text{KI}} = C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot 100 / C_{\text{KI}}. \quad (2.8)$$

Константу рівноваги та ступені перетворення вихідних речовин занести в табл. 2.3.

Таблиця 2.3.

Реакційна суміш	K_C	α_{FeCl_3} , %	α_{KI} , %
1			
2			

Середнє значення константи рівноваги

$$K_C = \underline{\quad} \pm \underline{\quad}.$$

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Ознаки хімічної рівноваги.
2. Хімічна змінна. Число пробігів реакції.
3. Закон діючих мас. Термодинамічне виведення.

4. Запишіть різні вирази констант рівноваги оборотної хімічної реакції, котра протікає з участю ідеальних газів.
5. Як залежить K_p від температури? Запишіть і охарактеризуйте рівняння ізобари хімічної реакції.
6. Як залежить K_c від температури? Запишіть і охарактеризуйте рівняння ізохори хімічної реакції.
7. Які існують наближені методи розрахунку константи рівноваги?
8. В чому полягає розрахунок константи рівноваги за методом Тьомкіна-Шварцмана?
9. Запишіть різні вирази констант рівноваги оборотної хімічної реакції, котра протікає з участю реальних газів.
10. Які особливості виразу константи рівноваги для гетерогенних хімічних реакцій? Наведіть приклади.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Визначення молярної маси розчиненої речовини кріоскопічним методом

Мета роботи: Ознайомитись із кріоскопічним методом визначення молекулярної маси розчиненої речовини.

Прилади і реактиви: прилад для кріоскопічних вимірювань (термометр із ціною поділок 0,1 градуса, звичайний термометр, мішалка, мікрохолодильник), розчини трьох невідомих речовин (розчини 1 та 2), дистильована вода, охолоджуюча суміш (сніг або лід та кухонна сіль).

На відміну від чистого розчинника, розчин при охолодженні не замерзає всуціль за постійної температури. За певної температури з розчину починають виділятися кристали розчинника і в процесі охолодження їх кількість збільшується.

Температура, за якої з рідкого розчину з заданою концентрацією розчиненої речовини починають з'являтися кристали твердої фази при умові рівноваги, називають температурою кристалізації розчину. Якщо розчинена речовина і розчинник не утворюють твердого розчину, то температура кристалізації розчину нижча від температури кристалізації розчинника. Зниження температури кристалізації пропорційне концентрації розчиненої речовини. Для визначення зниження температури замерзання

справедливе співвідношення:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K C_m, \quad (3.1)$$

де $\Delta t_{\text{зам}}$ – зниження температури кристалізації розчину порівняно з чистим розчинником, K – криоскопічна константа розчинника або моляльне зниження температури кристалізації. Для води криоскопічна стала K дорівнює $1,86 \text{ кг} \cdot \text{K} / \text{моль}$.

Для визначення K експериментально вимірюють зниження температури замерзання для розбавлених розчинів, а потім перераховують ці дані на 1 моль, тобто K не є дійсним зниженням точки замерзання моляльного розчину, для якого закони розбавлених розчинів вже не застосовуються. Криоскопічна стала – величина умовна, екстраполяційна, розрахована для моляльного розчину за даними для розбавлених розчинів.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

У чисту суху пробірку 2 (рис. 3.1) наливають розчинник у такій кількості, щоб нижній, основний резервуар термометра (1) був покритий рідиною. Нижній його кінець повинен бути на відстані 1 – 1,5 см від дна пробірки. У правильно зібраному приладі термометр і пробірка повинні бути закріплені, а мішалка (5) повинна вільно рухатися вгору та вниз біля ртутного резервуара.

Неперервно перемішуючи розчинник, спостерігають за показами термометра. Внаслідок охолодження температура рідини падає нижче від точки замерзання, а початок кристалізації супроводжується виділенням теплоти і температура підвищується; підвищення її припиняється в момент замерзання, і протягом довшого часу температура залишається постійною. Максимальне значення температури після її підвищення вважають температурою замерзання.

Дослід повторюють два рази. Після кожного визначення пробірку (2) виймають з приладу разом з термометром і утворені кристали розплавляють (нагріванням рукою або теплою водою). Із результатів двох вимірювань, які повинні відрізнитися між собою не більше ніж на $0,05 \text{ }^\circ\text{C}$, вираховують середню температуру замерзання розчинника.

Після визначення температури замерзання чистого розчинника беруть суху пробірку, виливають в неї розчин 1 (розчин з масовою часткою 10 % невідомої речовини) і проводять

ті ж операції, що і з чистим розчинником. Аналогічно визначають температуру замерзання розчину цієї ж речовини, але невідомої концентрації (розчин 2). У цій лабораторній роботі необхідно проводити визначення для розчинів трьох невідомих речовин – неелектролітів або електролітів X, Y і Z.

На основі отриманих вимірювань зміни температури замерзання обчислюють за формулою (3.2) молярну масу розчиненої речовини неелектроліту M_2 (розчин 1):

$$M_2 = \frac{1000 \cdot K \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta t_{\text{зам}}} = \frac{1000 \cdot K \cdot \omega_2}{(100 - \omega_2) \cdot \Delta t_{\text{зам}}}, \quad (3.2)$$

(де g_2 і g_1 – маса розчиненої речовини і розчинника відповідно) та концентрацію – масову частку цієї речовини ω_2 (розчин 2) за формулою (3.3).

$$\omega_2 = \frac{1000 \cdot M_2 \cdot \Delta t_{\text{зам}}}{1000 \cdot K + M_2 \cdot \Delta t_{\text{зам}}} \quad (3.3)$$

Результати вимірювань записують у табл. 3.1:

Таблиця 3.1.

Результати експерименту та розрахунків

Дослід- жувана система	$t_{\text{зам}}, \text{ }^\circ\text{C}$			$\Delta t_{\text{зам}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$M_2, \text{ г/моль}$		$\omega_2, \%$	
	Виміряна	Се- ре- дня			Виз- наче- на	Істи- нна	Визна- чена	Істи- нна
Розчинник								
Розчин 1 речовини X							10	10
Розчин 2 речовини X								
Розчин 1 речовини Y							10	10
Розчин 2 речовини Y								
Розчин 1 речовини Z							10	10
Розчин 2								

речовини Z								
------------	--	--	--	--	--	--	--	--

Після заповнення табл. 3.1 дізнатися у викладача істинні молярні маси речовин та масові частки розчинів 2, обчислити відносні похибки визначення та пояснити причини їх появи.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Загальна характеристика розчинів та їх класифікація.
2. Різні способи вираження складу розчину.
3. Специфіка розчинів. Теорії розчинів.
4. Ідеальні розчини. Рівняння Гіббса–Дюгема.
5. Колігативні властивості розчинів.
6. Чим викликане зменшення температури замерзання розчинів та збільшення температури кипіння?
7. Парціальні мольні величини.
8. Який фізичний зміст криоскопічної та ебуліоскопічної констант? Вирази для другого закону Рауля.
9. У чому суть криоскопічного методу визначення відносної молекулярної маси?
10. Що таке осмотичний тиск? Як його вимірюють?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Вивчення залежності ЕРС від концентрації електроліту для гальванічного елемента Даніеля – Якобі

Мета роботи: Дослідити вплив концентрації електролітів на електрорушійну силу елемента Даніеля-Якобі та на електродні потенціали мідного та цинкового електродів. Для цього скласти сам елемент Даніеля-Якобі та гальванічні елементи, складені з насиченого хлорсрібного електрода та мідного або цинкового електрода.

Прилади та реактиви: Один з приладів, що вимірює ЕРС: вольтметр В7-21 або В7-35, йономер И-160 або И-500; мідний, цинковий та хлорсрібний електроди; склянки з розчинами купрум та цинк сульфату різних концентрацій (1,0; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05 М); насичений розчин калій хлориду, скляна П-подібна трубка та ватні тампони для приготування сольового містка; стаканчики на 50 мл (10 шт.).

Вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) можна здійснювати високоомними вольтметрами (В7-21 або В7-35), йонірами (И-160 або И-500).

Порядок вимірювання ЕРС досліджуваного елемента

1. Скласти елемент Даніеля-Якобі або елемент для визначення потенціалу окремого електрода. Для того щоб скласти елемент Даніеля-Якобі:

а) спочатку потрібно попередньо приготувати сольовий місток: скляну П-подібну трубку заповнити насиченим розчином калій хлориду, а кінці трубки закрити попередньо змоченими у цьому ж розчині ватними тампонами.

Увага: слід добитися того, щоб сольовий (електролітний) місток не містив бульбашок повітря;

б) далі скласти електроди. Мідну пластинку і цинковий брусок потрібно зачистити шліфувальним папером. У стаканчики місткістю 50 мл відібрати по 20-30 мл розчинів купрум сульфату та цинк сульфату. У стаканчик з розчином купрум сульфату занурити попередньо зачищену мідну пластину – це буде мідний електрод, а в стаканчик з розчином цинк сульфату занурити цинковий брусок – це буде цинковий електрод;

в) сполучити електроди сольовим містком – елемент Якобі-Даніеля складений. Повністю підготовлений прилад для вимірювання ЕРС елемента Даніеля-Якобі зображено на рис. 4.1.

При зміні концентрації розчину електроліту слід вийняти пластину (чи брусок) з попереднього розчину, висушити метал фільтрувальним папером, зачистити шліфувальним папером і занурити в стаканчик з іншим розчином. Сольовий місток слід вийняти з попередніх стаканчиків і занурити в наступний елемент Даніеля-Якобі.



Рис. 4.1. Зовнішній вигляд зібраної схеми для вимірювання ЕРС елемента Данієля-Якобі вольтметром В7-35.

Для того щоб скласти вимірювальну схему для визначення електродних потенціалів до мідного (чи цинкового) електрода – в стаканчик з розчином купрум (чи цинк) сульфату треба помістити насичений хлорсрібний електрод – елемент готовий.

2. До відповідних клем вимірювального приладу підключити (враховуючи полярність) досліджуваній елемент.

3. Виміряти ЕРС досліджуваного елемента та записати його в табл. 4.1.

4. За рівнянням Нернста (4.1) для електрода першого роду:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} &= \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^{\circ} + (RT \ln a_{\text{Me}^{z+}}) / (zF) = \\ \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^{\circ} + RT \ln (C_{\text{Me}^{z+}} \cdot \gamma_{\text{Me}^{z+}}) / (zF) &= \quad (4.1) \\ \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^{\circ} + (8,616 \cdot 10^{-5} T / z) \ln (C_{\text{Me}^{z+}} \cdot \gamma_{\text{Me}^{z+}}), \end{aligned}$$

(де $\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^{\circ}$ – стандартний потенціал електрода за $a_{\text{Me}^{z+}} = 1$, $a_{\text{Me}^{z+}}$ і $\gamma_{\text{Me}^{z+}}$ – активність та коефіцієнт активності відповідного катіона) обчислити значення потенціалів окремих електродів досліджуваного елемента. Виходячи з отриманих значень електродних потенціалів, визначити полярність і розрахувати електрорушійну силу досліджуваного гальванічного елемента;

Завдання 1. Вимірювання ЕРС елемента Данієля – Якобі

Мета роботи: Обчислення ЕРС елемента при заданих концентраціях солей. Приготування гальванічного елемента і вимірювання його ЕРС. Порівняння отриманих результатів з обчисленими значеннями ЕРС з урахуванням табличних значень коефіцієнтів активності йонів купруму $\gamma_{Cu^{2+}}$ та цинку $\gamma_{Zn^{2+}}$.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Для визначення ЕРС елемента Якобі – Даніеля і спостереження за її зміною залежно від зміни активності іонів у розчинах складають кола, які містять електроліти різних концентрацій (як це показано в табл. 4.1).

Виміряні ЕРС елемента Даніеля – Якобі для різних концентрацій порівняти з розрахованими за формулою (4.2)

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{Cu^{2+}} \cdot \gamma_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}} \cdot \gamma_{Zn^{2+}}}, \quad (4.2)$$

де E° – стандартна ЕРС елемента Даніеля-Якобі, що обчислюється за різницею стандартних потенціалів мідного та цинкового електродів $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ}$; T – абсолютна температура, К; F – стала Фарадея, 96485 Кл/моль-екв; $C_{Cu^{2+}}$ та $C_{Zn^{2+}}$ – молярні концентрації йонів купруму та цинку відповідно; $\gamma_{Cu^{2+}}$ та $\gamma_{Zn^{2+}}$ – коефіцієнти активності катіонів купруму та цинку відповідно. Стандартні потенціали мідного та цинкового електродів за 298 К відповідно дорівнюють 0,337 та – 0,763 В. Тому стандартна ЕРС досліджуваного елемента дорівнюватиме $E^{\circ} = 1,100$ В. З врахуванням стандартної ЕРС формула (4.2) набуде такого вигляду:

$$E = 1,100 + 4,308 \cdot 10^{-5} T \ln [C_{Cu^{2+}} \cdot \gamma_{Cu^{2+}} / (C_{Zn^{2+}} \cdot \gamma_{Zn^{2+}})]. \quad (4.3)$$

Результати вимірювань та обчислень ЕРС досліджуваного елемента записати в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

**Результати дослідження залежності ЕРС від концентрації
Температура дослідіу t = °С, T = К.**

C_{CuSO_4} , моль/л	$\gamma_{Cu^{2+}}$	C_{ZnSO_4} , моль/л	$\gamma_{Zn^{2+}}$	$E_{x,обчисл}$, В	$E_{x,експ}$, В	Відносна похибка, %
1,0	0,043	1,0	0,043			
0,5	0,062	1,0	0,043			

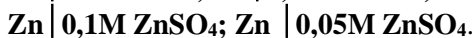
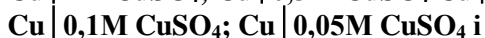
C_{CuSO_4} , моль/л	$\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$	C_{ZnSO_4} , моль/л	$\gamma_{\text{Zn}^{2+}}$	$E_{x,\text{обчисл.}}$ В	$E_{x,\text{експ.}}$ В	Відносна похибка, %
0,2	0,104	1,0	0,043			
0,1	0,154	1,0	0,043			
0,05	0,217	1,0	0,043			
0,05	0,217	0,5	0,063			
0,10	0,154	0,2	0,104			
0,10	0,154	0,1	0,15			
0,10	0,154	0,05	0,202			
1,0	0,043	0,05	0,202			
1,0	0,043	0,1	0,150			
1,0	0,043	0,2	0,104			

Завдання 2. Визначення потенціалів окремих електродів

Мета роботи. Вивчення впливу природи електрода на значення електродного потенціалу. Порівняння значень потенціалів, обчислених на основі експериментальних вимірювань і за табличними значеннями коефіцієнтів активності йонів купруму та цинку (табл. 4.1) на основі рівняння Нернста.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Виготовляють по 5 напівелементів для кожного з електролітів:



Далі складають кола:



і вимірюють їх ЕРС.

У першому колі хлорсрібний електрод відіграє роль негативного, у другому – позитивного електрода. Знаки електродів у досліджуваних елементах визначають дослідним шляхом або ж спочатку обчислюють для конкретного електрода за формулою (4.1), а потім порівнюють з потенціалом хлорсрібного електрода. Результати вимірювань записати у табл. 4.2.

Таблиця 4.2.

**Результати визначення потенціалів мідного та
цинкового електродів**

Схема кола	$C_{\text{електроліту}},$ <i>моль/л</i>	E_x, B	$(\varphi_x)_{\text{досл.}}$ <i>B</i>	$(\varphi_x)_{\text{обч}}$ <i>B</i>	Відносна похибка, %
(I)	1,00				
(I)	0,50				
(I)	0,20				
(I)	0,10				
(I)	0,05				
(II)	1,00				
(II)	0,50				
(II)	0,20				
(II)	0,10				
(II)	0,05				

Потенціали окремих електродів розраховують за такими формулами:

$$E_x = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}; \quad (4.4)$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = E_x + \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}; \quad (4.5)$$

$$E_x = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}; \quad (4.6)$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} - E_x. \quad (4.7)$$

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}, \text{нас}} = 0,2000 - 6 \cdot 10^{-4} (t - 25) \quad (4.8)$$

Значення дослідних та обчислених електродних потенціалів записують у табл. 7.2 і розраховують відносну похибку.

Зробити висновок щодо різниці між експериментальними та обчисленими величинами ЕРС та окремих електродних потенціалів.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Зобразіть схему гальванічного елемента Данієля – Якобі. Які окисно-відновні процеси відбуваються на катоді та аноді?

2. Яка причина виникнення стрибка потенціалу на межі метал–розчин?
3. Що таке електродний потенціал? Відносно якого електрода його вимірюють?
4. Що таке електрохімічний ряд напруг металів і яке його значення?
5. Запишіть рівняння Нернста для електродного потенціалу електрода першого роду, оборотного відносно катіона.
6. Що таке стандартний електродний потенціал?
7. Чому дорівнює стандартна електрорушійна сила гальванічного елемента?
8. Чому дорівнює максимальна робота, що здійснюється гальванічним елементом?
9. Запишіть вирази для ентальпії та ентропії процесу в гальванічному елементі.
10. Яку величину називають температурним коефіцієнтом ЕРС?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

Визначення константи швидкості лужного гідролізу естеру

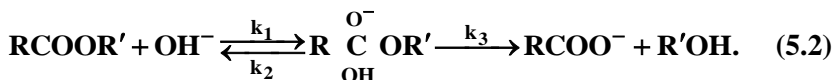
Мета роботи: визначення ефективної константи швидкості лужного гідролізу або омилення етилацетату k_{ef} .

Прилади і реактиви: Бюретка на 25 мл; плоскодонні колби на 250-300 мл (7 шт.); мірна колба на 200 мл; піпетки Мора на 10 мл (2 шт) та градуйована піпетка на 1 мл, гумова груша, дозатор-шприц; секундомір; розчини: 0,04 М хлоридної кислоти, приблизно 0,02М натрій гідроксиду; спиртовий розчин фенолфталеїну; етилацетат; дистильована вода.

Реакція лужного гідролізу відбувається за рівнянням



Механізм реакції для основного каталізу:



Швидкість реакції обчислюється як швидкість стадії утворення продукту і пропорційна концентрації проміжної сполуки:

$$v = k_3 [\text{RCO}^-\text{OHOR}'] \quad (5.3)$$

Концентрацію проміжної сполуки визначаємо за методом

квазістаціонарних концентрацій:

$$k_1 [\text{RCOOR}'] [\text{OH}^-] = (k_2 + k_3) [\text{RCO}^- \text{OHOR}'] \quad (5.4)$$

Звідси

$$[\text{RCO}^- \text{OHOR}'] = k_1 [\text{RCOOR}'] [\text{OH}^-] / (k_2 + k_3) \quad (5.5)$$

Тоді швидкість реакції буде рівною:

$$v = k_1 k_3 [\text{RCOOR}'] [\text{OH}^-] / (k_2 + k_3) \quad (5.6)$$

З іншого боку швидкість реакції можна записати через ефективну константу швидкості $k_{\text{еф}}$:

$$v = k_{\text{еф}} [\text{RCOOR}'] [\text{OH}^-], \quad (5.7)$$

де $k_{\text{еф}} = k_1 k_3 / (k_2 + k_3) \quad (5.8)$

Кінетику реакцій вивчають титруванням проб, які відбираються з реакційного середовища через певні моменти часу.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Робота виконується за кімнатної температури. Мірну колбу на 200 *мл* заповнити приблизно 0,02 М натрій гідроксидом. Вміст мірної колби перенести у суху колбу на 250 *мл*. Колбу щільно закрити пробкою. Реакція лужного гідролізу досить швидка. Для її зупинки проби реакційної суміші виливають в точно відміряну кількість розчину хлоридної кислоти (10 *мл*) і надлишок кислоти відтитрують лугом (зворотнє титрування). Тому перед виконанням експерименту проробляють наступні підготовчі операції:

1. Відміряють в шість колб для титрування бюреткою по 10 *мл* 0,04 М розчину хлоридної кислоти.
2. Заповнюють бюретку для титрування тим же розчином лугу, який налитий в реакційну колбу.

У колбу швидко приливають з градуйованої піпетки на 1 *мл* з точністю до 0,01 *мл* від 0,3 до 0,5 *мл* естеру, колбу щільно закривають пробкою, перемішують розчин і вмикають секундомір – це буде початок реакції. Внесений до реакційної суміші об'єм естеру записати до табл. 5.1.

Пробу відбирають піпеткою на 10 *мл*, вливають в попередньо приготовлену колбу з 10 *мл* 0,04 М розчину хлоридної кислоти і титрують лугом. Результати титрування відносять до часу змішування проби і кислоти (точний час) та записують до табл. 5.1. Відібравши пробу, колбу негайно закрити пробкою. Всього потрібно взяти 6 проб орієнтовно в такі моменти часу від початку

реакції: 5, 10, 15, 25, 35, 50 хв (час відміряти секундоміром з точністю до секунд).

Після відтитрування проби, взятої через 50 хв від початку реакції, буде достатньо часу, щоб визначити точну концентрацію луку. Для цього приготувати три колби для титрування і в кожену з них налити по 10 мл 0,04М НСІ. Відтитрувати усі три проби розчином луку у присутності фенолфталеїну і записати середнє значення об'єму титранта.

Точну концентрацію розчину натрій гідроксиду знаходять за результатами титрування за формулою (5.9):

$$[\text{NaOH}]_{\text{точна}} = 10 [\text{НСІ}] / V_0, \quad (5.9)$$

де $[\text{НСІ}]$ – концентрація розчину хлоридної кислоти, моль/л; V_0 – середнє значення з трьох титрувань об'єму луку, мл.

Реакція лужного омилення є реакцією другого порядку і для випадку, коли концентрації вихідних речовин (естеру і луку) є неоднаковими, константа швидкості k визначається за рівнянням

$$k = \frac{\ln ([\text{EA}]_0 [\text{NaOH}] / [\text{EA}] [\text{NaOH}]_0)}{\tau ([\text{NaOH}]_0 - [\text{EA}]_0)} \quad (5.10)$$

де $[\text{EA}]_0$, $[\text{EA}]$, $[\text{NaOH}]_0$, $[\text{NaOH}]$ – відповідно початкові і біжучі концентрації етилацетату і натрій гідроксиду.

Таблиця 5.1.

Результати експерименту

$V_e = \dots \dots \dots$ мл; $V_0 = \dots \dots \dots$ мл; $[\text{NaOH}]_{\text{точна}} = \dots \dots \dots$ моль/л;

$[\text{NaOH}]_0 = \dots \dots \dots$ моль/л; $[\text{EA}]_0 = \dots \dots \dots$ моль/л.

Орієнтовний час від початку реакції	Точний час τ	Об'єм титранта V , мл	$[\text{NaOH}]$, моль/л	$[\text{EA}]$, моль/л	$k_{\text{эф}}$, л/(моль·с)
5					
10					
15					
25					
35					
50					
75					
100					

Початкову концентрацію (в моль/л) етилацетату знаходять з виразу

$$[\text{EA}]_0 = \frac{1000 V_e d_e}{M_e (200 + V_e)}, \quad (5.11)$$

де V_e – об'єм етилацетату, *мл*; d_e – густина етилацетату (0,90 за 20 °С), *г/мл*; M_e – молярна маса естеру (88,1 *г/моль*).

Початкова концентрація натрій гідроксиду $[\text{NaOH}]_0$ визначається за формулою

$$[\text{NaOH}]_0 = 200 [\text{NaOH}]_{\text{точна}} / (200 + V_e) \quad (5.12)$$

Біжуча концентрація луку визначається за формулою

$$[\text{NaOH}] = [\text{NaOH}]_0 (V_0 - V) / 10, \quad (5.13)$$

де V – об'єм луку, що витратився на титрування проби.

Біжуча концентрація етилацетату дорівнює різниці між біжучою концентрацією луку та різницею початкових концентрацій луку і естеру:

$$[\text{EA}] = [\text{NaOH}] - ([\text{NaOH}]_0 - [\text{EA}]_0). \quad (5.14)$$

Результати титрувань та обчислень концентрацій вихідних речовин експерименту записати в табл. 5.1.

Як результат подати середнє значення ефективної константи швидкості $k_{\text{ef}} = \dots\dots\dots \pm \dots\dots\dots \text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Зобразіть схему механізму лужного гідролізу естеру.
2. До якого типу складних реакцій належить реакція лужного гідролізу естеру?
3. Який метод титрування використовують для дослідження кінетики лужного гідролізу?
4. Чому дорівнює загальна константа гідролізу з урахуванням констант проміжних стадій?
5. Запишіть математичний вираз константи швидкості лужного гідролізу в конкретному випадку. Дайте пояснення.
6. В яких координатах будують графіки, щоб за тангенсом кута нахилу прямої визначити константу швидкості нульового, першого та другого порядків?
7. У чому суть теорії проміжних сполук? Наведіть приклади.
8. Запишіть кінетичні перетворення послідовних реакцій першого порядку. Наведіть приклади таких реакцій.
9. Запишіть кінетичні рівняння, які характеризують паралельні реакції першого порядку.

10. Що таке спряжені реакції? Які речовини називають акторами, індукторами та акцепторами?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

Дослідження залежності поверхневого натягу рідини від концентрації розчину

Мета роботи: Виміряти поверхневий натяг 6-8 розчинів ПАР, побудувати ізотерми поверхневого натягу та гіббсівської адсорбції, визначити константи рівняння Ленгмюра, Шишковського та деякі параметри адсорбційного шару.

Обладнання та реактиви: термометр, пікнометри, сталагмометр, стакан (50-100 мл), декілька водних розчинів однієї з досліджуваних (ацетон, етанол, пропанол, бутанол, оцтова кислота та ін.) речовин та стандартна рідина – дистильована вода, шприц або гумова груша.

Метод відліку крапель (сталагмометричний метод)

Метод експериментально базується на *повільному* (1-3 краплини за 1 хв) відриві краплини від вертикального капіляру. В його основі лежить припущення, що відрив краплини проходить в той момент, коли її вага P_1 (рівна силі земного тяжіння) стає рівна силам поверхневого натягу P_2 , що діють вертикально по колу капілярної трубки, тобто в момент відриву:

$$P_1 = V\rho g / n = P_2 = 2\pi r\sigma, \quad (6.1)$$

де r – радіус трубки; V – об'єм рідини в сталагмометрі; g – прискорення вільного падіння ($9,81 \text{ м/с}^2$); ρ – густина рідини; σ – поверхневий натяг рідини; n – число краплин рідини.

Для води $V\rho_{\text{ст}}g / n_{\text{ст}} = 2\pi r\sigma_{\text{ст}}$, аналогічно для досліджуваної рідини $V\rho_x g / n_x = 2\pi r\sigma_x$. Звідки

$$\sigma_x = \sigma_{\text{ст}} \frac{n_{\text{ст}}\rho_x}{n_x\rho_{\text{ст}}}, \quad (6.2)$$

де $\sigma_{\text{ст}}$ – поверхневий натяг стандартної рідини (води) при температурі досліду (значення поверхневого натягу води за різних температур є в таблиці 6.1; σ_x – поверхневий натяг розчину

досліджуваної речовини; $n_{ст}$ – число крапель стандартної рідини; n_x – число крапель розчину досліджуваної речовини.

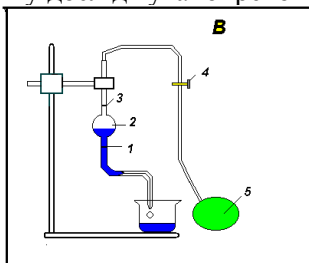


Рис. 6.1. Прилад для визначення поверхневого натягу методом відліку краплин.

Прилад для вимірювання поверхневого натягу сталагмометричним методом представлено на рис. 6.1. Сталагмометр являє собою скляну трубку з розширенням 2 у середній частині, що закінчується товстостінним капіляром. Позначки 1 і 3 зазначають об'єм рідини, що витікає. До верхнього кінця трубки приєднують гумовий шланг з грушею 5 і затискачем 4. Сталагмометр закріплюють на штативі так, щоб нижня частина капіляру розміщувалась чітко вертикально.

Досліджувану рідину заливають у стакан чи посудину з досліджуваною рідиною так, щоб кінець капіляру занурився в рідину. За допомогою груші набирають рідину вище мітки 3, уникаючи утворення бульбашок повітря. Закривають затискач. Стакан опускають на стіл, відкривають обережно затискач 4, і рідина починає капати з капіляра. Коли рівень рідини співпадає з верхньою позначкою 3, розпочинають відлік краплин. Коли рівень рідини співпадає з нижньою позначкою 1, відлік краплин припиняють.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Починають дослід з стандартної рідини – дистильованої води. Дослід проводять три рази. За результат беруть середнє арифметичне. Кількість крапель не повинна відрізнятись більше, ніж на одиницю.

2. Вимірюють поверхневий натяг розчинів досліджуваної речовини, починаючи з найменшої концентрації. Сталагмометр ополіскують розчином досліджуваної рідини, втягуючи цей розчин з допомогою шприца або гумової груші вище верхньої мітки сталагмометра і витискаючи його в склянку з розчином два-три рази. Після цього проводять вимірювання кількості крапель досліджуваного розчину.

Таблиця 6.1.

Густина та поверхневий натяг води за різних температур

$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$\sigma, \text{ерг/см}^2, \cdot 10^3 \text{ Н/м}$
17	0,99877	73,20
18	0,99859	73,05
19	0,99840	72,89
20	0,99820	72,75
21	0,99799	72,60
22	0,99777	72,44
23	0,99753	72,28
24	0,99729	72,13

3. Визначають густину розчину досліджуваної речовини. Попередньо зважений сухий пікнометр заповнити дистильованою водою і витримати за постійної температури декілька хвилин. Після цього довести рівень рідини до мітки. За потреби витерти ззовні пікнометр фільтрувальним папером, а потім зважити його. За різницею маси пікнометра, заповненого водою, і сухого пікнометра, обчислити масу води у пікнометрі. Зафіксувати з точністю до десятих температуру повітря. Поділивши масу води на її густину за певної температури (густину води брати з табл. 6.1) визначаємо об'єм пікнометра. Визначення бажано провести 2 рази з одним і тим же пікнометром і взяти середній результат. Далі пікнометр ополіскують невеликою кількістю розчину найменшої концентрації ПАР і заповнюють його цим розчином до мітки і зважують. За різницею маси заповненого і сухого пікнометра обчислюють масу розчину. Поділивши масу розчину на об'єм пікнометра, визначаємо густину розчину і записуємо її у

табл. 6.2. Аналогічно визначаємо густини більш концентрованих розчинів.

Таблиця 6.2.

Результати експерименту та розрахунків

Температура досліду°С.
 Досліджувана речовина _____
 Маса сухого пікнометраг.
 Об'єм пікнометра см³.

	Вода	Розчини					
C, моль/л							
m _{заповн.пiкн.}							
m _{рiдини}							
ρ, г/мл							
n							
σ, мН/м							
-Δσ/ΔC,							
Γ, мкмоль/м ²							
C/Γ							

$$\Gamma_{\max} = \dots\dots\dots \text{мкмоль/м}^2;$$

$$K = \dots\dots\dots \text{л/моль};$$

$$s_0 = \dots\dots\dots \text{нм}^2/\text{молекула};$$

$$\delta = \dots\dots\dots \text{нм}.$$

4. За результатами вимірювань розраховують поверхневий натяг розчинів досліджуваної речовини за формулою (10.2), будують графік залежності $\sigma = f(C)$.
5. Визначивши експериментально залежність поверхневого натягу від концентрації і користуючись рівнянням Гіббса та значенням похідної $d\sigma/dC$, знаходять значення адсорбції за різних концентрацій Адсорбційна формула Гіббса або рівняння Гіббса записується у вигляді:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \tag{6.3}$$

де C – рівноважна концентрація розчину ПАР, моль/л; R – універсальна газова стала ($8,314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}) = 8,314 \cdot 10^7 \text{ ерг}/(\text{моль}\cdot\text{К})$); T – абсолютна температура, К.

6. Будують ізотерми адсорбції в координатах $\Gamma = f(C)$ і $C/\Gamma = f(C)$.
7. Визначають параметри адсорбційного шару: максимальне значення адсорбції Γ_{max} , константу адсорбційної рівноваги K , площу, яку займає молекула ПАР в насиченому шарі s_0 , товщину адсорбційного шару δ .
8. Результати експерименту та розрахунків записують в таблицю 6.2.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Класифікація поверхневих явищ.
2. Геометричні параметри поверхневого шару.
3. Поверхневий натяг.
4. Методи визначення поверхневого натягу.
5. Когезія.
6. Адсорбційна формула Гіббса.
7. Що таке поверхнева активність? Які речовини називають поверхнево-активними? Які речовини називають поверхнево-інактивними? Наведіть приклади.
8. Запишіть рівняння Шишковського для розчинів і поясніть його.
9. Капілярні явища. Зв'язок радіуса кривизни з радіусом капіляра. Рівняння Жюрена.
10. Капілярна конденсація. Рівняння Кельвіна.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

Визначення поверхневого натягу рідини сталагмометричним методом. Парахор

Мета роботи: Визначити поверхневий натяг сталагмометричним методом та розрахувати парахор для чотирьох органічних речовин, які пропонує викладач. Встановити структурні формул досліджуваних речовин.

Прилади і реактиви: сталагмометр; шприц на 10 мл або гумова груша; чотири пікнометри; аналітична вага; піпетки; дистильована вода; чотири органічних речовини із вказаними брутто-формулами.

Поверхневий шар подібний до пружної плівки, яка намагається стиснути рідину. Причина полягає в тому, що молекули поверхневого шару перебувають в іншому енергетичному стані, ніж всередині рідини. Кожна молекула всередині рідини оточена іншими молекулами і сили її взаємодії з оточуючими молекулами розподілені симетрично. В результаті всі внутрішні молекули ніби перебувають у стані рівноваги. Сили притягання зовнішніх молекул внутрішніми не зрівноважуються притяганням з боку молекул повітря або пари, яка межує з рідиною, тому рівнодійна напрямлена донизу і намагається втягнути зовнішні молекули всередину рідини. Ця рівнодійна сила, перпендикулярна до поверхні рідини, називається внутрішнім тиском. Чим більший внутрішній тиск, тим більший поверхневий натяг.

Поверхневий натяг визначається як робота, яку необхідно виконати, щоб збільшити поверхню рідини на одиницю площі. З термодинамічної точки зору, поверхневий натяг – це зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу під час збільшення поверхні на одиницю площі:

$$\sigma = \Delta G_s, \quad (7.1 \text{ а})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.1 \text{ б})$$

Поверхневий натяг рідин залежить від температури. Як встановив Д.І. Менделєєв, поверхневий натяг з підвищенням температури зменшується за лінійним законом і дорівнює нулю за критичної температури. А.І. Бучинський та Сагден встановили, що між поверхневим натягом рідини, густиною рідини d_p і густиною її пари d_{Π} , яка перебуває у рівновазі з рідиною за температури вимірювання, існує залежність:

$$\sigma = c(d_p - d_{\Pi})^4, \quad (7.2)$$

де c – коефіцієнт пропорційності, який не залежить від

температури, а залежить від властивостей речовини. Виходячи з того, що густина речовини за температур, далеких від критичної, значно більша від густини насиченої пари, останньою можна знехтувати і записати рівняння (7.2) у вигляді:

$$\sigma = cd_p^4, \quad (7.3)$$

звідки

$$c = \sigma/d_p^4, \quad (7.4)$$

Якщо знайти корінь четвертого степеня з обох частин рівняння і домножити на молекулярну масу, то одержана величина $c^{1/4}M$ є постійною і незалежною від температури. Ця величина називається **парахором**.

Розмірність її в системі одиниць СІ – Дж^{1/4}·м^{5/2}/моль, а в системі одиниць СГСЕ – ерг^{1/4}·см^{5/2}/моль.

$$P = c^{1/4} \cdot M = \sigma^{1/4} \cdot M/d_p, \quad (7.5)$$

Парахор є адитивною функцією складу і будови молекул:

$$P = \sum n_i P_{i, \text{атомів}} + \sum m_i P_{i, \text{зв'язків}} + \sum l_i P_{i, \text{циклів}} \quad (7.6)$$

де $P_{i, \text{атомів}}$, $P_{i, \text{зв'язків}}$, $P_{i, \text{циклів}}$ – парахори атомів, кратних зв'язків і циклів; n_i , m_i , l_i – кількість атомів, кратних зв'язків і циклів.

$$P = \sigma^{1/4} \cdot M/d_p = V_m \sigma^{1/4}. \quad (7.7)$$

Отже, парахор дорівнює молярному об'єму рідини, коли поверхневий натяг дорівнює 1.

Визначення парахорів поряд з іншими методами має значення для встановлення будови молекул органічних речовин. Інкременти парахору для елементів, зв'язків та угруповань приведені у табл. 7.2. Порівнюючи значення парахору, розрахованого із цих складових за формулою (7.6) із значенням, яке одержалось при розрахунку P за вимірами (7.7), можна судити про структуру молекули органічної речовини.

Приклад. Загальна формула речовини C₆H₁₂. Визначити будову (лінійна чи циклічна).

За формулою (7.6) $P = 241,5$. Визначимо P як суму атомних складових (табл. 7.2):

$$P = 6P_C + 12P_H = 6 \cdot 9,0 + 12 \cdot 15,5 = 240,0.$$

Отже, структурна складова $P_{зв} + P_{цикл} = 1,5$. Це значення наближається до інкременту шестичленного кільця (0,8). Хімічні властивості показують, що речовина – циклогексан.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Визначення густини досліджуваної речовини. Для цього попередньо зважений сухий пікнометр заповнити дистильованою водою і витримати за постійної температури 5 хв. Після цього довести рівень рідини до мітки. За потреби витерти ззовні пікнометр фільтрувальним папером, а потім зважити його, заповненого водою і записати результат у табл. 7.3. Визначення бажано провести 2 рази з одним і тим же пікнометром і взяти середній результат. Об'єм пікнометра встановити за середньою масою та густиною води за температури вимірювання (див. табл. 7.1). Після цього злити дистильовану воду з пікнометра, сполоснути його невеликою кількістю ацетону і продукти його повітрям. Далі заповнити пікнометр наступною досліджуваною рідиною до мітки і зважити та записати результат. Дослід повторити. Визначити густину рідини як відношення середньої маси рідини до об'єму пікнометра. Визначення густини провести для всіх досліджуваних рідин. Температуру вимірювання, густину води, масу сухого і заповненого пікнометра, розраховані об'єм пікнометра, маси рідин та їх густини записати у табл. 7.3.

2. Визначення поверхневого натягу сталагмометричним методом. Сталагмометр – товстостінна капілярна трубка з розширенням у середній частині, нижній кінець якої відшліфований. Вище та нижче від потовщення – дві мітки – обмежувачі об'єму. Сталагмометр закріпити у штативі у вертикальному положенні та засмоктати рідину шприцом або гумовою грушею так, щоб вона зупинилась вище верхньої мітки. Коли при витіканні рідини рівень дійде до верхньої мітки, почати рахувати краплі і рахувати доти, доки рівень рідини не дійде до нижньої мітки. Бажано, щоб діаметр капіляра у сталагмометрі був біля 0,5 мм.

Вимірювання кількості крапель провести 3 рази і записати середній результат. Визначити N_1 – число крапель витікаючої стандартної рідини (води) і число крапель N_2 досліджуваної рідини. Результати занести до табл. 7.3.

3. Розрахунок поверхневого натягу. Вага однієї краплі пропорційна поверхневому натягу та радіусу капіляра:

$$p = 2\pi \cdot r \cdot \sigma, \quad (7.8)$$

де r – радіус капіляра. З іншого боку, вагу однієї краплі можна розрахувати за формулою:

$$p = V \cdot d \cdot g / N, \quad (7.9)$$

де d – густина, g – прискорення вільного падіння, $9,8 \text{ м/с}^2$.

Якщо прирівняти праві частини формул (7.8) та (7.9), то одержимо:

$$2\pi \cdot r \cdot \sigma = V \cdot d \cdot g / N, \quad (7.10)$$

Звідси випливає, що для різних об'ємів двох рідин з густинами d_1 і d_2 відповідно, які витікають з одного отвору, справедливе співвідношення:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{N_1 d_2}{N_2 d_1}, \quad (7.11)$$

Розраховані значення поверхневого натягу записати в табл. 7.3.

Таблиця 7.1.			Таблиця 7.2.		
Густина та поверхневий натяг води для різних температур			Парахори атомів та зв'язків		
$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$\sigma, \text{ерг/см}^2, \cdot 10^3 \text{ Н/м}$	Атом, група атомів, зв'язок або цикл	$P_{\text{CI}} \cdot 10^7, \text{ Дж}^{1/4}, \text{ м}^{5/2}/\text{моль}$	$P_{\text{CGSE}}, \text{ ерг}^{1/4}, \text{ см}^{5/2}/\text{моль}$
17	0,9988	73,20	N	31,11	17,5
18	0,9985	73,05	H(C)	27,56	15,5
19	0,9984	72,89	H(O)	17,78	10,0
20	0,9982	72,75	H(N)	22,22	12,65
21	0,9980	72,60	O	35,20	19,8
22	0,9978	72,44	O(в пероксидах)	37,87	21,3
23	0,9975	72,28	C	16,00	9,0

Таблиця 7.1.			Таблиця 7.2.		
Густина та поверхневий натяг води для різних температур			Парахори атомів та зв'язків		
$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$\sigma, \text{ерг/см}^2, \cdot 10^3 \text{ Н/м}$	Атом, група атомів, зв'язок або цикл	$P_{\text{Cl}} \cdot 10^7, \text{ Дж}^{1/4}, \text{ м}^{5/2}/\text{моль}$	$P_{\text{CFCSE}}, \text{ ерг}^{1/4}, \text{ см}^{5/2}/\text{моль}$
24	0,9973	72,12	CH ₂	71,12	40,0
25	0,9971	71,96	Cl	98,15	55,2
			Подвійний зв'язок	33,78	19,0
			Потрійний зв'язок	67,56	38,0
			Тричленний цикл	22,22	12,5
			Чотиричленний цикл	10,67	6,0
			П'ятичленний цикл	5,33	3,0
			Шестичленний цикл	1,42	0,8

Використовуючи формулу (7.11), за відомим значенням поверхневого натягу σ_1 та густини d_1 води за температури вимірювання (табл. 1), числом крапель води N_1 , числом крапель N_2 та густиною d_2 досліджуваної рідини обчислити поверхневий натяг досліджуваної рідини σ_2 за формулою (7.12):

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_1 N_1 d_2}{N_2 d_1}, \quad (7.12)$$

4. Розрахунок парахору. Парахори досліджуваних речовин визначають за формулою (7.7) та за сумою парахорів атомів, зв'язків та циклів (табл. 7.2), що можуть входити до складу досліджуваних речовин, бруто-формулу яких вказує викладач.

Таблиця 7.3.

Результати вимірювань та обчислень

Температура дослідів°С

Маса сухого пікнометраг.

Об'єм пікнометра см³.

Досліджувана речовина	Вода	Брутто формула органічної речовини			
$m_{\text{заповн.пікн. 1.}}$					
$m_{\text{рідини, 1}}$					
$m_{\text{заповн.пікн. 2.}}$					
$m_{\text{рідини, 2}}$					
$m_{\text{рідини, середнє}}$					
$d, \text{ г/мл}$					
$N_{\text{проба1}}$					
$N_{\text{проба2}}$					
$N_{\text{проба3}}$					
$N_{\text{середнє}}$					
$\sigma, \text{ мН/м}$					
$M, \text{ г/моль}$					
$\frac{P_{\text{СІ}} \cdot 10^7,}{\text{Дж}^{1/4} \cdot \text{м}^{5/2} / \text{моль}}$					
$\frac{P_{\text{СГСЕ}},}{\text{ерг}^{1/4} \cdot \text{см}^{5/2} / \text{моль}}$					

Співставляючи розраховані за формулою (7.7) та на основі правила адитивностей за формулою (7.6) значення парохору для всіх можливих ізомерів, студент повинен визначити структурні формули досліджуваних органічних речовин. Розмірність парохору подавати в міжнародній системі одиниць СІ та в системі одиниць СГСЕ. Розраховані за формулою (7.7) значення парохору записати в табл. 7.3.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Співвідношення Етвеша. Формула Сагдена. Парохор.
2. Адгезія, змочування і розтікання рідин.

3. Робота адгезії. Рівняння Дюпре.
4. Змочування і крайовий кут.
5. Поверхневий натяг на межі трьох фаз. Крайовий кут змочування. Закон Юнга.
6. Міжфазовий поверхневий натяг. Правило Антонова.
7. Вплив дисперсності на внутрішній тиск тіл. Рівняння Лапласа.
8. Капілярні явища. Зв'язок радіуса кривизни з радіусом капіляра. Рівняння Жюрена.
9. Чим обумовлена сферична форма крапель в умовах невагомості?
10. Поверхнева активність. Поверхнево-активні і інактивні речовини.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

Одержання і властивості золів

Мета роботи: приготування 4-5 золів різними методами; визначення знаку заряду колоїдних частинок; підтвердження колоїдної природи отриманих розчинів; написання формул міцел.

Прилади і реактиви: штатив з пробірками (~30 шт.), мірний циліндр на 50–100 мл, піпетка на 2 мл, 2 колби на 100–150 мл, термостійка конічна колба на 100–150 мл, дистильована вода, насичений розчин сірки в ацетоні, розчин каніфолі в ацетоні (2%), FeCl₃ (насич. розчин, 5%), AgNO₃ (1,7%), KI (1,7%), NH₄OH (5%), KCl (2M), K₂SO₄ (0,05M), K₃[Fe(CN)₆] (0,05M).

Теоретичні відомості

Колоїдний стан речовини. Дисперсні системи

Дисперсні системи – системи, що складаються з множини малих частинок, розподілених в рідкому, твердому або газоподібному середовищі. До дисперсних систем належать також капілярно-пористі матеріали (грунти, гірські породи, спресовані порошки, поглиначі, каталізатори і т.п.). Поняття “дисперсний” походить від лат. *dispersus* – роздібнений, розсіяний.

Гетерогенність дисперсних систем проявляється в тому, що вони складаються з двох (або більше) фаз: дисперсної фази і дисперсійного середовища. Дисперсна фаза – це подрібнена фаза. Вона складається з частинок нерозчинної тонко подрібненої речовини, розподілених по всьому об'єму дисперсійного середовища.

Поняття “дисперсна система” значно ширше, ніж поняття “колоїдна система”. Власне до колоїдних систем відносять дисперсні системи з найвищим ступенем подрібненості речовини дисперсної фази. Однак колоїдна хімія вивчає дисперсні системи і з крупнішими частинками (емульсії, суспензії, аерозолі, порошки і т.д.).

Виділення систем із певним розміром частинок в особливий клас колоїдних систем не є суто формальним. Висока дисперсність надає речовинам нові якісні ознаки: підвищену реакційну здатність і розчинність, інтенсивність забарвлення, світлорозсіювання тощо. Різка зміна властивостей речовини з підвищенням дисперсності пов'язана зі швидким збільшенням сумарної поверхні розділу між частинками і середовищем. Велика поверхня розділу створює в колоїдних системах великий запас поверхневої енергії Гіббса, який робить колоїдні системи термодинамічно нестійкими, надзвичайно реакційно здатними. У цих системах легко протікають самочинні процеси, які призводять до зниження запасу поверхневої енергії: адсорбція, коагуляція (злипання дисперсних частинок), утворення макроструктур і т.п. Таким чином дві найважливіші риси будь-якої дисперсної системи – гетерогенність і висока дисперсність – повністю визначають властивості й поведінку цих систем.

Класифікація дисперсних систем

Дисперсні системи класифікують за розміром частинок, за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища, за характером взаємодії частинок дисперсійної фази між собою і з середовищем.

Класифікація за розміром частинок (дисперсністю)

Дисперсність D є основна характеристика дисперсної системи і міра подрібненості речовини. Математично дисперсність системи визначають як величину, обернену до розміру частинки: $D = 1/a$, де a – розмір частинки, m^{-1} (діаметр або довжина ребра). Інша характеристика ступеня подрібненості – величина питомої поверхні $S_{num} = S/V$ або $S_{num} = S/m$. Розмірність питомої поверхні – m^{-1} або m^2/kg відповідно. Між питомою поверхнею, що має розмірність m^{-1} та дисперсністю існує прямо пропорційна залежність $S_{num} = K \cdot D$, де K – коефіцієнт пропорційності.

За дисперсністю системи поділяються на:

1) грубодисперсні (грубі зависі, суспензії, емульсії, порошки) з радіусом частинок 10^{-4} – 10^{-7} м;

2) колоїдно-дисперсні (золі) з розміром частинок від 10^{-7} до 10^{-9} м;

3) молекулярні та іонні розчини з розміром частинок менше 10^{-9} м.

Колоїдні системи за розміром частинок займають проміжне положення між грубодисперсними і молекулярними системами.

Властивості дисперсних систем різних типів

Грубодисперсні – непрозорі, відбивають світло; частинки не проходять через паперовий фільтр; затримуються ультрафільтрами (целофан, пергамент); гетерогенні; нестійкі кінетично і термодинамічно; старіють з часом; видимі в оптичний мікроскоп.

Колоїдні (ультрамикрогетерогенні) системи – прозорі опалесценціюючі, розсіюють світло, дають конус Тіндаля; проходять через паперовий фільтр; затримуються ультрафільтрами; гетерогенні; відносно стійкі кінетично; старіють у часі; частинки видно в електронний мікроскоп, в ультрамікроскоп.

Молекулярні і іонні (істинні) розчини – прозорі неопалесценуючі, конус Тіндаля не спостерігається; частинки проходять через паперовий фільтр і ультрафільтри; гомогенні; стійкі кінетично і термодинамічно; не старіють; не видно в сучасні мікроскопи.

Класифікація за агрегатним станом фаз

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Умовне позначення системи	Приклади дисперсних систем
Рідина	Газ	Р/Г	Туман, хмари, аерозолі рідких ліків
Тверде тіло	Газ	Т/Г	Дим, пил, порошки, аерозолі твердих речовин
Газ	Рідина	Г/Р	Піни, газові емульсії
Рідина	Рідина	Р/Р	Емульсії (молоко)
Тверде тіло	Рідина	Т/Р	Суспензії, колоїдні розчини
Газ	Тверде тіло	Г/Т	Тверді піни, хліб, пемза, силікагель

Рідина	Тверде тіло	Р/Т	Капілярні системи, гелі
Тверде тіло	Тверде тіло	Т/Т	Кольорове скло, мінерали, сплави

Високодисперсні колоїдні розчини типу Т/Р називаються золями. Золі, в яких дисперсійне середовище вода, – гідрозолі, в яких органічна рідина, – органозолі.

Класифікація за відсутністю або наявністю взаємодії між частинками дисперсної фази

За кінетичними властивостями дисперсної фази всі дисперсні системи можна поділити на два класи: вільнодисперсні, в яких частинки дисперсної фази не зв'язані між собою і можуть вільно переміщатися (ліозолі, аерозолі, суспензії, емульсії), і зв'язнодисперсні, в яких одна з фаз структурно закріплена і не може переміщуватися вільно. До цього класу відносять гелі і студні, піни, капілярно-пористі тіла (діафрагми), тверді розчини і ін.

Класифікація за ступенем взаємодії дисперсної фази з дисперсійним середовищем

Для характеристики взаємодії між речовиною дисперсної фази і рідкого дисперсійного середовища служать поняття “ліофільність” і “ліофобність”. Під взаємодією фаз дисперсних систем розуміють процеси сольватації (гідратації), тобто утворення сольватних (гідратних) оболонок з молекул дисперсійного середовища навколо частинок дисперсної фази. Системи, в яких сильно виражена взаємодія частинок дисперсної фази з розчинником називаються ліофільними (відносно води – гідрофільними).

Якщо частинки дисперсної фази складаються з речовини, яка слабо взаємодіє із середовищем, системи є ліофобними (відносно води – гідрофобними). Термін “ліофільний” походить від гр. *lyo* – розчиняю і *philia* – любов. Ліофобний – не мають розчинятися.

Ліофільні дисперсні системи, які добре сольватуються, утворюються шляхом самовільного диспергування. Такі системи термодинамічно стійкі завдяки тому, що утворення об'ємних сольватних оболонок навколо частинок дисперсної фази перешкоджає зростанню енергії Гіббса ΔG . Приклади таких систем – дисперсії деяких глин і поверхнево-активних речовин (ПАР), розчини високомолекулярних сполук.

У гідрофобних золів частинки складаються з важкорозчинних сполук, відсутня або слабо виражена спорідненість дисперсної фази до розчинника. Такі частинки погано сольватовані. До цього типу систем відносять типові колоїдні розчини – золі металів (золота, срібла і ін.), аргентум галогенідів; арсен сульфіді і т. п. Гідрофобні золі є основним класом колоїдних розчинів, в яких яскраво виражені гетерогенність і висока дисперсність.

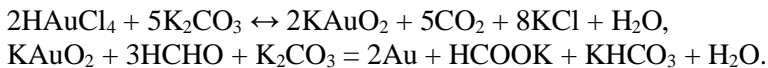
Методи одержання і очистки колоїдних систем

Конденсаційні методи одержання колоїдних систем. Шляхи одержання колоїдних розчинів пов'язані з тим, що колоїдні розчини займають проміжне положення за розміром частинок між молекулярними і грубодисперсними системами. Шлях укрупнення частинок при агрегації молекул або іонів носить назву конденсаційного методу. Інший шлях полягає в подрібненні великих частинок до колоїдної дисперсності, його здійснюють методом диспергування.

Конденсація може протікати як хімічний і як фізичний процес. Метод конденсації базується на утворенні в гомогенному середовищі нової фази, яка має колоїдну дисперсність. Загальною умовою утворення нової фази є стан пересичення розчину або пари. При виникненні місцевих пересичень у деяких ділянках розчину утворюються агрегати з декількох молекул, які і стають зародками нової фази. Роль зародків можуть виконувати пилінки, невеликі добавки готового золю, які стають центрами кристалізації. Чим більше число центрів кристалізації і менша швидкість росту кристалів, тим вища дисперсність одержуваних золів.

У випадку хімічної конденсації нова фаза виникає при протіканні реакцій, які приводять до утворення нерозчинних у даному середовищі речовин. Це можуть бути реакції відновлення, окиснення, обміну, гідролізу. Для різних хімічних реакцій при одержанні золів умови утворення і росту зародків підбирають дослідним шляхом. Високодисперсні золі одержують внесенням у розведений розчин одного з реактивів невеликої кількості концентрованого розчину іншого реактиву при інтенсивному перемішуванні.

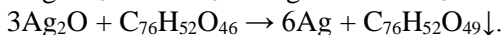
Реакції відновлення можуть проводитися із застосуванням захисних колоїдів або без них. Як захисні колоїди використовують високомолекулярні речовини, які адсорбуються на поверхні колоїдних частинок і утворюють захисні плівки. Одержання золю золота:



Склад міцели золота: $\{m \cdot [\text{Au}] \cdot n \cdot \text{AuO}_2^- \cdot (n-x) \cdot \text{K}^+\}^{x-} \cdot x \cdot \text{K}^+$.

Колоїдна частинка має негативний заряд, що дорівнює x^- .

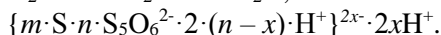
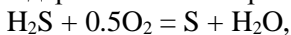
Одержання золю металічного срібла:



Будова міцели золю: $\{m \cdot \text{Ag} \cdot m \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot n \cdot \text{AgO}^- \cdot (n-x) \cdot \text{K}^+\}^{x-} \cdot x \cdot \text{K}^+$.

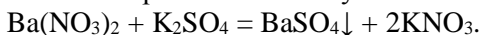
Процеси окиснення.

Одержання золю сірки:

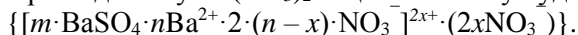


Реакції подвійного обміну.

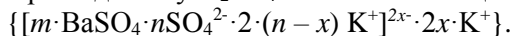
Золі важкорозчинних сполук:



При надлишку $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ міцела має таку будову:



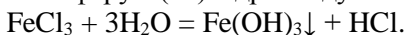
При надлишку K_2SO_4 золь матиме міцели такого складу:



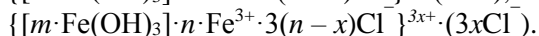
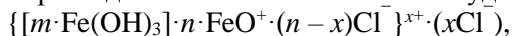
Методи гідролізу.

Одержання золів гідроксидів важких металів.

Золь ферум (III) гідроксиду:



Ступінь гідролізу зростає з ростом температури і зі збільшенням розведення. Можливі такі схеми будови міцел золю:



Заміна розчинника. Розчин речовини добавляють потроху до рідини, котра добре змішується з розчинником, в якому розчинена речовина настільки мало розчинена, що виділяється у вигляді високодисперсної фази. Приклади, гідрозолі сірки, холестерину або каніфолі, що одержуються вливанням спиртових розчинів цих речовин у воду.

Конденсація пари. Стійкі золі можуть утворюватися при пропусканні пари якої-небудь простої речовини в рідину в результаті конденсації. Електричні методи одержання дисперсій металів, які розпилюються під водою або в органічній рідині в вольтовій дузі (метод Бредіга) і в іскровому високочастотному розряді (метод Сведберга). Стабілізаторами для одержуваних при конденсації пари дисперсій служать оксиди цих же металів, які утворюються як побічні продукти в процесі розпилення. Оксиди адсорбуються на частинках металу і створюють захисний шар.

Методи диспергування. Тонке подрібнення твердих матеріалів або рідин і розподіл їхніх частинок в рідкому або газоподібному середовищі, в результаті чого утворюються дисперсні системи: порошки, суспензії, емульсії, аерозолі.

Методи подрібнення крупних утворень до колоїдного стану поділяються на механічні, фізичні і фізико-хімічні.

Механічне диспергування. Здійснюють за допомогою різних способів подрібнення. Використовують механізми для попереднього подрібнення і машини кінцевого (точного) помолу. Кінцеве подрібнення – порошоквання (тонкий помел) здійснюють за допомогою млинів різної конструкції: вальцевих, дискових, молоткових, різних дезінтеграторів, струменевих подрібнювачів. Ефективнішими є кульові млини. Надтонкий помол здійснюють у вібротлинах і колоїдних млинах. Для підвищення дисперсності емульсій застосовують спеціальні апарати-гомогенізатори. Дія гомогенізаторів базується на протискуванні емульсій під високим тиском через вузькі канали і щілини. Ультразвукове диспергування є прикладом використання фізичних методів подрібнення.

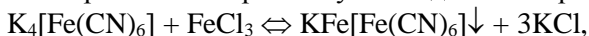
Фізико-хімічне диспергування або пептизація. Свіжий осад переводять у золь шляхом обробки пептизаторами: розчином електроліта, розчином поверхнево-активної речовини або розчинником. Під поняттям “свіжий осад” розуміється осад рухливої

структури, між частинками якого є прошарки дисперсійного середовища незалежно від тривалості існування осаду. Злежані осади з частинками, що злиплися, не піддаються диспергуванню шляхом пептизації. Фактично пептизація – це не диспергування, а дезагрегація наявних частинок. Є три способи пептизації:

- адсорбційна пептизація;
- диссолюційна (або хімічна) пептизація;
- промивання осаду розчинником (дисперсійним середовищем).

Вибір способу пептизації визначається умовами одержання і властивостями осаду. Результатом пептизації в усіх випадках повинно бути роз'єднання частинок і розподіл їх по всьому об'єму дисперсійного середовища.

Для того, щоб утворився золь із осаду берлінської блакиті, одержаної при стехіометричному співвідношенні реагентів:



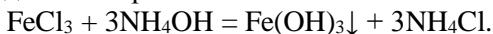
необхідно обробити осад розчином електроліту, в складі якого є іон-пептизатор, здатний до вибіркової адсорбції (згідно з правилом Панета – Фаянса). Це може бути розчин $FeCl_3$ або $K_4[Fe(CN)_6]$. У розчині $FeCl_3$ іон-пептизатором є іон Fe^{3+} , у розчині $K_4[Fe(CN)_6]$ – іон $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Кожен з цих іонів може адсорбуватися на кристалах $KFe[Fe(CN)_6]$, добудовуючи їх кристалічну решітку і утворюючи шар потенціалутворюючих іонів. При цьому адсорбція іонів Fe^{3+} заряджає частинки осаду позитивно, а адсорбція іонів $[Fe(CN)_6]^{4-}$ – негативно. Золь утворюється в обох випадках.

Будова міцели золю:

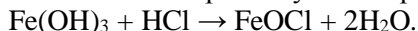
1. $\{mKFe[Fe(CN)_6 \cdot nFe^{3+} \cdot 3 \cdot (n-x) \cdot Cl^-]\}^{3x+} \cdot 3xCl^-$,
2. $\{mKFe[Fe(CN)_6 \cdot n[Fe(CN)_6]^{4-} \cdot 4 \cdot (n-x)K^+]\}^{4x-} \cdot 4xK^+$.

Для осадів, в яких нема на частинках подвійного електричного шару, застосовується диссолюційна або хімічна пептизація. В цьому випадку осад на фільтрі обробляють невеликою кількістю реагента, який розчиняє поверхневий шар зерен осаду, в результаті утворюється деяка кількість електроліту, необхідного для пептизації решти осаду.

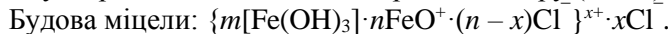
Осад $Fe(OH)_3$ може бути одержаний при стехіометричному співвідношенні реагентів:



Для утворення електроліта-пептизатора осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ слід обробити невеликою кількістю розчину HCl . При цьому протікає реакція:



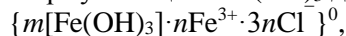
FeOCl дисоціює на іони FeO^+ і Cl^- і служить пептизатором. Пептизатор переводить частинки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в завислий стан за рахунок утворення подвійного електричного шару (ПЕШ).



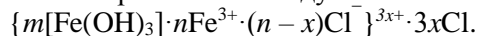
Кількість HCl має бути незначною, щоб не розчинити осад повністю.

Третій спосіб пептизації – промивання розчинником – застосовують до осадів, які були одержані в присутності значного надлишку одного з реагентів. У цьому випадку на частинках осаду є ПЕШ, кулонівські сили відштовхування між частинками осаду не проявляються. Для відновлення сил електростатичного відштовхування частинок і нормальної структури ПЕШ необхідно знизити концентрацію електроліту в осаді. Осад на фільтрі промивають чистим розчинником (дисперсійним середовищем). Надлишок електроліту виливається і через фільтр починає проходити стійкий золь.

Формула міцели $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до промивання осаду:



а після промивання осаду:



ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Метод фізичної конденсації

Дослід 1. Одержання золю сірки.

У пробірку вносять 4–5 мл води, додають декілька крапель насиченого розчину сірки в ацетоні і збовтують. Записують колір отриманого золю.

Дослід 2. Одержання золю каніфолі.

До 4–5 мл води в пробірці додають при збовтуванні 3–4 краплі 2%-го розчину каніфолі в ацетоні. Записують колір отриманого золю.

Метод хімічної конденсації

Дослід 3. Одержання золю ферум (III) гідроксиду реакцією гідролізу.

80–100 мл дистильованої води довести до кипіння у термостійкій конічній колбі, додати 1–2 краплі насиченого розчину FeCl_3 . Утворюється золь вишневого кольору, який треба зберегти для подальшої роботи.

Дослід 4. Одержання золю аргентум йодиду (реакція подвійного обміну).

До 50 мл води додають 5 мл 1,7%-го розчину AgNO_3 , а потім по краплях при перемішуванні 0,5 мл 1,7%-го розчину KI . Утворюється золь голубого кольору.

При зміні порядку змішування розчинів утворюється золь з частинками іншого знаку заряду. До 50 мл води додають 5 мл 1,7%-го розчину KI , і при перемішуванні додають 5 крапель 1,7%-го розчину AgNO_3 . Утворюється золь голубого кольору.

Одержання золів методом пептизації

Дослід 5. Одержання золю ферум (III) гідроксиду методом пептизації.

Відміряти в склянку 50 мл дистильованої води і 2 мл 5%-го розчину FeCl_3 . В отриманий жовтий розчин додати поступово з піпетки 5%-ний розчин NH_4OH . При цьому випадає бурий осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Амоніак додають доти, поки рідина над осадом не буде безбарвною. Тоді почекати поки осад відстоїться, декантувати, тобто, перехиливши склянку, обережно злити прозорий розчин, намагаючись не скалмутити осад. До осаду у склянці додати 30 мл дистильованої води, збовтати, дати відстоятися і знову злити розчин над осадом. Таке промивання осаду декантацією проробити тричі. Промитий осад потім розділити на 2 частини і перенести в 2 пробірки. У першу додати 10 мл води, а в другу – 3 мл води та 2 мл 5%-го хлорного заліза.

Що відбувається у другій пробірці? Пояснити, чому осад переходить у колоїдний розчин (механізм пептизації).

Дослід 6. Одержання золю берлінської лазури.

До 5 мл 2%-го розчину FeCl_3 додати 1 мл насиченого розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Одержаний осад берлінської лазури відфільтрувати і промити дистильованою водою. Потім, підставивши під лійку чисту пробірку, залити осад на фільтрі 0,1 н. щавлевою кислотою (пептизатор). При цьому утворюється синій золь берлінської лазури.

Обробка експериментальних даних

У звіті для всіх отриманих золів вказати спосіб одержання і хімізм процесу, скласти формулу міцел, відмітити колір золю, вказати заряд частинок.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Колоїдний стан речовини. Дисперсні системи.
2. Класифікація дисперсних систем.
3. Методи одержання колоїдних систем.
4. Конденсаційні методи одержання колоїдних систем.
5. Методи диспергування.
6. Методи очистки колоїдних систем.
7. Будова міцели. Приклади.
8. Напишіть формулу міцели золю берлінської лазурі з додатньо зарядженими колоїдними частинками.
9. Золь аргентум броміду отриманий при змішуванні 20 мл розчину аргентум нітрату концентрацією 0,008 моль/л і 30 мл розчину KBr концентрацією 0,006 моль/л. Напишіть формулу міцели золю.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9 **Визначення порогу коагуляції золю** **ферум (III) гідроксиду**

Мета роботи: визначення порогу коагуляції золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при дії KCl , K_2SO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, розрахунок відношення порогів коагуляції, перевірка правила Шульце – Гарді.

Прилади і реактиви: золь ферум (III) гідроксиду, розчини електролітів KCl , K_2SO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, дистильована вода, піпетки на 1, 2 і 5 мл, штатив із пробірками.

Теоретичні відомості

Стійкість і коагуляція колоїдних систем

Стійкість колоїдних систем. Під стійкістю дисперсної системи розуміють постійність у часі її стану і основних властивостей: дисперсності, рівномірного розподілу частинок дисперсної фази в

об'ємі дисперсійного середовища і характеру взаємодії між частинками.

Основний клас колоїдних систем – ліофобні колоїди, термодинамічно нестійкі, тобто здатні до коагуляції. *Коагуляція* – процес злипання (злиття) частинок дисперсної фази при втраті системою агрегативної стійкості. Для того, щоб стабілізувати системи, потрібні спеціальні методи. Тільки при таких умовах можливе одержання і використання багатьох цінних матеріалів, продуктів, інших виробів.

Розрізняють два види стійкості дисперсних систем: седиментаційну (кінетичну) і агрегативну. *Седиментаційна стійкість* дає змогу зберігати в системі рівномірний розподіл частинок в об'ємі, тобто протидіяти діям сил тяжіння і процесам осідання або спливання частинок. Основні умови кінетичної стійкості – висока дисперсність і участь частинок дисперсної фази в броунівському русі. *Агрегативна стійкість* дисперсних систем – це здатність протистояти агрегації частинок.

Дисперсні системи поділяють на:

– термодинамічно стійкі, або ліофільні, – колоїди, які самочинно диспергуються та існують без додаткової стабілізації (міцелярні розчини ПАР, розчини ВМС тощо.), при утворенні цих систем вільна енергія Гіббса системи зменшується ($\Delta G < 0$);

– термодинамічно нестійкі, або ліофобні (золі, суспензії, емульсії), для них $\Delta G > 0$.

Є ще поняття конденсаційної стійкості. Конденсаційно стійкі системи утворюють нестійкі агрегати (флокули) або пористі осаді, в яких частинки втрачають свою індивідуальну рухливість, але зберігаються протягом тривалого часу. Цьому сприяють прошарки дисперсійного середовища між частинками дисперсної фази.

Конденсаційно нестійкими є системи, що утворюють агрегати зі стійкою структурою. До цього призводять безпосередні фазові контакти частинок одна з одною, процеси кристалізації, зростання частинок і т.п.

Фактори стійкості дисперсних систем.

Агрегативна стійкість дисперсних систем дуже різна. Гідрофобні колоїдні системи є дуже нестійкими, для них характерна слабка

взаємодія між частинками дисперсної фази і дисперсійним середовищем.

Фактори стійкості є термодинамічні й кінетичні.

Термодинамічні фактори:

– електростатичний – сприяє створенню електростатичних сил відштовхування, що зростають при збільшенні потенціалу поверхні частинок (φ) і особливо електрокінетичного потенціалу (ζ);

– адсорбційно-сольватний – призводить до зменшення міжфазового натягу і зниження енергії Гіббса поверхні розділу;

– ентропійний – додатковий до двох перших і діє в високодисперсних системах, частинки дисперсної фази яких беруть участь у броунівському русі; сприяє рівномірному розподілу частинок по об'єму системи.

Кінетичні фактори стійкості – такі, що зменшують швидкість агрегації частинок дисперсної фази:

– структурно-механічний – пов'язаний з утворенням на поверхні частинок захисних шарів (плівок), які мають механічну міцність і пружність, є стійкими до руйнування;

– гідродинамічний – знижує швидкість агрегації внаслідок зміни в'язкості середовища, густини дисперсної фази і дисперсійного середовища.

У реальних системах агрегативна стійкість звичайно зумовлюється одночасною дією кількох факторів. При цьому основну роль відіграють два фактори агрегативної стійкості: електростатичний бар'єр, створюваний силами відштовхування, і адсорбційно-сольватний бар'єр, який оточує частинку і механічно перешкоджає її зближенню з іншими частинками.

Теорії стійкості і коагуляції. Теорії стійкості гідрофобних колоїдів і механізми їх коагуляції розчинами електролітів дають відповідь на три запитання:

– чому коагуляція настає при певній концентрації електроліту?

– чому при цьому основну роль відіграє концентрація іона-коагулятора?

– чому вплив заряду іона-коагулятора підлягає правилу Шульце–Гарді?

Усі теорії підрозділяються на адсорбційні і електростатичні.

Адсорбційна теорія Г. Фрейдліха. Вихідне положення: при коагуляції золів іони-коагулятори адсорбуються колоїдними

частинками у відповідності з ізотермою адсорбції $A = Kc^{1/n}$. Фрейндрліх вважав, що коагуляція настає при однаковому зниженні ζ -потенціалу, яке досягається при адсорбції еквівалентних кількостей різних іонів. Зниження ζ -потенціалу до критичного значення адсорбційна теорія пояснювала зменшенням числа зарядів потенціалвизначальних іонів внаслідок нейтралізації їх іонами-коагуляторами, що адсорбуються. Однак наступні дослідження показали, що ця теорія має обмежене застосування, бо далеко не завжди спостерігались еквівалентність адсорбції різних електролітів і збіг ізотерм різних іонів. Крім того, в багатьох випадках коагуляція зв'язана зі змінами лише в дифузійному шарі, а заряд потенціалвизначальних іонів залишається сталим.

Електростатична теорія коагуляції Г. Мюлера. Вихідне положення: введення електроліта в золь не змінює загального заряду в подвійному шарі частинки, а викликає стиснення дифузійного шару. Зменшення товщини іонної атмосфери приводить до зниження ζ -потенціалу. Це зменшення товщини може бути обчислене на основі теорії сильних електролітів Дебая – Хюкеля. Внаслідок зниження ζ -потенціалу зменшується стабільність золю. Теорія Мюлера не враховувала адсорбції введених іонів і їх входження в структуру подвійного шару.

Теорія стійкості гідрофобних дисперсних систем ДЛФО. Сучасна теорія стійкості колоїдних систем розвинута Б. В. Дерягіним, Л. Д. Ландау, Е. Фервеєм, Я. Овербеком (1941). Між будь-якими частинками при їх зближенні виникає розклинюючий тиск розділяючого рідкого прошарку в результаті дії сил притягання і відштовхування. Стан системи залежить від балансу енергії притягання і енергії відштовхування. Переважання енергії відштовхування призводить до стійкості системи; переважання енергії притягання викликає порушення агрегативної стійкості, тобто коагуляцію.

Зміна енергії взаємодії між двома частинками при їх зближенні зображена на рис. 9.1. Сумарна енергія системи з двох частинок одержується додаванням енергії відштовхування і енергії притягання:

$$U = U_{\text{відшт.}} + U_{\text{пр.}} = Be^{\chi h} - \frac{A}{h^2}, \quad (9.1)$$

де $U_{\text{відшт.}}$, $U_{\text{пр.}}$ – енергії відштовхування і притягання; B – множник, що залежить від значень електричних потенціалів подвійного

електричного шару, властивостей середовища, температури; e – основа натурального логарифму; χ – величина, обернена до товщини дифузійного шару; h – віддаль між частинками; A – константа молекулярних сил притягання.

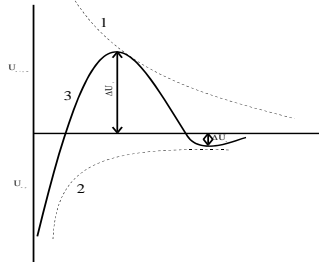


Рис. 9.1. *Зміна енергії взаємодії між двома частинками:*
 1 – енергія відштовхування; 2 – енергія притягання; 3 – результуюча крива

Природа сил притягання і відштовхування різна, тому залежності енергії притягання і енергії відштовхування від віддалі мають різний характер. Енергія притягання зумовлена силами Ван-дер-Ваальса і змінюється обернено пропорційно квадрату віддалі між частинками.

Сили відштовхування, згідно з теорією ДЛФО, мають електростатичний характер. Вони проявляються, коли дві однойменно зарядженні частинки зближаються настільки, що їх дифузійні шари взаємно перекриваються. Енергія відштовхування спадає з відстанню за експоненціальним законом.

Оскільки доданки розклинюючого тиску мають різні знаки ($U_{\text{відшт.}} > 0$, $U_{\text{пр.}} < 0$), то знак сумарного розклинюючого тиску залежить від переважання певної із взаємодій.

Аналіз результуючої потенціальної кривої дозволяє виділити на ній такі характерні ділянки: в області малих відстаней на кривій є глибокий первинний мінімум (потенціальна яма), що вказує на значне переважання енергії притягання. В області середніх відстаней на кривій є максимум, і якщо він розташований над віссю абсцис, то з'являється потенціальний енергетичний бар'єр сил відштовхування ΔU_{δ} . Величина ΔU_{δ} тісно пов'язана з агрегативною стійкістю системи.

Частинки дисперсної фази мають певну кінетичну енергію (kT), за рахунок якої вони можуть зближуватися на ту чи іншу відстань. Залежно від висоти енергетичного бар'єру і глибини потенціальних ям можливі такі варіанти поведінки частинок при зближенні.

1. Високий енергетичний бар'єр ($\Delta U_\delta \gg kT$) і відсутність або неглибокий вторинний мінімум ($\Delta U_\gamma \leq kT$) означають, що частинки не можуть подолати бар'єр і розходяться без взаємодії. У цьому випадку система агрегативно стійка.

2. При малій висоті бар'єру і неглибокому вторинному мінімумі, коли $\Delta U_\delta \approx \Delta U_\gamma \leq kT$, броунівський рух може зблизити частинки до таких малих віддалей, що вони попадуть у першу потенціальну яму, при цьому частинки вступають у ближню взаємодію, тобто безпосередньо стикаються і відбувається елементарний акт коагуляції.

3. При помірно глибокому вторинному мінімумі ($\Delta U_\gamma \gg kT$) і наявності помітного енергетичного бар'єру [$\Delta U_\delta = (5 \div 10) kT$] має місце дальня взаємодія двох частинок, при якій частинки не можуть розійтися (їх утримують сили притягання) і не можуть наблизитися впритул, бо цьому перешкоджають сили відштовхування. При таких умовах утворюються структуровані системи – гелі, в яких, однак, зберігаються прошарки середовища між частинками.

Якщо частинки гідрофобного золю мають високий електрокінетичний потенціал і достатньої товщини дифузійний шар, то при перекриванні ПЕШ двох частинок енергія електростатичної взаємодії (відштовхування) переважає енергію міжмолекулярного притягання. Виникає енергетичний бар'єр, який перешкоджає злипанню частинок. Частинки, які зближуються, знову віддаляються одна від іншої. Отже, система є агрегативно стійкою. Стиснення дифузійного шару, наприклад, при добавці електролітів, приводить до того, що відстань h між твердими частинками виявляється дуже малою. На цій відстані енергія притягання значна і переважає енергію відштовхування. При таких умовах енергетичний бар'єр дуже малий і система агрегативно нестійка, тому золь коагулює.

Дисперсійна система агрегативно стійка тільки при високому енергетичному бар'єрі сил відштовхування. Тому, всі ті фактори,

які знижують величину енергетичного бар'єру ΔU_δ , неминуче знижують агрегативну стійкість системи.

Коагуляція гідрофобних золів. Процес укрупнення частинок (*коагуляція*) протікає самочинно, тому що він призводить до зменшення питомої поверхні й зниження поверхневої енергії Гіббса. Якщо дисперсна фаза складається з крапельок рідини, то процес їхнього злиття називають *коалесценцією*.

Збільшення розміру частинок може відбуватися як за рахунок коагуляції, тобто злипання часток, так і за рахунок ізотермічної перегонки, чи ефекту Кельвіна. Цей ефект полягає в тому, що речовина з дрібних частинок переходить у великі, в яких значення хімічного потенціалу є меншим. Поступово дрібні частинки зникають, а великі збільшуються. Коагуляція й ізотермічна перегонка викликають порушення седиментаційної стійкості і поділ фаз (утворення пластівців, випадання осадів, розшарування). У концентрованих системах коагуляція може призвести до утворення просторових структур і не супроводжуватися розділенням фаз.

Коагуляція супроводжується зміною фізико-хімічних властивостей систем: з'являється мутність, знижується осмотичний тиск, змінюються електрична провідність і характер в'язкості. На зміні фізико-хімічних властивостей базуються методи дослідження і вивчення процесу коагуляції.

Фактором, що викликає коагуляцію, може бути будь-який агент, що порушує агрегативну стійкість системи, наприклад, зміна температури (сильне нагрівання чи охолодження аж до замерзання), механічний вплив (інтенсивне струшування, перемішування, перекачування по трубах), дія світла і різного роду випромінювань, дія електричних розрядів. Однак найбільш важливим фактором є дія електролітів. Електроліти, що додаються до золів, надзвичайно швидко і різко впливають на товщину ПЕШ і на ξ -потенціал, що є одним з головних факторів стійкості гідрофобних колоїдних систем.

Правило Шульце – Гарді. Коагулюючу дію має той іон електроліту, що має заряд, протилежний заряду гранули; коагулююча дія тим сильніша, чим вищий заряд іона-коагулятора (правило значності).

Критичне значення концентрації, при якому даний електроліт викликає коагуляцію, називають *порогом коагуляції* (C_k). Його виражають у ммоль/л чи моль/л.

Величину, обернену до порогу коагуляції, називають *коагулюючою здатністю* і позначають V_k : ($V_k=1/C_k$)

Енергетичний бар'єр між колоїдними частинками зникає при досягненні критичної концентрації (C_k), що обернено пропорційна заряду іона-коагулятора в шостому степені:

$$C_k = C \frac{\varepsilon(kT)^5}{A^2 e^6 z^6} s = \text{const}/z^6 \quad (9.2)$$

де C – константа, що залежить від числа зарядів катіона й аніона; ε – діелектрична проникність розчину; A – константа сил притягання; e – заряд електрона.

Співвідношення порогів коагуляції одно-, дво- і тризарядних іонів має вигляд

$$c_k^I : c_k^{II} : c_k^{III} = \left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 729:64:1. \quad (9.3)$$

Правило Шульце – Гарді на підставі практичних даних дає для тих самих іонів співвідношення

$$c_k^I : c_k^{II} : c_k^{III} = 500:25:1.$$

Здатність захищати золі від коагуляції кількісно виражається “захисним числом”, що дорівнює числу міліграмів сухої ВМР, яка захищає 10 мл золю від коагуляції при доливанні до золю 1мл 10%-го розчину NaCl. Найсильнішою захисною дією володіють білки: желатин, казеїнат натрію (захисні числа 0,01 – 0,1), а слабшою – крохмаль, декстрин (захисні числа 20 – 45).

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Підготувати три серії пробірок по 8 в кожній. Налити в чотири з них по 5 мл золю, в інші чотири пробірки відповідні кількості дистильованої води і розчину електроліту згідно з табл. 9.1.

Розчини золю, солей і води відміряти піпетками. Пробірки з одним і тим же електролітом розмішувати в штативах у ряд від найнижчої до найвищої концентрацій.

Влити розчин електроліту у відповідну пробірку з золем і перемішати. Таким чином, отримують чотири розчини, в яких

концентрація золю однакова (50 %), а концентрація електроліту в кожній наступній більша, ніж у попередній, у два рази. Через 30 хв відмити, в яких пробірках відбулась явна коагуляція (помутніння). При помутнінні поставити в таблиці знак “+”, а при його відсутності – “-”.

Таблиця 9.1

Номер проби	Золь, мл	Електроліт, мл	Вода, мл	Помутніння через 30 хв
1	5	0,5	4,5	
2	5	1	4	
3	5	2	3	
4	5	4	1	

Відмити мінімальну концентрацію, необхідну для коагуляції і розрахувати приблизне значення порогів коагуляції. Щоб більш точно визначити поріг коагуляції, потрібно приготувати для кожної солі другу серію з чотирьох розчинів. Концентрації їх підібрати в інтервалі між концентрацією в пробірці, де відбулась коагуляція і в найближчій до неї, де помутніння відсутнє. Злити 5 мл золю з відповідним розведеним розчином електроліту, через 30 хв визначити, чи відбулася коагуляція. Результати досліду також занести до табл. 9.1.

Розрахувати поріг коагуляції (ммоль/л) за рівнянням:

$$C_{\text{пор}} = \frac{c \cdot g}{\omega} 1000, \quad (9.4)$$

де c – концентрація електроліту, моль/л, g – найменший об’єм розчину електроліту, достатній для коагуляції, мл, ω – об’єм золю, мл.

У звіті вказати коагулюючі іони і дотримання правила Шульце – Гарді. Аналогічні досліди провести для двох інших електролітів.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Назвіть види стійкості дисперсних систем. У чому полягає відмінність між ліофільними і ліофобними колоїдними системами?
2. Чим зумовлена агрегативна нестійкість ліофобних дисперсних систем? Які процеси самовільно проходять у цих системах?
3. Якими методами одержують ліофобні дисперсні системи? Наведіть приклади.

4. Який процес називається коагуляцією? Чим завершується процес коагуляції? Якими способами можна викликати коагуляцію ліофобної колоїдної системи?
5. Що називається швидкою і повільною коагуляцією?
6. Яка відмінність між нейтралізаційною і концентраційною коагуляцією ліофобних золів електролітами?
7. Що таке поріг коагуляції?
8. Сформулюйте Правило Шульце – Гарді.
9. Задача. На коагуляцію гідрозолу аргентум йодиду з $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ стічних вод витратили $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ 10%-го р-ну NaCl ($\rho = 1,07 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$). Розрахувати поріг коагуляції. (Відповідь: 135 моль/л)

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Кабачний В. І., Осіпенко Л. К., Грицан Л. Д. та ін. Фізична та колоїдна хімія. – Харків: Прапор, 1999.

2. Мороз А. С., Яворська Л. П., Луцевич Д. Д. та ін. Біофізична та колоїдна хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2007.
3. Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2007.
4. Мороз А. С., Ковальова А. Г. Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Світ, 1994.
5. Евстратова К. И., Купина Н. А., Малахова Е. Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990.
6. Ковальчук Є. П., Решетняк О. В. Фізична хімія – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2007.
7. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы.– М.: Химия, 1982.
8. Физическая химия: В 2 кн. / Под ред. К. С. Краснова.– М.: Высш. шк., 1995,1996.
9. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1988.
10. Яцимирський В. К. Фізична хімія. К.: Перун, 2007.
11. Янчук О. М., Марчук О. М. Фізична хімія. Методичні рекомендації до лабораторного практикуму для студентів напряму підготовки 6.040101 – хімія. – Луцьк: ПП Іванюк В. П., 2017.
12. Янчук О. М., Марчук О. В. Фізична хімія. Методичні рекомендації до лабораторного практикуму. Заліковий кредит II. – Луцьк: П «Зоря-плюс» ВОО ВОІ СОІУ, 2014.
13. Янчук О. М., Марчук О. М. Лабораторний практикум із фізичної хімії. – Луцьк: РВВ «Вежа», 2004.
14. Каданер Л. І. Фізична і колоїдна хімія: Практикум. – К.: Вища шк., 1977.
15. Зимон А. Д., Лещенко А. Ф. Коллоидная химия. М.: Атар, 2001.
16. Сергеев В. Н. Курс коллоидной химии для медицинских вузов. М.: МИА, 2008.
17. Цветкова Л. Б. Колоїдна хімія: теорія і задачі: навч.посіб. Л.: Магнолія 2006, 2016.

Навчально-методичне видання

Марчук Олег Васильович
Янчук Олександр Миколайович

Фізична та колоїдна хімія

**Методичні рекомендації до лабораторного практикуму
для студентів спеціальності
226 Фармація, промислова фармація**

Друкується в авторській
редакції
Верстка О.В. Марчука

Підписано до друку 30.11.2010. Формат 60x84 1/16
Ум. друк. арк. 4.5 Зам. № 189. Тираж 100
Папір офсетний. Гарнітура Times. Друк офсетний
Друк ПП Іванюк В.П. 43021, м. Луцьк, вул. Винниченка, 63
Свідоцтво Держкомінформу України
ВЛн № 31 від 04.02.2004 р.