

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Волинський національний університет імені Лесі Українки
Факультет хімії, екології та фармації
Кафедра хімії та технологій

Олег Марчук
Олександр Янчук
Олександр Смітюх

Фізична та колоїдна хімія

(частина перша)

Методичні рекомендації до лабораторного практикуму
для студентів спеціальності
014 Середня освіта (Хімія)

Луцьк – 2023

УДК 544
М 30

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
(протокол № 7 від 16 березня 2023 року)*

Рецензенти:

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

Мороз І. А. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного університету.

М 30 Марчук О., Янчук О., Смітюх О. Фізична та колоїдна хімія (частина перша). Методичні рекомендації до лабораторного практикуму для студентів спеціальності 014 “Середня освіта (Хімія)” / Олег Марчук, Олександр Янчук, Олександр Смітюх. – Луцьк: ПП Іванюк В. П., 2023. – 50 с.

Подано інструкції до виконання й оформлення та контрольні запитання до 6-ти лабораторних робіт. Для студентів спеціальності 014 – Середня освіта (Хімія), викладачів факультету та співробітників навчальної лабораторії фізичної хімії.

УДК 544

© Марчук О. В., Янчук О. М.,
Смітюх О.В. 2023
© ВНУ імені Лесі Українки,
2023

ЗМІСТ	ст.
Лабораторна робота № 1 Визначення теплот нейтралізації та розчинення солей	5
Лабораторна робота № 2 ** Вивчення хімічної рівноваги реакції $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \Leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$	11
Лабораторна робота № 3 ** Визначення коефіцієнта розподілу	15
Лабораторна робота № 4 Дослідження залежності поверхневого натягу рідини від концентрації розчину	18
Лабораторна робота № 5 ** Одержання і властивості золів	28
Лабораторна робота № 6 ** Визначення порогу коагуляції золю ферум(III) гідроксиду	38
Рекомендована література	47
** - із порядком виконання лабораторної роботи можна ознайомитись на ютуб-каналі.	

ПЕРЕДМОВА

Пропоноване навчально-методичне видання містить інструкції до виконання лабораторних для студентів факультету хімії, екології та фармацевції, які вивчають фізичну та колоїдну хімію.

В практикумі представлені інструкції до виконання шести лабораторних робіт, що стосуються двох змістових модулів фізичної та колоїдної хімії “Основи хімічної термодинаміки” і “Дисперсні системи та їх властивості”.

Кожна лабораторна робота вміщує мету і завдання, прилади, реактиви, обладнання, послідовність виконання експерименту та оформлення його результатів. В кінці кожної лабораторної роботи наголошено, чим має завершуватися оформлення роботи. Крім цього, кожна лабораторна робота закінчується переліком контрольних запитань, на які студент повинен бути готовим відповісти для допущення його до виконання експерименту.

Автори вважають, що крім студентів спеціальності 014 – Середня освіта (Хімія), пропонована навчально-методична праця буде корисна студентам спеціальностей 102 – Хімія та 226 – Фармація, а також аспірантам і викладачам хімічних та нехімічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

Також упорядники будуть вдячні усім, хто висловить зауваження щодо цієї методичної праці на електронну адресу одного з авторів: marchuk.oleg@vnu.edu.ua, yanchuk.oleksandr@vnu.edu.ua або smitiukh.oleksandr@vnu.edu.ua.

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.

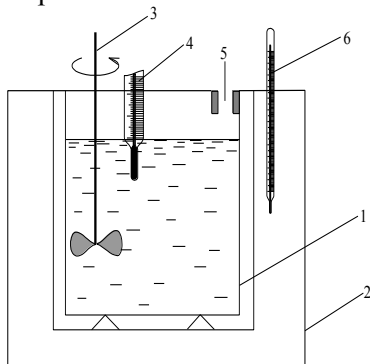


Рис. 1.1. Схема приладу для визначення інтегральної теплоти розчинення солі:

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:

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

А 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, °С			Q, Дж	K, Дж/град
		t _{кін}	t _{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 луѓу 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 луѓу:

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

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

Дослід 4. Визначення теплоти гідратування 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
гідратування купрум сульфату**

Процес	$m_{\text{солі}}$, г	Температура, °С			Q , Дж	$M_{\text{солі}}$, 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	
Гідратування							

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

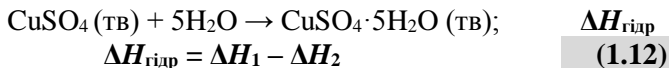
$$\Delta H_m = Q M_{\text{солі}} / m_{\text{солі}} \text{ (Дж/моль)}, \quad (1.11)$$

де $M_{\text{солі}}$ – молярна маса солі, $m_{\text{солі}}$ – 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 гідратування 1 моль CuSO₄·5H₂O $\Delta H_{\text{гідр}}$ з безводної солі CuSO₄ і 5 моль води H₂O за реакцією



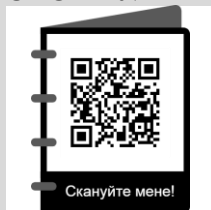
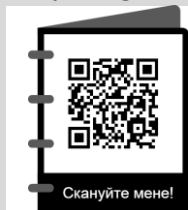
Порівняти одержане значення теплоти гідратування з табличним, котре дорівнює – 79,0 кДж/моль, та визначити відносну похибку досліду.

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 Кірхгоффа в диференціальній та інтегральній формі.
- Наведіть декілька формулювань другого закону термодинаміки і напишіть його математичний вираз.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2



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

Мета роботи: Визначити константу рівноваги реакції $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ 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 ; 0,005 М розчин натрій тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; розчин крохмалю; 2 бюретки 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 наступає 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 в 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+} :

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

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:

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

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

де $C_{0,KI}$ – 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	$C_{Fe^{2+}}$, моль/л	a , мл	b , мл	C_{FeCl_3} , моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, 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:

$$K_C = C_{Fe^{2+}}^2 \cdot C_{I_2} / (C_{Fe^{3+}}^2 \cdot C_{I^-}^2), \quad (2.6)$$

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):

$$\alpha_{FeCl_3} = C_{Fe^{2+}} \cdot 100 / C_{FeCl_3}. \quad (2.7)$$

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

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			

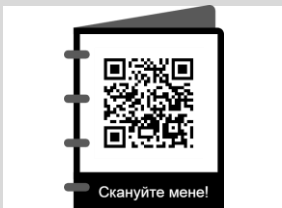
Середнє значення константи рівноваги

$$K_C = \underline{\hspace{2cm}} \pm \underline{\hspace{2cm}} .$$

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Ознаки хімічної рівноваги.
2. Хімічна змінна. Число пробігів реакції.
3. Закон діючих мас.
4. Запишіть різні вирази констант рівноваги оборотньої 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 Гьомкіна-Шварцмана?
9. Запишіть різні вирази констант рівноваги оборотньої хімічної реакції, котра протікає з участю реальних газів.
10. Які особливості виразу константи рівноваги для гетерогенних хімічних реакцій? Наведіть приклади.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3



Визначення коефіцієнта розподілу

Мета роботи: Визначити коефіцієнт розподілу оцтової кислоти між водою та органічним неполярним розчинником та константу асоціації кислоти в неполярному органічному розчиннику.

Прилади і реактиви: водні розчини оцтової кислоти (1,2; 0,9; 0,6; 0,3 М), неполярний органічний розчинник (хлороформ), водні розчини натрій гідроксиду (приблизно 0,03 М та 0,5 М), соляної кислоти (0,02 М); колби на 200-250 мл (10 шт.), гумові корки (4 шт.), піпетки Мора на 25 мл (три шт.), 20 мл (дві шт.), 5 мл (3 шт.), дві ділильні лійки, штативи (4 шт.), бюретки (2 шт.), гумові груші або дозатори (2 шт.).

УВАГА! У цій роботі визначається коефіцієнт розподілу речовини між двома різними розчинниками. Одним із розчинників є вода. Досліджуваний компонент, наприклад, оцтова кислота, повинен бути добре розчинним у воді. Вивчення розподілу оцтової кислоти між водою і органічною речовиною проводиться за кімнатної температури.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Приготувати чотири розчини оцтової кислоти у воді приблизно наступних концентрацій: 1,2; 0,9; 0,6 і 0,3 моль/л. Піпеткою відбирають 25,0 мл кожного розчину і поміщають в окрему колбу з притертим корком місткістю 200-250 мл, туди ж піпеткою додати 25,0 мл органічного розчинника. Колби перемішують протягом 40 хв. Потім вміст колби витримують 20-25 хв для розділення шарів або суміш переливають в ділильну лійку і через декілька хвилин відділяють водний шар від неводного.

Після цього піпетками на 5 мл беруть по три проби з верхнього і нижнього шарів, слідкуючи, щоб краплі не попали з іншого шару. Для кожного шару необхідна окрема піпетка. Щоб відібрати пробу з нижнього шару, закривають пальцем верхній отвір піпетки і опускають її через верхній шар; при цьому крапля верхнього шару все ж попаде в носик піпетки. Щоб цю краплю видалити, не відкриваючи верхнього отвору піпетки, нагрівають піпетку рукою; повітря, що розширюється, виштовхне краплю. Якщо це здійснити не вдасться, тоді злегка видувають краплю.

Розділені в ділильній лійці органічний та водний шари можна перелити в окремі пронумеровані колби та відбирати проби з колб. Кожний з розчинів при досягненні рівноваги титрують по три рази і беруть середній результат. На цьому дослід закінчують.

Водний розчин титрують 0,5 М розчином лугу в присутності фенолфталеїну та визначають концентрацію кислоти у водному шарі за формулою:

$$C_{\text{кислоти}} = V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} / 5 = V_{\text{NaOH}} \cdot 0,5 / 5 = 0,1 V_{\text{NaOH}}, \quad (3.1)$$

де V_{NaOH} – об'єм титранта, C_{NaOH} – концентрація лугу.

Проби з органічного шару відбирають з допомогою гумової груші або дозатора. Пробу поміщають в колбу з притертим корком,

туди додають піпеткою 20 мл 0,03 М розчину лугу і декілька крапель фенолфталеїну. Суміш енергійно струшують протягом 1–2 хв до появи малинового забарвлення (надлишок лугу). Надлишок лугу титрують 0,02 н. розчином НСІ. Попередньо вияснюють, яка кількість соляної кислоти витрачається на титрування 20 мл лугу. Молярність кислоти в органічному шарі розраховують за формулою:

$$C_{\text{кислоти}} = (V_{\text{л}} - V_{\text{суміші}}) \cdot C_{\text{НСІ}} / 5, \quad (3.2)$$

де $V_{\text{суміші}}$ – кількість кислоти, витраченої на титрування суміші, мл; $V_{\text{л}}$ – об'єм кислоти, витраченої на нейтралізацію 20 мл лугу, який додається до проби з органічного шару, мл. Отримані дані зводять в табл. 3.1.

Під час розрахунків враховують, що етанова кислота, як і інші карбонові кислоти, у неполярних розчинниках існує, головним чином, у вигляді подвійних молекул, утворених за рахунок водневих зв'язків. У димерній молекулі ацетатної кислоти є два водневих зв'язки.

У воді оцтова кислота не димеризується, оскільки вода розриває димерні молекули і сама утворює водневі зв'язки з кислотою. У воді молекули оцтової кислоти у незначній мірі дисоціюють. В цій роботі дисоціацією оцтової кислоти нехтують.

Таблиця 3.1.

Результати титрування

суміш	$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$				$C_{\text{вода}}, \text{моль/л}$	
	Проба з водного шару					
	1	2	3	середнє		
1						
2						
3						
4						
суміш	$V_{\text{суміші}}, \text{мл}$				$C_{\text{орг}}, \text{моль/л}$	$C_{\text{орг}}/C_{\text{вода}}$
	Проба з органічного шару					
	1	2	3	середнє		
1						
2						
3						
4						

Коефіцієнт розподілу та константу асоціації визначають на основі залежності $C_1 = f(C_2/C_1)$:

$$C_1 = K^2 / (2K_{ac}) \cdot (C_2/C_1) - K / (2K_{ac}). \quad (3.3)$$

На графічній залежності $C_1 = f(C_2/C_1)$ отримується пряма з кутовим коефіцієнтом $A = K^2 / (2K_{ac})$ і вільним членом $B = K / 2K_{ac}$. Звідси обчислюємо K і K_{ac} :

$$K = A / B \quad (3.4)$$

$$K_{ac} = A / 2B^2. \quad (3.5)$$

Зробити висновок про можливість використання відповідного органічного розчинника для екстракції етанової кислоти. Вказати розмірність коефіцієнта розподілу та константи асоціації.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Енергія Гіббса та енергія Гельмгольца.
2. Мнемонічний квадрат та його властивості.
3. Повний і частинний диференціали термодинамічних потенціалів для відкритих систем.
4. Хімічний потенціал ідеального і реального газів.
5. Загальна характеристика розчинів та їх класифікація.
6. Різні способи вираження складу розчину.
7. Парціальні мольні величини і їх значення для розчинів.
8. Колігативні властивості розчинів.
9. Розподіл речовини між двома незмішуваними розчинниками. Закон розподілу, коефіцієнт розподілу. Ідеальні та реальні розчини.
10. Як графічно визначити константу асоціації і константу розподілу в системі вода – органічний неполярний розчинник – ацетатна кислота?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

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.

Прилади і 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

$$P_1 = V\rho g/n = P_2 = 2\pi r\sigma \quad (4.1)$$

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

$$\sigma_x = \sigma_{\text{ст}} \frac{n_{\text{ст}}\rho_x}{n_x\rho_{\text{ст}}}, \quad (4.2)$$

де $\sigma_{\text{ст}}$ – поверхневий натяг стандартної рідини (води) при температурі досліду (значення поверхневого натягу води за різних температур є в таблиці 1); σ_x – поверхневий натяг розчину досліджуваної речовини; $n_{\text{ст}}$ – число крапель стандартної рідини; n_x – число крапель розчину досліджуваної речовини.

Прилад для вимірювання поверхневого натягу сталагмометричним методом представлено на рис. 4.1. 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.

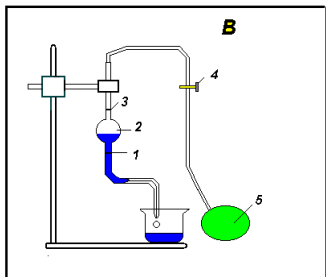


Рис. 4.1. Прилад для визначення поверхневого натягу методом відліку краплин.

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 відрізнятися 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.

3. Визначення густини досліджуваної речовини. Попередньо зважений сухий пікнометр заповнити рідиною і витримати при постійній температурі декілька хвилин. Після цього довести рівень рідини до мітки. При потребі витерти ззовні пікнометр фільтрувальним папером, а потім зважити його, заповненого рідиною. Визначити густину рідини як відношення маси до об'єму. Визначення бажано провести 2 рази з одним і тим же пікнометром і

взяти середній результат. Об'єм пікнометра встановити за масою та густиною води при температурі вимірювання. Густина води наводиться в табл. 6.1.

Таблиця 4.1.

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
25	0,99704	71,97

Обробка експериментальних результатів

1. За результатами вимірювань розраховують поверхневий натяг розчинів досліджуваної речовини за формулою (2), будують графік залежності $\sigma = f(C)$.

2. Визначивши експериментально залежність поверхневого натягу від концентрації і користуючись рівнянням Гіббса та значенням похідної $d\sigma/dC$, можна знайти значення адсорбції за різних концентрацій і визначити деякі параметри адсорбційного шару: максимальне значення адсорбції Γ_M , площу, яку займає молекула ПАР в насиченому шарі s_0 , товщину адсорбційного шару δ . Адсорбційна формула Гіббса або рівняння Гіббса записується у вигляді:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (4.3)$$

де C – рівноважна концентрація розчину ПАР, моль/л; R – універсальна газова стала ($8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} = 8,314 \cdot 10^7 \text{ ерг/(моль}\cdot\text{К)}$); T – абсолютна температура, К; $(-d\sigma/dC) = g$ – поверхнева активність, Дж·м·моль⁻¹.

3. Результати експерименту та розрахунків записують в таблицю 4.2.:

Таблиця 4.2.

Результати експерименту та розрахунків

Температура досліду _____ °С.
 Досліджувана речовина _____

	Вода	Розчини					
С, моль/л							
ρ, г/мл							
n							
σ, мН/м							
Δσ/ΔС,							
Γ, мкмоль/м ²							
С/Γ							

Γ_М = _____; s₀ = _____; δ = _____

Побудова ізотерми адсорбції графічним методом та визначення параметрів адсорбційного шару за допомогою рівняння Гіббса та Ленгмюра

Значення $d\sigma/dC$ в рівнянні Гіббса визначають за допомогою ізотерми поверхневого натягу графічним чи аналітичним методом. У першому випадку (графічний метод) можливі такі два способи:

1-й спосіб. В *наближених розрахунках* значення $d\sigma/dC$ заміняють величиною $\Delta\sigma/\Delta C$. Тоді

$$\Gamma = -\frac{C_{\text{сеп}}}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = -\frac{C_{\text{сеп}}}{RT} \cdot \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(C_2 - C_1)} \quad (4.4)$$

Знаходять значення $\Delta\sigma/\Delta C$ для розчинів 6-8 різних концентрацій. Для цього на початковій ділянці ізотерми поверхневого натягу, яка є найбільш крутою, через рівні інтервали концентрацій беруть значення $C_1, C_2, C_3 \dots$ і знаходять відповідні значення $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 \dots$. Розраховують: різниці $\Delta\sigma_1 = \sigma_2 - \sigma_1$; $\Delta C_1 = C_2 - C_1$; $C_{\text{сеп}} = 1/2(C_1 + C_2)$ і т.д.; підставляють їх в рівняння і знаходять питому адсорбцію Γ .

Приклад. Для розчинів масляної кислоти за $C_1 = 0,0103$ моль/л, значення $\sigma_1 = 65,45$ ерг/см², а за $C_2 = 0,0206$ моль/л відповідно $\sigma_2 = 59,78$ ерг/см².

За температури вимірювання 290 К:

$$\Delta\sigma/\Delta C = \frac{(59,78 - 65,45) \cdot 10^3}{0,0206 - 0,0103} = -550 \cdot 10^3 \text{ (ерг} \cdot \text{см} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$$

$$\Gamma = -\frac{0,0154 \cdot 10^{-3} \cdot (-550 \cdot 10^3)}{8,314 \cdot 10^7 \cdot 290} = 0,35 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/см}^2\text{)}$$

Обчисливши значення Γ для всіх взятих ділянок кривої, будують ізотерму адсорбції в координатах $\Gamma - C_{\text{ПАР}}$, наступний графік $C_{\text{ПАР}}/\Gamma = f(C_{\text{ПАР}})$, за яким визначають параметри адсорбційного шару.

2-й спосіб. Метод дотичних полягає в наступному: до кривої $\sigma = f(C_{\text{ПАР}})$ в 6-7 точках (не обов'язково експериментальних) будують дотичні (рис. 4.2). Для їх побудови можна використати такий простий метод: поблизу можливої точки дотику будують на графіку дві паралельні хорди і через їх середини проводять пряму до перетину з кривою $\sigma = f(C_{\text{ПАР}})$. Через отриману таким чином точку паралельно хордам проводять дотичну до перетину з віссю ординат. Можливий прийом “дзеркальної” побудови дотичної. З кожної точки, через яку проведена дотична, проводять також горизонтальні лінії до перетину з віссю ординат. Тангенс кута нахилу $\text{tg}\alpha$ дотичної до осі абсцис рівний першій похідній в цій точці. Тобто з даного рис.2: $\Delta\sigma/\Delta C = \text{tg } \alpha$, а оскільки $\text{tg}\alpha = -\text{tg}\varphi$; $\text{tg}\varphi = Z/C_B$; звідси

$$Z = -C_B \text{tg}\alpha = -C_B \Delta\sigma/\Delta C, \quad (4.5)$$

де Z – відрізок, що відтинається на осі ординат (CD) горизонтальною прямою (BC) проведеною через задану точку дотику, наприклад В, і дотичною до кривої $\sigma = f(C_{\text{ПАР}})$ у цій точці. Величину Z вимірюють в одиницях поверхневого натягу; C_B – концентрація ПАР, що відповідає точці В. Підставивши значення Z в рівняння Гіббса, одержуємо

$$\Gamma = Z/(RT) \quad (4.6)$$

лінійну форму рівняння Ленгмюра:

$$C/\Gamma = (K\Gamma_\infty)^{-1} + C/\Gamma_\infty \text{ або } C/\Gamma = (K\Gamma_M)^{-1} + C/\Gamma_M \quad (4.7)$$

Очевидно, що $\text{ctg}\alpha = \Gamma_\infty$ (або кутовий коефіцієнт цієї прямої $\text{tg}\alpha = \Gamma_\infty^{-1}$), де α – кут нахилу прямої $C_{\text{ПАР}}/\Gamma = f(C_{\text{ПАР}})$ до осі абсцис, а $1/(K\Gamma_\infty)$ – відрізок, що відтинається прямою на осі ординат. Знаючи Γ_∞ , знаходять константу адсорбційної рівноваги K .

Зазначені параметри можна визначати графічно (відношення відповідних катетів).

Визначивши для ряду точок на ізотермі поверхневого натягу відрізки Z , можна за одержаним рівнянням побудувати ізотерму адсорбції в координатах $\Gamma - C_{\text{ПАР}}$ (рис. 4.4). Графік $C_{\text{ПАР}}/\Gamma = f(C_{\text{ПАР}})$ (рис. 4.5) використовується для визначення параметрів адсорбційного шару. За відомим значенням Γ_{∞} визначають параметри адсорбційного шару: площу молекули s_0 , яку вона займає в насиченому адсорбційному шарі і товщину адсорбційного шару δ .

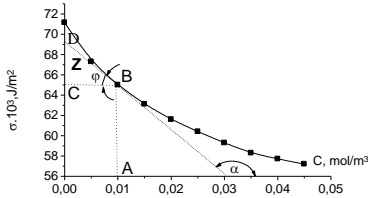


Рис. 4.2. Ізотерма поверхневого натягу 1,4-бутандіолу на межі поділу фаз рідина (водний розчин) – повітря.

За результатами залежності $\sigma = f(C_{\text{ПАР}})$ здійснюємо диференціювання з використанням пакету програм ORIGIN. Як результат одержуємо наступний графік – рис. 4.3 (чисельні результати, наведені в табл. 4.3., позначені зірочкою).

Таблиця 4.3.

Результати розрахунків з використанням графічного та числового(*) диференціювання

$C \cdot 10^2$, моль/м ³	σ , мДж/м ²	$-d\sigma/dC$, Дж/м ²	$-d\sigma/dC$, Дж/м ² (*)	Z , Дж/м ²	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ²	$(C/\Gamma) \cdot 10^{-4}$, м ⁻¹
0	71,15	--	0,77	--		--
0,5	67,3	0,496	0,615	0,248	0,985	0,50761
1	65	0,42	0,42	0,42	1,667	0,59988
1,5	63,1	0,322	0,34	0,483	1,997	0,75113
2	61,6	0,282	0,27	0,564	2,239	0,89326
2,5	60,4	0,238	0,23	0,595	2,362	1,05843
3	59,3	0,198	0,21	0,594	2,358	1,27226
3,5	58,3	0,16	0,16	0,56	2,223	1,57445
4	57,7	0,113	0,11	0,452	1,794	2,22965
4,5	57,2	0,061	0,10	0,2745	1,09	4,12844

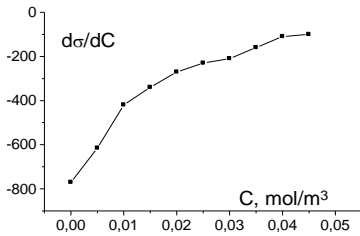


Рис. 4.3. Результат диференціювання вихідної кривої $\sigma = f(C_{\text{ПАР}})$ в ORIGIN

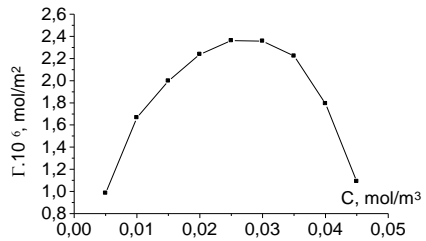


Рис. 4.4. Ізогерма адсорбції 1,4-бутандіолу.

Оскільки Γ_{∞} виражає кількість речовини, адсорбованої в моношарі на площі 1 см^2 (за умови одиниць вимірювання $[\Gamma] = \text{моль}/\text{см}^2$), то добуток $\Gamma_{\infty} N_A$ – вказує на число молекул на зазначеній площі. Тоді площа однієї молекули ПАР рівна

$$s_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}, \quad (4.8)$$

де N_A – число Авогадро $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Щоб розрахувати товщину адсорбційного шару δ , визначають масу речовини, адсорбованої на поверхні площею 1 см^2 . З однієї сторони, цю масу можна виразити як добуток значення Γ_{∞} на молярну масу речовини M , з іншої – як добуток об'єму адсорбційного шару (площею 1 см^2 і висотою δ) на густину адсорбованої речовини ρ .

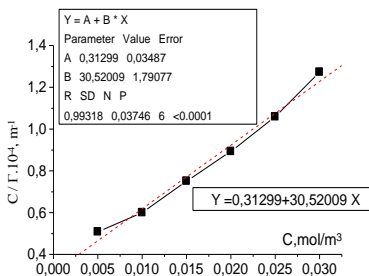


Рис. 4.5. Ізогерма адсорбції 1,4-бутандіолу в координатах лінійної форми рівняння Ленгмюра.

Тоді можемо записати наступне $\delta \rho = \Gamma_{\infty} M$. Звідки

$$\delta = \Gamma_{\infty} M / \rho. \quad (4.9)$$

Співставляючи розраховані значення товщини шару з довжиною молекули, що відоме з її будови, можна зробити висновок про орієнтацію молекул ПАР в адсорбційному шарі. В більшості випадків характерна вертикальна орієнтація молекул ПАР на межі розділу фаз, і тоді товщина адсорбційного шару δ співпадає з довжиною адсорбованої молекули.

Деколи на графіку $C_{\text{ПАР}}/\Gamma=f(C_{\text{ПАР}})$ спостерігають незначний розкид точок, що затруднює оцінку одержаної залежності. У таких випадках важко вибрати правильний нахил прямої і точно визначити вільний член (b_0) та кутовий коефіцієнт (b_1) прямої лінії: $y = b_0 + b_1x$. Для перевірки лінійності функції $y=f(x)$ і визначення констант b_0 та b_1 , найбільш близьких до істинного значення, рекомендується користуватися методом найменших квадратів. Цей метод можна використовувати і під час обробки дослідних результатів в інших роботах, а тому розрахункові формули приводяться в загальному вигляді. [$y = C/\Gamma$, $x = C$, $b_0 = 1/(K\Gamma_\infty)$, $b_1 = 1/\Gamma_\infty$].

Висновок про лінійний характер залежності $y=f(x)$ в методі найменших квадратів базується на визначенні вибіркового коефіцієнта кореляції.

Побудова ізотерми адсорбції аналітичним методом та визначення параметрів адсорбційного шару за допомогою рівняння Шишковського

Розрахунок Γ можна провести також за рівнянням Шишковського:

$$\Delta\sigma \equiv \sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + AC), \quad (4.10)$$

де σ_0 і σ – поверхневий натяг розчинника та розчину відповідно, A і B – емпіричні константи, C – рівноважна концентрація ПАР. Для цього необхідно впевнитись, що до експериментальних результатів застосовуване рівняння (4.10) і визначити константи A і B . Перевірку застосовуваності даного рівняння (4.10) зручно провести спочатку в області порівняно високих концентрацій, для яких за значної поверхневої активності речовини можна знехтувати одиницею в рівняння порівняно з AC , тобто $AC \gg 1$ тоді

$$\Delta\sigma = B \ln A + B \ln C \quad (4.11)$$

Якщо графік залежності $\Delta\sigma =f(\ln C)$ – являє собою пряму лінію, то рівняння Шишковського справедливе в області значних

концентрацій (або концентрацій, де спостерігається лінійна залежність). Константи A і B визначають за *лінійною ділянкою* залежності $\Delta\sigma = f(\ln C)$: константа B рівна тангенсу кута нахилу цієї прямої до осі абсцис (α), а константа $A = 1/C_0$, де C_0 – концентрація, за якої $\Delta\sigma = 0$.

Потім необхідно впевнитись, що рівняння Шишковського справедливе і в області малих концентрацій. Для цього за відомими значеннями констант A і B розраховують $\Delta\sigma$ за різних значень C за рівнянням Шишковського. Останнє можна вважати застосовуваним в області малих концентрацій, якщо експериментальні значення $\Delta\sigma$ і розрахункові відрізняються в межах похибки вимірювань.

Наступний етап – розрахунок адсорбції Гіббса Γ за різних концентрацій розчину. В цьому випадку рівняння Ленгмюра набуває вигляду

$$\Gamma = \frac{B}{RT} \cdot \frac{AC}{1 + AC} = \Gamma_{\infty} \frac{AC}{1 + AC} \quad (4.12)$$

Аналіз даного рівняння може привести до висновку, що за високих концентрацій розчину, коли $AC \gg 1$, питома адсорбція прагне до граничного значення $\Gamma_{\infty} = B(RT)^{-1}$. Таким чином, в цьому випадку також можна побудувати ізотерму адсорбції, а за формулою $\Gamma_{\infty} = B(RT)^{-1}$ знайти граничне значення величини адсорбції, розрахувати площу молекули ПАР s_0 за (4.8) та товщину адсорбційного шару δ за (4.9).

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 № 5



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 (~10 шт.), мірний циліндр на 50–100 мл, піпетка на 2 мл, 2 колби на 100–150 мл, термостійка конічна колба на 250 мл, дистильована вода, насичений розчин сірки в ацетоні, розчин каніфолі в ацетоні (2%), FeCl_3 (насич. розчин, 5%), AgNO_3 (1,7%), KI (1,7%), NH_4OH (5%), щавлева кислота 0,1 н.

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* – роздрібнений, 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; затримуться ультрафільтрами (целофан, пергамент); гетерогенні; нестійкі кінетично і термодинамічно; старіють з часом; видимі в оптичний мікроскоп.

Колоїдні (ультрамікрогетерогенні) 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 неопалесцеуючі, конус Тіндаля не спостерігається; частинки проходять через паперовий фільтр і ультрафільтри; гомогенні; стійкі кінетично і термодинамічно; не старіють; не видно в сучасні мікроскопи.

Таблиця 5.1.

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 сольвтуються, 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 (ПАВ), 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

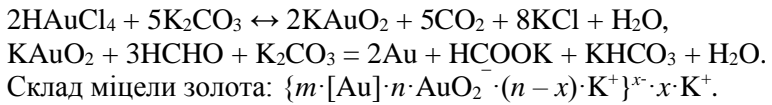
Конденсаційні методи одержання колоїдних систем. Шляхи одержання колоїдних розчинів пов'язані з тим, що колоїдні розчини займають проміжне положення за розміром частинок між молекулярними і грубодисперсними системами. Шлях укрупнення частинок при агрегації молекул або іонів носить назву конденсаційного 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.

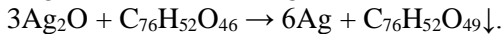
Реакції відновлення можуть проводитися із застосуванням захисних колоїдів або без них. Як захисні колоїди використовують

високомолекулярні речовини, які адсорбуються на поверхні колоїдних частинок і утворюють захисні плівки. Одержання золю золота:



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

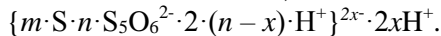
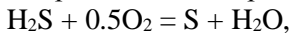
Одержання золю металічного срібла:



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

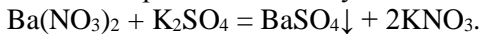
Процеси окиснення.

Одержання золю сірки:

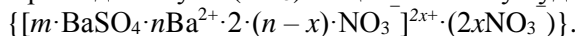


Реакції подвійного обміну.

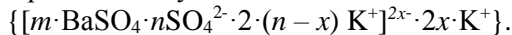
Золі важкорозчинних сполук:



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



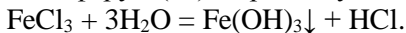
При надлишку K_2SO_4 золь матиме міцели такого складу:



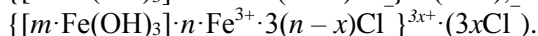
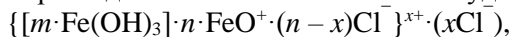
Методи гідролізу.

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.

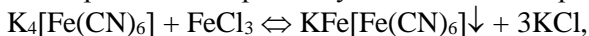
Фізико-хімічне диспергування або пептизація. Свіжий осад переводять у золь шляхом обробки пептизаторами: розчином електроліта, розчином поверхнево-активної речовини або розчинником. Під поняттям “свіжий осад” розуміється осад рухливої структури, між частинками якого є прошарки дисперсійного середовища 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:



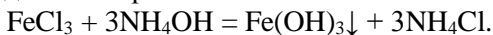
необхідно обробити осад розчином електроліту, в складі якого є іон-пептизатор, здатний до вибіркової адсорбції (згідно з правилом Панета – Фаянса). Це може бути розчин FeCl_3 або $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. У розчині FeCl_3 іоном-пептизатором є іон Fe^{3+} , у розчині $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – іон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Кожен з цих іонів може адсорбуватися на кристалах $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, добудовуючи їх кристалічну решітку і утворюючи шар потенціалутворюючих іонів. При цьому адсорбція іонів Fe^{3+} заряджає частинки осаду позитивно, а адсорбція іонів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – негативно. Золь утворюється в обох випадках.

Будова міцели золю:

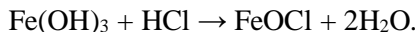
1. $\{m\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{Fe}^{3+} \cdot 3 \cdot (n-x) \cdot \text{Cl}^-]^{3x+} \cdot 3x\text{Cl}^-\}$,
2. $\{m\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot n[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \cdot 4 \cdot (n-x)\text{K}^+]^{4x-} \cdot 4x\text{K}^+\}$.

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.

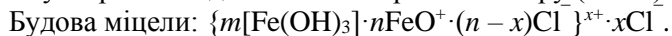
Осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ може бути одержаний при стехіометричному співвідношенні реагентів:



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



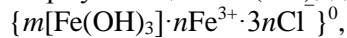
FeOCl дисоціює на іони FeO^+ і Cl^- і служить пептизатором. Пептизатор переводить частинки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в завислий стан за рахунок утворення подвійного електричного шару (ПЕШ).



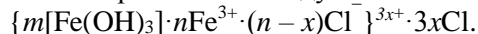
Кількість HCl має бути незначною, щоб не розчинити осад повністю.

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.* 200–250 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 скаламутити 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 лазурі.* До 5 мл 2%-го розчину FeCl_3 додати 1 мл насиченого розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Одержаний осад берлінської лазурі відфільтрувати і промити дистильованою водою. Потім, підставивши під лійку чисту пробірку, залити осад на фільтрі 0,1 н. шавлевою кислотою (пептизатор). При цьому утворюється синій золь берлінської лазурі.

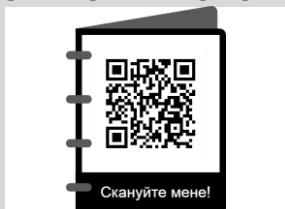
Обробка експериментальних даних

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 лазури 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 КВг концентрацією 0,006 моль/л. Напишіть формулу міцели золю.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6



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 (2M), K_2SO_4 (0,05M), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,05M), 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 ПАВ, 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 осади, 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. Фрейндліха. Вихідне положення: при коагуляції золів іони-коагулятори адсорбуються колоїдними частинками у відповідності з ізотермою адсорбції $A = Kc^{1/n}$. Фрейндліх 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. Фервеем, Я. Овербеком (1941). Між будь-якими частинками при їх зближенні виникає розклинючий 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:

$$U = U_{\text{відшт.}} + U_{\text{пр.}} = Be^{\chi h} - \frac{A}{h^2}, \quad (6.1)$$

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.

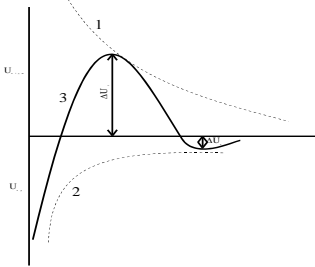


Рис. 6.1. Зміна енергії взаємодії між двома частинками: 1 – енергія відштовхування; 2 – енергія притягання; 3 – результуюча крива.

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 ($\Delta U_\alpha \leq kT$) 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 $\Delta U_\delta \approx \Delta U_\alpha \leq kT$, 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 ($\Delta U_\alpha \gg kT$) 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:

$$C_k = C \frac{\varepsilon(kT)^5}{A^2 e^6 z^6} s = const/z^6 \quad (6.2)$$

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:

$$c_k^I : c_k^{II} : c_k^{III} = \left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 729:64:1. \quad (6.3)$$

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

$$c_k^I : c_k^{II} : c_k^{III} = 500:25:1. \quad (6.4)$$

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 відповідні кількості дистильованої води і розчину електроліту згідно з табл. 6.1.

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

До відповідного розчину електроліту додавати золь по краплях і спостерігати за коагуляцією. Таким чином, отримують чотири розчини, в яких концентрація золю однакова (50 %), а

концентрація електроліту в кожній наступній більша, ніж у попередній, у два рази. Важливо відмітити, в яких пробірках відбулась явна коагуляція (помутніння). При помутнінні поставити в таблиці знак “+”, а при його відсутності – “-”.

Таблиця 6.1.

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	

Відмітити 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 золью з відповідним розведеним розчином електроліту і визначити, чи відбулася коагуляція. Результати досліду також занести до табл. 6.1.

Розрахувати поріг коагуляції (ммоль/л) за рівнянням:

$$C_{\text{пор}} = \frac{c \cdot g}{\omega} 1000, \quad (6.5)$$

де c – концентрація електроліту, моль/л, g – найменший об’єм розчину електроліту, достатній для коагуляції, мл, ω – об’єм золью, 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. Ковальчук Є.П. Фізична хімія / Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк. Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2007.
2. Короткова І.В., Маренич М. М. Фізична і колоїдна хімія: Лабораторний практикум. Полтава, 2018.
3. Лебедь В.І. Фізична хімія. Харків : Фоліо, 2007.
4. Староста В.І., Янчук О.М. Колоїдна хімія. Практикум : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. Луцьк : Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі Українки, 2014.
5. Яцков М.В., Буденкова Н.М., Мисіна О.І. Фізична і колоїдна хімія : навч. посібник. Рівне : НУВГП, 2016.
6. Гомонай В. . Фізична та колоїдна хімія : підручник для студ. вищ. навч. закл. Вид 3-тє. Вінниця : Нова Книга, 2014.
7. Кострижицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. Київ : Центр учбової літератури, 2008.
8. Самойленко С.О., Отрошко Н.О., Аксьонова О.Ф., Добровольська В.О. Фізична та колоїдна хімія: навч. посіб. Харків : Світ Книг, 2018.
9. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія: Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2017.
10. Цветкова Л.Б. Колоїдна хімія: теорія і задачі. Львів : Магнолія, 2019.
11. Яцимирський В.К. Фізична хімія. Київ : Перун, 2007.
12. Марчук О.В., Янчук О.М. Фізична хімія. Збірник задач. Луцьк :

РВВ «Вежа», 2006.

13. Янчук О.М. Фізична хімія. Комп'ютерні тести до залікового кредиту 1 “Основи хімічної та статистичної термодинаміки”. Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі Українки. Луцьк : ПП Іванюк В.П., 2018.
14. Янчук О.М. Фізична хімія. Комп'ютерні тести для студентів III курсу хімічного факультету спеціальностей 102 – Хімія та 014 – Середня освіта (хімія)”. Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі Українки. Луцьк : ПП Іванюк В.П., 2018.
15. Янчук О.М., Марчук О.В. Фізична хімія. Хімічна та статистична термодинаміка. Конспект лекцій для студентів факультету хімії, екології та фармації. Луцьк : ПП Іванюк В.П., 2021.
16. Марчук О.М., Янчук О.М. Фізична та колоїдна хімія. Методичні рекомендації до лабораторного практикуму для студентів спеціальності 226 “Фармація, промислова фармація”. Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі Українки. Луцьк : ПП Іванюк В.П., 2020.
17. Янчук О.М., Марчук О.В. Фізична хімія. Тестові завдання для студентів II курсу. Луцьк : ПП Іванюк В.П., 2023.

Навчально-методичне видання

Марчук Олег Васильович
Янчук Олександр Миколайович
Смітюх Олександр Вікторович

Фізична та колоїдна хімія

(частина перша)

ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ

014 СЕРЕДНЯ ОСВІТА (ХІМІЯ)

Друкується в авторській редакції

Верстка О. В. Марчука

Підписано до друку 16.03.2023. Формат 60x84 1/16
Ум. друк. арк. 1,64. Зам. № xxx. Тираж 50
Папір офсетний. Гарнітура Times. Друк офсетний

Друк ПП Іванюк В. П. 43021, м. Луцьк, вул. Винниченка, 63
Свідоцтво Держкомінформу
ВЛН № 31 від 04.02.2004 р.