

**Волинський національний університет
імені Лесі Українки
Навчально-науковий інститут хімії та екології**

**Олег Марчук, Олександр Смітюх,
Ірина Руда, Олександр Янчук**

Фізична та колоїдна хімія

**Методичні рекомендації до лабораторного практикуму
для здобувачів освіти
спеціальності G13 Харчові технології**



Луцьк – 2026

УДК 544

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Волинського національного університету
імені Лесі Українки
(протокол № 7 від 18 березня 2026 року)*

Рецензенти:

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

М 30 Марчук О., Смітюх О., Руда І., Янчук О. Фізична та колоїдна хімія. Методичні рекомендації до лабораторного практикуму для студентів спеціальності G13 Харчові технології / Олег Марчук, Олександр Смітюх, Ірина Руда, Олександр Янчук. – Луцьк: ПП Іванюк В. П., 2026. – 68 с.

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

Для здобувачів освіти напрямку підготовки бакалавр (спеціальність G13 Харчові технології), лаборантів і викладачів, що проводять лабораторні заняття.

УДК 544

© Марчук О., Смітюх О.,

Руда І., Янчук О. М. 2026

© Волинський національний університет
імені Лесі Українки, 2026

Лабораторна робота № 1. Визначення теплот нейтралізації кислот та розчинення солей	4
Лабораторна робота № 2. Вивчення хімічної рівноваги реакції $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$	12
Лабораторна робота № 3. Визначення молярної маси розчиненої речовини криоскопічним методом	17
Лабораторна робота № 4. Вивчення залежності ЕРС від концентрації електроліту для гальванічного елемента Данієля – Якобі	22
Лабораторна робота № 5. Окисно-відновне потенціометричне титрування	28
Лабораторна робота № 6. Вивчення адсорбції органічної кислоти на межі розділу тверде тіло - рідина	36
Лабораторна робота № 7. Дослідження залежності поверхневого натягу рідини від концентрації розчину	41
Лабораторна робота № 8. Визначення молекулярної маси полімеру методом віскозметрії	48
Лабораторна робота № 9. Одержання дисперсних систем	53
Лабораторна робота № 10. Визначення порогу коагуляції золю ферум (III) гідроксиду	59
Рекомендована література	66

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

Визначення теплот нейтралізації кислот 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.

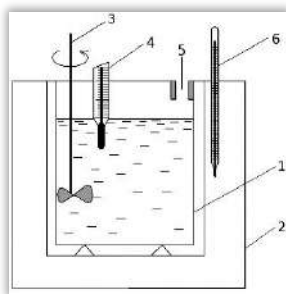


Рис. 1.1. Схема приладу для визначення інтегральної теплоти розчинення солі:

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 – кількість речовини солі, моль, 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 ZnSO₄). Для цього в калориметричну склянку із мішалкою вливають піпеткою 20 мл дистильованої води і протягом приблизно 2 хв визначають її початкову температуру ($t_{\text{поч}}$) з точністю до 0,1 градуса. 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 $\Delta H_m = 17,28$ кДж/моль або 1 моль ZnSO₄ в 1 л води $\Delta H_m = -77,91$ кДж/моль (вибирається одна з солей за вказівкою викладача). Оскільки в калориметричній склянці міститься 0,02 л води, то необхідно брати:

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

Наважку KCl вираховують за формулою:

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

Наважку ZnSO₄ вираховують 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 кінцева 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			K, Дж/град
		$t_{\text{поч}}$	$t_{\text{кін}}$	Δt	
KCl					
ZnSO ₄					

Після обчислення сталої калориметра за калій хлоридом та безводним цинк сульфатом потрібно знайти середнє арифметичне значення \bar{K} . Визначивши сталу калориметра, теплові ефекти у всіх наступних дослідах обчислюють за формулою:

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

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 луку 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 луку:

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

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
	$t_{\text{поч1}}$	$t_{\text{поч2}}$	$t_{\text{поч}}$	$t_{\text{кін}}$	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 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 кДж/моль). Результати експерименту записати в табл. 1.3.

Таблиця 1.3.

Результати визначення теплоти нейтралізації слабкої основи слабкою кислотою

Процес	Температура, °C					Q	ΔH
	$t_{\text{поч1}}$	$t_{\text{поч2}}$	$t_{\text{поч}}$	$t_{\text{кін}}$	Δt	Дж	кДж/моль
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	$\Delta H,$ кДж/моль
		$t_{\text{поч}}$	$t_{\text{кін}}$	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:

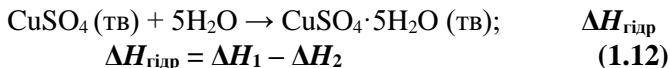
$$\Delta H_m = Q M_{\text{солі}} / m_{\text{солі}} \text{ (Дж/моль)}, \quad (1.11)$$

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.

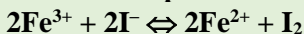
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

- 1.1. Дайте визначення термодинамічної системи та наведіть приклади відкритих, закритих і ізолюваних систем.
- 1.2. Поясніть, як за рівнянням Кірхгоффа визначається зміна теплоти реакції при підвищенні температури та для яких типів реакцій цей ефект проявляється найпомітніше.
- 1.3. Поясніть сутність інтенсивних і екстенсивних параметрів термодинамічної системи та наведіть приклади кожного з них.
- 1.4. Поясніть принцип дії калориметра, використаного в лабораторній роботі, та обґрунтуйте, яким чином за його допомогою можна визначати теплові ефекти хімічних реакцій.
- 1.5. Поясніть, у чому полягає суть ізотермічних, ізохорних, ізобарних, адіабатних та оборотних процесів і в чому полягає їхня відмінність з термодинамічної точки зору.
- 1.6. Поясніть фізичний зміст внутрішньої енергії. Які види енергії вона включає, а які – ні?
- 1.7. Що таке калориметрична стала, як її визначають експериментально та яку роль вона відіграє у розрахунках теплових ефектів?
- 1.8. Поясніть, як експериментально визначають тепловий ефект розчинення солей у калориметрі та які фізичні величини необхідно виміряти для його обчислення.
- 1.9. Сформулюйте перший закон термодинаміки, поясніть його фізичний зміст і наведіть загальний математичний вираз, що відображає зв'язок між теплотою, роботою та зміною внутрішньої енергії системи.
- 1.10. Поясніть, у чому полягає різниця між ізохорним і ізобарним тепловими ефектами реакції та як вони взаємопов'язані з точки зору термодинаміки.
- 1.11. Чому при розчиненні KCl спостерігається зниження температури розчину, тоді як при розчиненні $ZnSO_4$ - її підвищення? Як це пов'язано зі зміною ентальпії процесу?
- 1.12. Поясніть, у чому полягає різниця між тепловими ефектами хімічних реакцій, виміряними за умов сталого об'єму та сталого тиску. В яких випадках ці теплові ефекти однакові і чому?
- 1.13. Як за стандартними ентальпіями утворення або згоряння обчислюють тепловий ефект реакції за законом Гесса?

- 1.14.** Опишіть, як у лабораторній роботі визначають теплоту нейтралізації кислоти основою. На які додаткові процеси слід звертати увагу для отримання точного значення теплового ефекту?
- 1.15.** Як енергія хімічних зв'язків впливає на величину ентальпії реакції? Наведіть приклад термохімічного рівняння та поясніть його енергетичний зміст.
- 1.16.** У чому суть другого закону термодинаміки, і як він визначає напрям самочинних процесів у природі?
- 1.17.** Дайте визначення поняттю “ентропія”. Як записується її математичний вираз для оборотних та необоротних процесів?
- 1.18.** Як на основі експериментальних даних обчислюють теплоту гідратування $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$? Яке термохімічне рівняння описує цей процес?
- 1.19.** Поясніть, які види процесів у лабораторній роботі (розчинення, нейтралізація, гідратування) є ендотермічними, а які - екзотермічними, і чому.
- 1.20.** Що таке термодинамічні потенціали (енергії Гіббса та Гельмгольца)? Як за їх зміною визначають напрямок і можливість самочинного процесу?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Вивчення хімічної рівноваги реакції



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

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 40 *мл* калій іодиду (спочатку 50 *мл*, потім відібрати 10 *мл*), та 60 *мл* ферум хлориду (спочатку 50 *мл*, а потім ще 10 *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 задачі 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:

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

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+} :

$$C^{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - C_{Fe^{2+}}$$

або:

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

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

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

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:

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

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

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			60	40				

Після виконання експерименту потрібно:

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

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

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

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

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

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

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

$$K_C = \text{_____} \pm \text{_____} .$$

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

- 2.1. Що таке хімічна рівновага і які її основні ознаки?
- 2.2. Запишіть хімічне рівняння реакції між Fe^{3+} та I^- , яку досліджують у лабораторній роботі.
- 2.3. Що означає константа рівноваги реакції, як її можна визначити експериментально?
- 2.4. Як за допомогою титрування йоду натрій тіосульфатом визначають рівноважну концентрацію I_2 ?
- 2.5. Чому під час титрування йоду застосовують крохмаль як індикатор?
- 2.6. Яке співвідношення між рівноважними концентраціями Fe^{2+} і I_2 ?
- 2.7. Як обчислюється рівноважна концентрація Fe^{3+} ?
- 2.8. Як визначають рівноважну концентрацію I^- за результатами експерименту?
- 2.9. Чому для приготування реакційних сумішей беруть різні співвідношення вихідних розчинів FeCl_3 та KI ?
- 2.10. Який об'єм проби береться для титрування йоду і чому саме такий?
- 2.11. Коли вважають, що хімічна рівновага в системі настала? Який критерій використовується в досліді?
- 2.12. Запишіть формулу для розрахунку константи рівноваги K_c реакції $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- = \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{I}_2$.
- 2.13. Як розрахувати початкову концентрацію Fe^{3+} у реакційній суміші з урахуванням розведення?
- 2.14. Як розрахувати початкову концентрацію I^- у реакційній суміші?
- 2.15. Як визначити ступінь перетворення α для FeCl_3 та KI ?
- 2.16. Які основні похибки можуть виникнути при проведенні експерименту і як їх можна зменшити?
- 2.17. Як залежить значення константи рівноваги від температури? Який закон це описує?
- 2.18. Чим відрізняється вираз для K_c реакції в розчинах від виразів для K_p у газових системах?
- 2.19. Які особливості має вираз константи рівноваги для гетерогенних реакцій? Наведіть приклад.
- 2.20. Чому результати експерименту порівнюють із середнім значенням константи рівноваги та визначають похибку?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Визначення молярної маси розчиненої речовини криоскопічним методом



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

Прилади і реактиви: прилад для криоскопічних 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 молярне 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. Кріоскопічна 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.

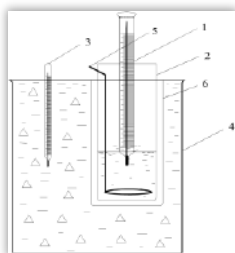


Рис. 3.1. Схема приладу для кріоскопічних досліджень:
1 – термометр, 2 – пробірка,
3 – звичайний термометр,
4 – товстостінна склянка, заповнена охолоджувальною сумішшю, 5 – мішалка, 6 – широка пробірка (повітряна оболонка).

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).

$$\omega_2 = \frac{100 \cdot M_2 \cdot \Delta t_{\text{зам}}}{1000 \cdot K + M_2 \cdot \Delta t_{\text{зам}}} \quad (3.3)$$

Результати вимірювань записують у табл. 3.1:

Таблиця 3.1.

Результати експерименту та розрахунків

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

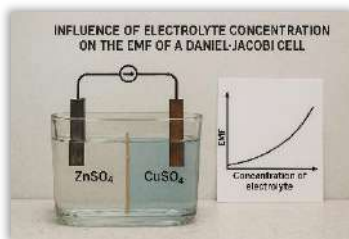
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

- 3.1.** Що таке температура кристалізації розчину та чим вона відрізняється від температури замерзання чистого розчинника?
- 3.2.** Чому температура замерзання розчину завжди нижча, ніж у чистого розчинника?
- 3.3.** Сформулюйте вираз для зниження температури замерзання розчину. Які величини входять у це рівняння?
- 3.4.** Що таке кріоскопічна константа та яке її значення для води?
- 3.5.** Чому кріоскопічну константу вважають умовною (екстраполяційною) величиною?
- 3.6.** У чому полягає принцип кріоскопічного методу визначення молярної маси речовини?
- 3.7.** Які основні етапи проведення експерименту з визначення молярної маси розчиненої речовини?
- 3.8.** Для чого у досліді використовується охолоджуюча суміш (лід/сніг із сіллю)?
- 3.9.** Чому під час кристалізації температура спочатку зростає після переохолодження, а потім стає сталою?
- 3.10.** Як визначають температуру замерзання експериментально і чому дослід повторюють двічі?
- 3.11.** Як обчислюється молярна маса речовини за кріоскопічним методом (наведіть формулу)?
- 3.12.** Яке значення має точність вимірювання температури для правильності визначення молярної маси?
- 3.13.** Чому необхідно знати істинні значення молярної маси та концентрації для оцінки похибки експерименту?
- 3.14.** Які причини можуть призвести до відхилення експериментального значення молярної маси від істинного?
- 3.15.** Як впливає дисоціація електролітів на результати кріоскопічних вимірювань?
- 3.16.** Які інші колігативні властивості розчинів, окрім зниження температури замерзання, вам відомі?
- 3.17.** У чому полягає другий закон Рауля для розчинів?

- 3.18.** Який фізичний зміст має парціальна мольна величина і як вона використовується у термодинаміці розчинів?
- 3.19.** Як співвідносяться криоскопічний метод і метод вимірювання осмотичного тиску при визначенні молекулярної маси?
- 3.20.** Наведіть приклади практичного застосування криоскопічного ефекту (зниження температури замерзання).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

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



Прилади та реактиви: Один з приладів, що вимірює ЕРС: вольтметр В7-21 або В7-35, йономер І-160 або І-500; мідний та цинковий 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), йономерами (І-160 або І-500).

Завдання 1. Вимірювання ЕРС елемента Даніеля – 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

1.1. 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 підготувати електроди. Мідну пластинку і цинковий брусок потрібно зачистити шліфувальним папером та витерти

фільтрувальним 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 Даніеля-Якобі вольтметром В7-35.

1.2. До відповідних клем вимірювального приладу підключити (враховуючи полярність) електроди. Пам'ятайте, що потенціал мідного електрода більший від потенціалу цинкового електрода.

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

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

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

(де $\varphi_{Me^{z+}|Me}^{\circ}$ – стандартний потенціал електрода за $a_{Me^{z+}} = 1$ і $\gamma_{Me^{z+}} = 1$ – 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.

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)

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

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:

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

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			
0,25	0,104	1,0	0,043			
0,1	0,154	1,0	0,043			

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, %
0,05	0,217	1,0	0,043			
0,05	0,217	0,5	0,063			
0,10	0,154	0,25	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	0,25	0,104			

Зробити висновок щодо різниці між експериментальними та обчисленими величинами ЕРС.

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 на основі рівняння Нернста.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

2.1. Виготовити по 5 напівелементів для кожного з електродитів:

Cu | 1 М CuSO₄

Zn | 1 М ZnSO₄;

Cu | 0,5 М CuSO₄

Zn | 0,5 М ZnSO₄;

Cu | 0,2 М CuSO₄

Zn | 0,2 М ZnSO₄

Cu | 0,1 М CuSO₄;

Zn | 0,1 М ZnSO₄

Cu | 0,05 М CuSO₄

Zn | 0,05 М ZnSO₄

2.2. Скласти два кола та виміряти їх ЕРС.

(-) Ag | AgCl | KCl(нас.) || CuSO₄(xM) | Cu (+)

(I)

(-) Zn | ZnSO₄(xM) || KCl(нас.) | AgCl | Ag (+)

(II)

У першому колі (I) хлорсрібний електрод відіграє роль негативного, у другому (II) – 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.

2.3. Потенціали окремих електродів розрахувати за такими формулами:

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

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

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

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

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

Значення дослідних та обчислених електродних потенціалів записують у табл. 4.2 і розраховують відносну похибку.

Таблиця 4.2.

Результати визначення потенціалів мідного та цинкового електродів

Схема кола	$C_{\text{електроліту, моль/л}}$	E_x, B	$(\varphi_x)_{\text{досл.}, B}$	$(\varphi_x)_{\text{обчсл.}, B}$	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				

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

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

- 4.1. Що таке електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента?
- 4.2. У чому полягає принцип дії елемента Данієля-Якобі?
- 4.3. Які електроди використовуються в елементі Данієля-Якобі?
- 4.4. Для чого застосовується сольовий місток у гальванічних елементах?
- 4.5. Як впливає концентрація іонів у розчині на величину електродного потенціалу?
- 4.6. Запишіть та поясніть рівняння Нернста для електрода першого роду.
- 4.7. Яке значення стандартних потенціалів мають мідний та цинковий електроди при 298 К?
- 4.8. Як обчислюється стандартна ЕРС елемента Данієля-Якобі?
- 4.9. Які фактори, крім концентрації, можуть впливати на ЕРС гальванічного елемента?
- 4.10. У чому різниця між активністю іона та його молярною концентрацією?
- 4.11. Яке обладнання необхідне для проведення даної лабораторної роботи?
- 4.12. Чому перед зануренням у розчин електроди необхідно зачищати шліфувальним папером?
- 4.13. Чому важливо уникати бульбашок повітря в сольовому містку?
- 4.14. Які прилади можна використовувати для вимірювання ЕРС у роботі?
- 4.15. Як визначається полярність електродів у зібраному елементі?
- 4.16. Як можна розрахувати ЕРС елемента Данієля-Якобі при зміні концентрацій електролітів?
- 4.17. Чому необхідно порівнювати експериментальні та розраховані значення ЕРС?
- 4.18. Яким чином обчислюється відносна похибка результатів досліджу?
- 4.19. Які тенденції спостерігаються у зміні ЕРС при зменшенні концентрації CuSO_4 ?
- 4.20. Які висновки можна зробити щодо відповідності теоретичних і експериментальних результатів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

Окисно-відновне потенціометричне титрування



Мета роботи: визначити концентрацію йонів Fe^{2+} при титруванні перманганатом.

Прилади і матеріали: чарунка для потенціометричного титрування з платиновим індикаторним електродом; магнітна мішалка, електрод порівняння (насичений хлорсрібний); йономер лабораторний I-130; титрований розчин калій перманганату; розчин ферум (II) сульфату; розчин сульфатної кислоти.

Потенціометричне титрування

Потенціометричним титруванням називають метод визначення концентрації або кількості речовини з потенціометричних кривих титрування, які одержують багаторазовим вимірюванням ЕРС кола після кожного додавання порції титранта до розчину, котрий знаходиться в системі, складеній із індикаторного електрода й електрода порівняння. Титрант додають до розчину, що титрується, малими порціями (по 0,1-0,2 мл), поки реакція із визначуваною речовиною не закінчиться, а для одержання кривої титрування розчин перетитрують на 30-50 %.

Потенціометричне визначення кінцевої точки титрування можливе, коли в області точки еквівалентності спостерігається різка зміна потенціалу індикаторного електрода (стрибок потенціалу), а це відбувається в тому випадку, коли в області точки еквівалентності спостерігається різка зміна концентрації тих йонів, які визначаються. Потенціал електрода порівняння у процесі титрування не змінюється. Як електроди порівняння найчастіше використовують хлоросрібний або каломельний.

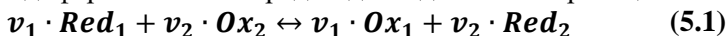
Індикаторним називається електрод, яким користуються при потенціометричному титруванні для визначення еквівалентної точки.

Індикаторні електроди підбирають залежно від типу реакції, яка лежить в основі визначення. Для титрування оборотних окисно-відновних систем користуються індиферентними електродами (окисно-відновне потенціометричне титрування). Для титрування кислот чи основ використовують електроди, потенціали яких залежать від **pH** розчину – водневий, хінгідронний, скляний (потенціометричне титрування за методом нейтралізації). Широко використовується також потенціометричне титрування за методом осадження або комплексоутворення. В останньому випадку робочий електрод повинен бути оборотним відносно йона, котрий у процесі титрування утворює осад або комплекс.

Залежність потенціалу індикаторного електрода **E**, виміряного відносно електрода порівняння, від об'єму доданого титранта становить собою інтегральну криву титрування.

Диференційну криву титрування, яка дозволяє точніше визначити точку еквівалентності, одержують, будуючи залежність відношення зміни потенціалу до зміни об'єму доданого титранта від об'єму цього титранта. Типові інтегральна та диференційна криві титрування зображені на рис. 5.1.

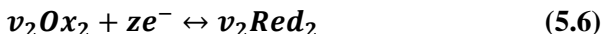
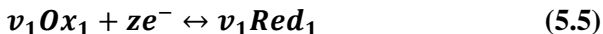
Аналітичний вираз для кривих титрування розглянемо на прикладі окисно-відновного титрування. Окисно-відновному титруванню відновленої форми **Red₁** окиснювачем **Ox₂** відповідає хімічна реакція, котра супроводжується переносом електронів через індиферентний електрод згідно з двома напівреакціями:



Звичайно, повинна справджуватися рівність:

$$v_1 z_1 = v_2 z_2 = z \quad (5.4)$$

де **z** - число електронів, котре відповідає одноразовому перебігу окисно-відновної реакції. Тобто напівреакції можна записати в такому виді:



Оскільки електрод оборотний за цими двома реакціями, то його потенціал дорівнює:

$$E = E_{01} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox_1]^{v_1}}{[Red_1]^{v_1}} = E_{02} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox_2]^{v_2}}{[Red_2]^{v_2}} \quad (5.7)$$

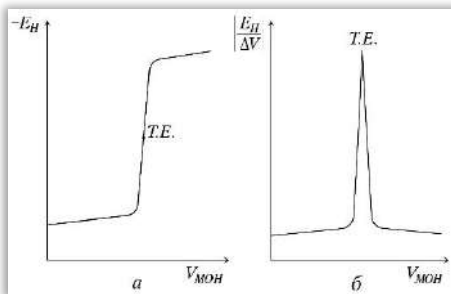


Рис. 5.1. Типові криві потенціометричного титрування сильної кислоти сильним лугом: а – інтегральна; б – диференційна; E_H – потенціал індикаторного електрода відносно електрода порівняння; V_{MOH} – об’єм доданого луку; $T.E.$ – точка еквівалентності.

Значок “0” біля E поставлено внизу, щоб підкреслити, що в рівнянні в загальному випадку використовується стандартний потенціал окисно-відновної електродної реакції відносно деякого вибраного електрода порівняння (лише за водневою шкалою $E_0 = E^0$).

Коли титрується розчин, котрий містить спочатку тільки Red_1 , то для будь-якого моменту титрування (якщо концентрація виражена в моль/л):

$$v_2[Ox_1] = v_1[Red_1] \quad (5.8)$$

В еквівалентній точці, крім того, маємо:

$$v_2 \cdot Red_1 + v_2 \cdot Ox_1 = v_1 \cdot Ox_2 + v_1 \cdot Red_2 \quad (5.9)$$

а отже,

$$v_1[Ox_2] = v_2[Red_1] \quad (5.10)$$

Використовуючи вираз для потенціалу електрода з урахуванням попередніх рівностей для точки еквівалентності знаходимо:

$$(v_1 + v_2) \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = E_{02} - E_{01} \quad (5.11)$$

Якщо підставити $\frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$ у вираз для потенціалу електрода, то одержимо:

$$E_{\text{т.е.}} = \frac{v_2 E_{01} + v_1 E_{02}}{v_2 + v_1} \quad (5.12)$$

Якщо до розчину об'ємом V , що містить a моль Red_1 , додано x моль сильного окисника Ox_2 , то практично весь Ox_2 перейде в Red_2 , а концентрація Red_1 зменшиться на $\frac{v_1}{v_2} \times \frac{x}{V}$ і буде дорівнювати $\frac{a}{V} - \frac{v_1}{v_2} \times \frac{x}{V}$, а концентрація $\text{Ox}_1 - \frac{v_1}{v_2} [\text{Red}_2] = \frac{v_1}{v_2} \times \frac{x}{V}$.

Для кривої потенціометричного титрування одержуємо:

$$\begin{aligned} E &= E_{01} + \frac{v_1 RT}{zF} \ln \frac{\frac{v_1 x}{v_2}}{a - \frac{v_1 x}{v_2}} = \\ &= E_{01} + \frac{v_1 RT}{zF} \ln \frac{v_1 x}{v_2 a - v_1 x} \end{aligned} \quad (5.13)$$

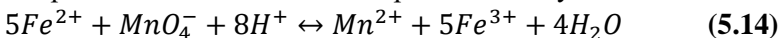
тобто в точці еквівалентності при $v_1 x = v_2 a$ різко змінюється E (рис. 5.1). У той же час різкий підйом ($E-x$) - кривої (очевидно, що $V = \text{const} \cdot x$) передує області повільної зміни E з x , причому найменшому значенню dE/dx , як свідчить аналіз другої похідної d^2E/dx^2 , відповідає значення $v_2 a / 2v_1$; при цьому відтитрована половина Red_1 . Цьому значенню, як випливає з останнього рівняння, відповідає $E = E_{01}$.

Отже, за точкою перегину кривої титрування можна наближено оцінити значення стандартного потенціалу окисно-відновної системи. Точніша оцінка вимагає врахування коефіцієнтів активності.

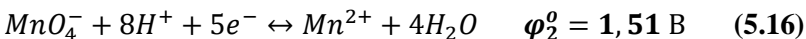
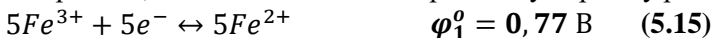
Ділянка кривої $E-x$ (після точки еквівалентності) відповідає надлишку окисника Ox_2 і може розглядатися як крива зворотного титрування Ox_2 сильним відновником Red_1 .

Із рис. 5.2 зрозуміло, що стрибок потенціалу в точці еквівалентності тим вищий, чим більша різниця стандартних потенціалів титрованої і титруючої систем $E_{02} - E_{01}$ і, як свідчить практика, ця різниця не повинна бути меншою за 0,20 - 0,35 В.

Загальне рівняння окисно-відновної реакції записується так:



Оборотні напівреакції, які відповідають одноразовому перебігу реакції:



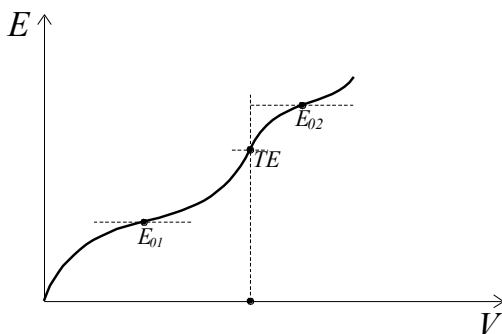


Рис. 5.2. Типова крива окисно-відновного титрування сильного відновника сильним окисником: V - об'єм доданого титранта; E_{01} і E_{02} – стандартні потенціали титрованої і титруючої систем відносно вибраного електрода порівняння.

Для розрахунку теоретичної кривої потенціометричного титрування до точки еквівалентності слід користуватися формулою для потенціалу окисно-відновного електрода $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$:

$$E = E_{02} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{V}{V_{\text{т.е.}} - V} \quad (5.17)$$

де $V_{\text{т.е.}}$ і V – об'єм титранта в точці еквівалентності та до точки еквівалентності відповідно. Після точки еквівалентності крива титрування розраховується за формулою для потенціалу іншого окисно-відновного електрода, а саме $\text{Pt}|\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}$:

$$E = E_{02} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{V - V_{\text{т.е.}}}{V_{\text{т.е.}}} \quad (5.18)$$

де V – об'єм титранта після точки еквівалентності. Під час розрахунку теоретичної кривої потенціометричного титрування приймається, що $\text{pH} = 0$, а E_{01} та E_{02} обчислюються відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння і відповідно дорівнюють 0,57 та 1,31 В. Як впливає із рівняння (5.12), потенціал індикаторного електрода в точці еквівалентності при $\text{pH} = 0$ дорівнює $(0,77 + 5 \cdot 1,51)/6 = 1,39$ В (відносно стандартного водневого електрода) і $(0,57 + 5 \cdot 1,31)/6 = 1,19$ В (відносно насиченого хлорсрібного електрода, потенціал якого вважати рівним 0,20 В).

Об'єм титранта в точці еквівалентності $V_{\text{т.е.}}$ визначається з експериментальної кривої титрування $E = f(V)$, а уточнюється з

диференційної кривої титрування $\Delta E/\Delta V = f(V)$.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

У роботі використовується установка, схема якої зображена на рис. 5.3.

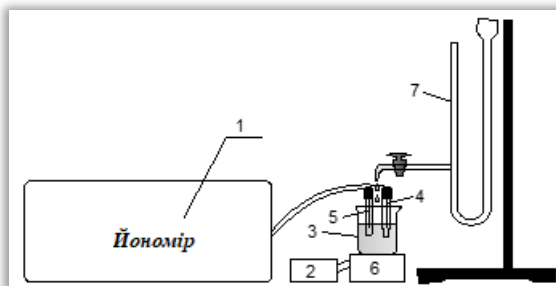


Рис. 5.3. Установка для потенціометричного титрування:
1 – йономір; 2 – блок управління; 3 – склянка; 4 – електрод порівняння; 5 – індикаторний електрод; 6 – магнітна мішалка; 7 – мікробюретка

Для титрування використовують чарунку (мірну склянку на 100 мл) з платиновим індикаторним електродом, і титрують розчином калій перманганату приблизно такої ж концентрації, що і ферум (II) сульфат, або приблизно вдвічі більшої. Розчин перемішується магнітною мішалкою. Розчин титранта доливають по 0,1 мл і записують значення електродного потенціалу платинового електрода відносно насиченого хлорсрібного електрода.

У присутності лаборанта чи викладача скласти установку для потенціометричного титрування (рис. 5.3). Пробу ферум (II) сульфату, підкислену концентрованою сульфатною кислотою треба довести до об'єму 50 мл дистильованою водою, перелити у склянку і поставити на магнітну мішалку. Занурити електродну систему в склянку з розчином, при цьому бажано, щоб хлорсрібний електрод був встановлений на декілька мілілітрів нижче від індикаторного. Заповнити мікробюретку 0,01 н. розчином KMnO_4 . Увімкнути йономір в мережу та прогріти протягом 15 хв. Записати значення потенціалу.

Таблиця 5.1.

Результати експерименту

V_{KMnO_4} , мл	E_x , В	$\Delta E/\Delta V$	E , В
0			
0,1			
0,2			
0,3			
0,4			
0,5			
0,6			
0,7			
0,8			
0,9			
1,0			
1,1			
1,2			
.....			

Далі титрують вихідний розчин, додаючи по 0,1 мл титранта, кожен раз записуючи значення потенціалу. Після різкого стрибка потенціалу продовжують титрування (витрачаючи додатково після різкого стрибка понад 2 мл титранта).

Результати вимірювань та обчислень записати в табл. 5.1. В цій таблиці E_x , E – відповідно експериментальне та розраховане значення електродного потенціалу платинового електрода відносно хлорсрібного електрода.

Завдання:

1. Побудувати графіки $E = f(V)$ та $\Delta E/\Delta V = f(V)$. Визначити об'єм титранту в точці еквівалентності.
2. Визначити молярну концентрацію йонів Fe^{2+} в досліджуваному розчині.
3. Розрахувати теоретичну криву потенціометричного титрування.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

- 5.1. Що таке потенціометричне титрування і в чому його принципова відмінність від прямої потенціометрії?

- 5.2. Що таке точка еквівалентності та кінцева точка титрування? Чому вони не співпадають повністю?
- 5.3. Які типи потенціометричного титрування ви знаєте?
- 5.4. Які електроди можуть виконувати роль індикаторних при потенціометричному титруванні?
- 5.5. Які електроди зазвичай використовують як електроди порівняння і чому?
- 5.6. Яка умова забезпечує різкий стрибок потенціалу в точці еквівалентності?
- 5.7. Що таке інтегральна крива титрування і що таке диференційна крива?
- 5.8. Як за допомогою потенціометричного титрування можна визначати стандартні потенціали окисно-відновних систем?
- 5.9. Від чого залежить величина стрибка потенціалу в точці еквівалентності?
- 5.10. У чому полягають переваги потенціометричного титрування порівняно з візуальним (індикаторним)?
- 5.11. Яке обладнання використовується для проведення окисно-відновного потенціометричного титрування?
- 5.12. Чому під час дослідів розчин необхідно перемішувати магнітною мішалкою?
- 5.13. Чому електрод порівняння бажано розташовувати трохи нижче індикаторного?
- 5.14. Як підготовлюють розчин ферум(II) сульфату для титрування?
- 5.15. Яке значення має вибір концентрації титранта відносно досліджуваного розчину?
- 5.16. Як експериментально визначається точка еквівалентності за кривою $E = f(V)$?
- 5.17. Як із диференційної кривої $\Delta E / \Delta V = f(V)$ уточнюють об'єм титранта в точці еквівалентності?
- 5.18. Як можна наближено визначити стандартні потенціали систем Fe^{3+} / Fe^{2+} та MnO_4^- / Mn^{2+} за результатами титрування?
- 5.19. Які розрахунки необхідно виконати після експерименту для визначення концентрації $FeSO_4$?
- 5.20. Які можливі джерела похибок у потенціометричному титруванні та як їх мінімізувати?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

Вивчення адсорбції органічної кислоти на межі розділу тверде тіло - рідина



Мета роботи: Вивчити адсорбцію CH_3COOH з її водних розчинів на активованому вугіллі шляхом побудови ізотерми адсорбції та обчислення константи адсорбційної рівноваги в рівнянні Ленгмюра.

Прилади та реактиви: Конічні колби на 250 мл; гумова груша; аналітичні терези; піпетки для відбору проб; бюретка; фільтрувальний папір; активоване вугілля; досліджуваний розчин оцтової кислоти заданої концентрації; 0,02 М та 0,10 М розчини NaOH; розчин фенолфталеїну; дистильована вода.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Приготувати розчини оцтової кислоти. Із вихідного розчину оцтової кислоти готують розчини різної концентрації шляхом розбавлення вдвічі. Для цього в 5 сухих колб на 250 мл наливають піпеткою по 50 мл дистильованої води. Потім 50 мл вихідного розчину наливають у першу колбу, добре перемішують, ополіскують піпетку приготованим розчином (кілька разів набирають і випускають) відбирають 50 мл і переносять у наступну колбу, добре перемішують, ополіскують піпетку розчином. Потім беруть 50 мл для приготування наступного розчину і так далі, доки не отримають 6 розчинів, включаючи вихідний. У колби насипати попередньо зважене на терезах активоване вугілля (1 г), щільно закрити та струшувати через кожні 5 - 6 хвилин впродовж 20 - 30 хвилин для встановлення адсорбційної рівноваги.

2. Визначити концентрацію вихідного розчину оцтової кислоти C_0 . У три колби вносять по 2 мл вихідного розчину оцтової кислоти, додають декілька крапель фенолфталеїну та титрують 0,1 М розчином NaOH. Знаходять середній об'єм луку ($V_{\text{сер.,NaOH}}$) після трьох титрувань. Концентрацію кислоти визначають за

співвідношенням $V_{к-ти} \cdot C_{к-ти} = V_{сер.,NaOH} \cdot C_{NaOH}$. Дані для визначення концентрації вихідного розчину оцтової кислоти заносять у таблицю 6.1.

Таблиця 6.1

Визначення вихідної концентрації оцтової кислоти

$V_{1,NaOH}$	$V_{2,NaOH}$	$V_{3,NaOH}$	$V_{сер.,NaOH}$	C_0

Слід пам'ятати, що для розчину в першій колбі $C'_0 = C_0$. Для інших розчинів при розрахунку C_0 шрих слід враховувати розведння.

3. Визначити рівноважні концентрації оцтової кислоти $C_{рівн.}$ Після закінчення заданого часу адсорбції (30 хв) суспензію вугілля відфільтровують у конічні колби на 100 мл. Перші порції фільтратів (10-15 мл) відкидають.

Рівноважну концентрацію розчину кислоти ($C_{рівн.}$) у фільтратах визначають, відбираючи різні аліквоти ($V_{алік.}$) і титруючи розчинами більшої (перших три розчини-фільтрати кислоти) та меншої концентрації лугу (наступні три розчини кислоти). З результатів трьох титрувань (таблиця 6.2.) знаходять середній для кожного розчину ($V_{сер.}$).

Таблиця 6.2

Визначення рівноважної концентрації оцтової кислоти

№ р-ну	$V_{алік.}$, мл	C_{NaOH} , моль/л	V_{NaOH} , мл			$V_{сер.}$, мл	$C_{рівн.}$, моль/л
			1	2	3		
1.	2	0,1					
2.	5	0,1					
3.	5	0,1					
4.	2	0,02					
5.	5	0,02					
6.	5	0,02					

4. Обробка експериментальних даних.

4.1. За експериментальними даними про початкову (C'_0) та рівноважні ($C_{рівн.}$) концентрації оцтової кислоти, в кожному із досліджуваних розчинів, обчислити величину її адсорбції (Γ) за рівнянням:

$$\Gamma = \frac{(C'_0 - C_{\text{рівн.}}) \cdot V}{1000 \cdot m} \quad (6.1)$$

де V - об'єм розчину оцтової кислоти з якого відбувається адсорбція (мл), m - маса активованого вугілля (г).

4.2. Обчислити величини $1/\Gamma$ та $1/C_{\text{рівн.}}$. Одержані дані занести в таблицю 6.3.

Таблиця 6.3

Розрахункові дані

№ р-ну	C'_0 моль/л	$C_{\text{рівн.}}$ моль/л	$C'_0 - C_{\text{рівн.}}$ моль/л	Γ моль/г	$1/\Gamma$ г/моль	$1/C_{\text{рівн.}}$ л/моль
1.						
...						
6.						

4.3. Побудувати графік ізотерми адсорбції в координатах $\Gamma = f(C_{\text{рівн.}})$ (рис. 6.1) та графік у координатах $1/\Gamma = f(1/C_{\text{рівн.}})$ (рис. 6.2).



Рис. 6.1. Ізотерма адсорбції

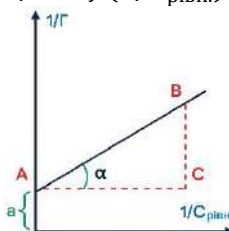


Рис. 6.2. Залежність $1/\Gamma = f(1/C_{\text{рівн.}})$

4.4. З графіка в координатах $1/\Gamma = f(1/C_{\text{рівн.}})$ обчислити граничну адсорбцію (Γ_{∞}) та сталу адсорбційної рівноваги (K) в рівнянні Ленгмюра.

$$\Gamma_{\infty} = 1/a \quad (6.2)$$

$$\text{tg} \alpha = 1/(\Gamma_{\infty} \cdot K)$$

$$K = 1/(\Gamma_{\infty} \cdot \text{tg} \alpha) \quad (6.3)$$

4.5. Обчислити питому поверхню адсорбента за рівнянням:

$$S_{\text{пит}} = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0 \quad (6.4)$$

де N_A - число Авогадро; S_0 - площа, яку займає молекула оцтової кислоти (взяти як таку, що дорівнює $20,5 \text{ \AA}^2$). Результат подати в $\text{см}^2/\text{г}$.

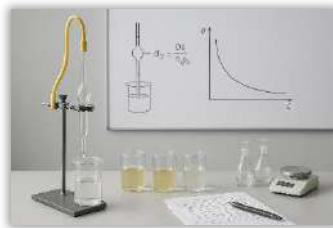
КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

- 6.1. Поясніть сутність процесу адсорбції на межі розділу тверде тіло – рідина. У чому полягає природа взаємодії між молекулами розчиненої речовини та поверхнею адсорбенту, і які типи сил (фізичні чи хімічні) можуть бути визначальними в цьому процесі?
- 6.2. Чому для вивчення адсорбції оцтової кислоти обирають саме активоване вугілля як адсорбент? Які властивості активованого вугілля забезпечують ефективне поглинання молекул органічних речовин з розчинів?
- 6.3. Порівняйте фізичну та хімічну адсорбцію. Наведіть приклади для кожного виду. Які відмінності між ними за енергією взаємодії, оборотністю, швидкістю встановлення рівноваги та характером температурної залежності? Наведіть приклади для кожного виду.
- 6.4. Поясніть роль періодичного струшування колб під час встановлення адсорбційної рівноваги.
- 6.5. Охарактеризуйте основні чинники, що впливають на ефективність адсорбції з розчинів. Як концентрація, температура, рН середовища, природа розчинника, розмір пор і хімічний склад адсорбенту впливають на кількість речовини, що поглинається?
- 6.6. Яким чином у лабораторній роботі визначають початкову та рівноважну концентрації оцтової кислоти? Чому для цього використовують кислотно-основне титрування, і як вибір індикатора (фенолфталеїну) забезпечує точність визначення точки еквівалентності?
- 6.7. Які припущення лежать в основі теорії Ленгмюра? Зокрема, що означає твердження про однорідність поверхні, відсутність взаємодії між адсорбованими молекулами та утворення моношару?
- 6.8. Навіщо при титруванні застосовують різні концентрації лугу (0,1 М і 0,02 М NaOH)?
- 6.9. Запишіть рівняння ізотерми Ленгмюра та поясніть фізичний зміст його параметрів.
- 6.10. Як розраховують величину адсорбції за експериментальними даними? Яке фізичне значення має ця величина і чому важливо знати масу адсорбенту та об'єм розчину з високою точністю?
- 6.11. Поясніть, чому рівняння Ленгмюра може бути приведене до лінійного вигляду. Як виглядає цей лінійний запис у координатах $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ або $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$? Як за допомогою графіка визначають Γ_{∞} і K ?

- 6.12.** Як за допомогою графіка $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ визначають параметри ізотерми Ленгмюра? Які фізичні величини відповідають кутовому коефіцієнту та відрізка, що відтинається на осі ординат? Як з них обчислюють Γ_{∞} ?
- 6.13.** Охарактеризуйте фізичне значення граничної адсорбції (Γ_{∞}). Який зв'язок існує між Γ_{∞} і кількістю активних центрів на поверхні адсорбенту? Як ця величина пов'язана з питомою поверхнею активованого вугілля?
- 6.14.** Чому після фільтрування суспензії перші порції фільтрату необхідно відкидати? Яке це має значення для забезпечення чистоти зразка та достовірності визначення рівноважної концентрації розчину?
- 6.15.** Поясніть форму типової ізотерми Ленгмюра. Чому при малих концентраціях крива зростає майже лінійно, а при великих виходить на плато? Як це відображає заповнення поверхні адсорбенту?
- 6.16.** Що означає площа, яку займає одна молекула адсорбованої речовини на поверхні адсорбенту? Як ця величина використовується для розрахунку питомої поверхні активованого вугілля і які припущення приймаються при цьому обчисленні?
- 6.17.** Порівняйте ізотерму Ленгмюра з ізотермами Фройндліха та БЕГ. У яких випадках теорія Ленгмюра добре описує експериментальні дані, а коли потрібні інші моделі? Наведіть приклади речовин або систем, для яких ці відмінності суттєві.
- 6.18.** Як визначають питому поверхню адсорбента за результатами експерименту з адсорбції оцтової кислоти?
- 6.19.** Поясніть обмеження застосування теорії Ленгмюра для реальних систем. Які фактори (неоднорідність поверхні, капілярна структура, хімічна взаємодія молекул і ін.) можуть призводити до відхилень від теоретичних залежностей?
- 6.20.** Які основні джерела експериментальних похибок у роботі з адсорбцією і як їх мінімізувати?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

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 та деякі параметри адсорбційного шару.

Прилади 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, дозатор або гумова груша.

Метод відліку крапель (сталагмометричний метод)

Цей 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:

$$P_1 = V \cdot \rho \cdot g / n = P_2 = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma \quad (7.1)$$

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

$$\sigma_x = \sigma_{\text{ст}} \frac{n_{\text{ст}} \cdot \rho_x}{n_x \cdot \rho_{\text{ст}}} \quad (7.2)$$

де $\sigma_{\text{ст}}$ – поверхневий натяг стандартної рідини (води) при температурі досліді (значення поверхневого натягу води за різних температур є в таблиці 7.1; 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. 7.1. 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. Сталагмометр закріплюють на штативі так, щоб нижня частина капіляру розміщувалась чітко вертикально.

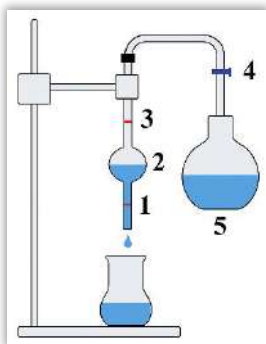


Рис. 7.1. Прилад для визначення поверхневого натягу методом відліку краплин.

Досліджувану рідину заливають у стакан чи посудину так, щоб кінець капіляру занурився в рідину. За допомогою груші набирають рідину вище мітки 3, уникаючи утворення бульбашок повітря. Закривають затискач 4. Стакан опускають на стіл, відкривають обережно затискач 4 та дають можливість досліджуваній рідині крапельками витікати із 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 дистильованої води. Дослід проводять три рази. За результат беруть середнє арифметичне. Кількість крапель не повинна відрізнитися 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 дозатора або гумової груші вище верхньої мітки сталагмометра і

вितискаючи його в склянку з розчином два-три рази. Після цього проводять вимірювання кількості крапель досліджуваного розчину.

3. Визначають густину розчину досліджуваної речовини. Для цього 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. 7.2. Аналогічно визначаємо густини більш концентрованих розчинів.

Таблиця 7.1.

Густина та поверхневий натяг води за різних температур

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\sigma, \text{ерг/см}^2, \cdot 10^3 \text{ Н/м}$
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

4. За результатами вимірювань розраховують поверхневий натяг розчинів досліджуваної речовини за формулою (7.2), 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:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (7.3)$$

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.

Значення $d\sigma/dC$ в рівнянні Гіббса визначають за ізотермою поверхневого натягу ($\sigma = f(C)$) графічним методом. Для цього це значення замінюють величиною $\Delta\sigma/\Delta C$:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = -\frac{C_n}{RT} \cdot \frac{(\sigma_{n+1} - \sigma_{n-1})}{(C_{n+1} - C_{n-1})} \quad (7.4)$$

Значення $\Delta\sigma/\Delta C$ знаходять для розчинів 5-6 різних концентрацій. Для цього на початковій ділянці ізотерми поверхневого натягу, яка є найбільш крутою:

- 5.1. через рівні інтервали концентрацій фіксують C_0 (для H_2O), C_1 , C_2 , C_3 , ...;
- 5.2. знаходять відповідні значення σ_0 (для H_2O), σ_1 , σ_2 , σ_3 , ...;
- 5.3. розраховують величини $\Delta\sigma = \sigma_{n+1} - \sigma_{n-1}$ та $\Delta C = C_{n+1} - C_{n-1}$;
- 5.4. підставляють розраховані значення у рівняння (7.4) та знаходять питому адсорбцію Γ .
6. Обчисливши значення Γ для всіх взятих ділянок кривої, будують графік в координатах $C/\Gamma = f(C)$ (рис 7.2).

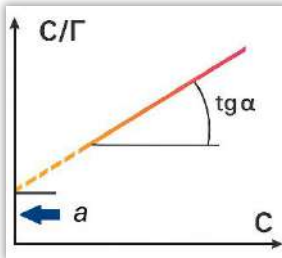


Рис. 7.2. Ізотерма адсорбції в лінійній формі.

7. За графіком $C/\Gamma = f(C)$ визначають параметри адсорбційного шару.

7.1. Максимальне значення адсорбції:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{tg\alpha} \quad (7.5)$$

7.3. Константу адсорбційної рівноваги:

$$K = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot a} \quad (7.6)$$

7.4. Площу, яку займає молекула ПАР в насиченому шарі:

$$S_o = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A} \quad (7.7)$$

7.5. Товщину адсорбційного шару:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho} \quad (7.8)$$

8. Результати експерименту та розрахунків записують у таблицю 7.2.

Таблиця 7.2.

Результати експерименту та розрахунків

Температура досліду°С.

Досліджувана речовина _____

Маса сухого пікнометраг.

Об'єм пікнометра см³.

	Вода	Розчини					
		1	2	3	4	5	6
С, моль/л							
m _{заповн.пiкн.}							
m _{рiдини}							
ρ, г/мл							
n							
σ, мН/м							
-Δσ/ΔС,							
Γ, мкмоль/м ²							
С/ Γ							

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

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

$$S_0 = \dots\dots\dots \text{нм}^2/\text{молекула};$$

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

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

- Що таке поверхневий натяг? Поясніть фізичну природу цього явища та чому він виникає на межі поділу фаз рідина – газ або рідина – рідина.
- Яке призначення має сталагмометр і як він влаштований? Опишіть його будову, принцип дії та способи забезпечення точності вимірювань.
- Як концентрація розчиненої речовини впливає на поверхневий натяг розчину? Опишіть поведінку поверхнево-активних речовин і поверхнево-неактивних речовин при зміні концентрації.
- Чому важливо проводити вимірювання за сталої температури? Як зміна температури впливає на густину, в'язкість та поверхневий натяг рідини?

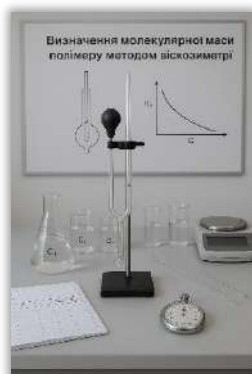
- 7.5. Що таке поверхнево-активні речовини (ПАР)? Охарактеризуйте їх будову, властивості та роль у зменшенні поверхневого натягу розчинів.
- 7.6. Для чого визначають густину досліджуваних розчинів? Як саме вона використовується при обчисленні поверхневого натягу?
- 7.7. Поясніть суть сталагмометричного методу. На якому фізичному принципі базується визначення поверхневого натягу цим методом?
- 7.8. Поясніть послідовність вимірювань під час виконання лабораторної роботи. Чому дослідження починають із найменшої концентрації розчину і яким чином ополіскують сталагмометр?
- 7.9. Виведіть рівняння для розрахунку поверхневого натягу за методом відліку крапель. Як воно пов'язує поверхневий натяг розчину з відомим натягом води?
- 7.10. Чому швидкість витікання крапель має бути невеликою (1-3 краплі за хвилину)? Який вплив має гідродинаміка потоку на точність визначення моменту відриву краплі?
- 7.11. Поясніть, чому для вимірювань в лабораторній роботі використовують дистильовану воду як стандарт. Які її властивості роблять її зручною для калібрування сталагмометра?
- 7.12. Як визначити об'єм пікнометра та чому важливо проводити це при тій самій температурі, що й експеримент? Поясніть логіку розрахунків об'єму через густину води.
- 7.13. Запишіть рівняння Гіббса для адсорбції з розчинів? Поясніть фізичний зміст кожного параметра.
- 7.14. Як за експериментальними даними побудувати графік залежності поверхневого натягу від концентрації? Який характер має ця залежність для ПАР і як виглядає її початкова та насичена ділянки?
- 7.15. Як за експериментальними даними визначають адсорбцію ПАР на межі розділу фаз? Яким чином із залежності поверхневого натягу від концентрації знаходять значення $d\sigma/d \ln C$?
- 7.16. Який зв'язок між нахилом ізотерми поверхневого натягу $\sigma = f(\log C)$ та інтенсивністю адсорбції молекул ПАР? Поясніть, чому на ділянках із більшим нахилом спостерігається активніше накопичення молекул на поверхні поділу фаз і як це відображає зміну концентрації ПАР у поверхневому шарі.
- 7.17. Як побудова ізотерми Гіббсівської адсорбції дозволяє визначити параметри адсорбційного шару? Які саме параметри можна

отримати - максимальну адсорбцію, константу рівноваги, площу молекули, товщину шару?

- 7.18.** Як із графіка $C/\Gamma = f(C)$ визначають параметри адсорбційного шару? Як із цього графіка обчислюють граничну адсорбцію, сталу адсорбційної рівноваги та площу молекули?
- 7.19.** Яке фізичне значення має площа, яку займає одна молекула ПАР у насиченому шарі? Як вона пов'язана зі структурою молекули, її полярною та неполярною частинами?
- 7.20.** Які основні джерела експериментальних похибок у методі відліку крапель? Як впливають неточності підрахунку крапель, температурні коливання, залишки попереднього розчину в приладі на кінцеві результати?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

Визначення молекулярної маси полімеру методом віскозиметрії



Мета роботи: Визначити відносну, питому та характеристичну в'язкості розчину полімеру віскозиметричним методом, розрахувати молекулярну масу ВМС.

Прилади та реактиви: віскозиметр, груша або дозатор, секундомір, дистильована вода або органічний розчинник, 5 розчинів з різним вмістом полімеру, г/дл.

Метод віскозиметрії

Віскозиметрія є одним із найпростіших і найзручніших методів визначення молекулярної маси полімеру. Метод має непрямий характер і потребує попереднього знання констант у рівнянні, що описує залежність в'язкості розчину від молекулярної маси.

Для визначення в'язкості вимірюють час витікання однакових об'ємів розчину (τ) та чистого розчинника (τ_0) через капіляр віскозиметра за сталої температури. Зазвичай застосовують віскозиметр Оствальда - скляний U-подібний прилад із двома кульками на різних рівнях. В одне з колін впаяно тонкий капіляр, через який рідина перетікає з верхньої кульки в інше коліно. Гумовою грушею рідину піднімають так, щоб її меніск був трохи вище позначки **a**. Потім спостерігають за вільним витіканням рідини та секундоміром фіксують час, за який меніск проходить відмітки **a** і **b** (рисунок 8.1).

Відносну в'язкість розчину визначають шляхом порівняння часу витікання розчину полімеру з часом витікання чистого розчинника. Для цього час (τ), за який досліджуваний розчин проходить через капіляр віскозиметра, ділять на відповідний час

витікання розчинника (τ_0). Отримане відношення показує, у скільки разів в'язкість розчину перевищує в'язкість чистого розчинника:

$$\eta_{\text{відн.}} = \tau / \tau_0 \quad (8.1)$$

Питома в'язкість, яка визначає відносне збільшення в'язкості розчину порівняно з чистим розчинником знаходять за формулою:

$$\eta_{\text{пит.}} = \eta_{\text{відн.}} - 1 = \tau / \tau_0 - 1 \quad (8.2)$$

Приведена в'язкість визначається як відношення питомої в'язкості розчину полімеру до його концентрації:

$$\eta_{\text{прив.}} = \eta_{\text{пит.}} / C \quad (8.3)$$

Характеристична в'язкість $[\eta]$ показує, якою була б приведена в'язкість розчину полімеру при гранично малих концентраціях.

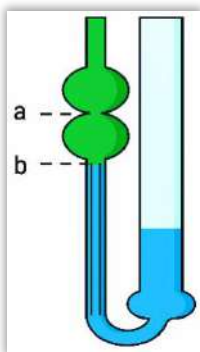


Рис. 8.1. Віскозиметр Оствальда.

Для визначення характеристичної в'язкості будують графік в координатах $\eta_{\text{прив.}} = f(C)$ та шляхом екстраполяції лінійної залежності до нульової концентрації визначають її величину.

Числове значення характеристичної в'язкості використовують для розрахунку молекулярної маси полімеру методом віскозиметрії.

Для розведених розчинів залежність характеристичної в'язкості від молекулярної маси полімеру описується **рівнянням Марка-Хаувіна-Куна**:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (8.4)$$

де K і α - емпіричні константи, що залежать від природи полімеру і розчинника та температури.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. За допомогою гумової груші або дозатора затягнути розчинник у віскозиметр трохи вище верхньої поділки **a**. Грушу зняти і визначити час витікання розчинника від верхньої поділки **a** до нижньої поділки **b** з точністю до 1 секунди (вимірювання повторити 2-3 рази і визначити середнє значення).
2. У віскозиметр затягнути найбільш розведений розчин полімеру і визначити час витікання розчину від верхньої поділки до нижньої з

точністю до 1 секунди (вимірювання повторити 2-3 рази і визначити середнє значення).

3. Аналогічно визначити час витікання більш концентрованих розчинів полімеру.

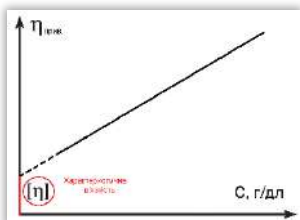


Рис. 8.2. Залежність приведеної вязкості полімеру від його концентрації.

4. Розрахувати $\eta_{\text{відн.}}$, $\eta_{\text{пит.}}$ та $\eta_{\text{прив.}}$.
5. Експериментальні та розраховані результати записати у таблицю 8.1.
6. Побудувати графік залежності $\eta_{\text{прив.}} = f(C)$.
7. З графічної залежності визначити характеристичну в'язкість $[\eta]$.
8. Розрахувати молекулярну масу полімеру за формулою (8.4). {Значення K та a взяти із таблиці 8.2.}

Таблиця 8.1.

Результати визначення молекулярної маси полімеру
віскозиметричним методом

C, г/дл	Час витікання розчинника та розчинів полімеру, с				$\eta_{\text{відн.}}$	$\eta_{\text{пит.}}$	$\eta_{\text{прив.}}$
	τ_1	τ_2	τ_3	$\tau_{\text{сер.}}$			
0 (вода)					-	-	-
C_1							
C_2							
C_3							
C_4							
C_5							

Таблиця 8.2.

Значення констант α та K
для окремих систем "полімер-розчинник"

Полімер	α	Розчинник	T, K	$K \cdot 10^4$, дл/г
Полівініловий спирт	0,53	Вода	298	5,95
Полістирол	0,72	Толуен	298	-

Полістирол	0,72	Бензен	293	1,23
Полівінілацетат	0,72	Ацетон	308	1,02
Поліметилметакрилат	0,73	Толуен	298	0,71
Поліакрилонітрил	0,767	Диметилформаїд	308	3,0

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

- 8.1. Поясніть принцип методу віскозиметричного визначення молекулярної маси полімерів.
- 8.2. Опишіть будову та принцип дії віскозиметра Оствальда.
- 8.3. Які вимірювання проводяться під час досліду і для чого вони потрібні?
- 8.4. Як визначають відносну, питому та приведену в'язкість полімерного розчину?
- 8.5. Який фізичний зміст має характеристична в'язкість і яким способом її визначають експериментально?
- 8.6. Яке рівняння описує залежність характеристичної в'язкості від молекулярної маси полімеру? Поясніть значення констант у цьому рівнянні.
- 8.7. Чому метод віскозиметрії вважається непрямим методом визначення молекулярної маси полімеру?
- 8.8. Чому при визначенні характеристичної в'язкості використовують саме розведені розчини?
- 8.9. Як температура впливає на результати віскозиметричних вимірювань?
- 8.10. Які основні джерела похибок у віскозиметричних вимірюваннях і як їх можна мінімізувати?
- 8.11. Наведіть послідовність виконання експерименту з визначення молекулярної маси полімеру методом віскозиметрії.
- 8.12. Як будують графік залежності приведеної в'язкості від концентрації та як з нього визначають характеристичну в'язкість?
- 8.13. Поясніть, як за експериментальними даними обчислити молекулярну масу полімеру.
- 8.14. Яке значення має знання молекулярної маси для характеристики властивостей полімерів?
- 8.15. Поясніть різницю між середньою числовою, середньою масовою та в'язкісно-середньою молекулярними масами.
- 8.16. Як структура макромолекули (лінійна, розгалужена, зшита) впливає на її в'язкість у розчині?

- 8.17.** Які фактори визначають розчинність полімерів у різних розчинниках?
- 8.18.** Наведіть приклади природних, штучних і синтетичних полімерів та коротко охарактеризуйте їх.
- 8.19.** Як змінюється в'язкість полімерного розчину зі збільшенням концентрації та чому?
- 8.20.** Яке практичне значення має віскозиметричний метод у дослідженні полімерів і промислового контролю їх якості?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9

Одержання дисперсних систем



Мета роботи: Ознайомитися з основними методами отримання та стабілізації дисперсних систем різного типу. Навчитися складати формули міцел на основі будови та складу дисперсної фази, а також проаналізувати роль електричного заряду у формуванні стабільних колоїдних систем.

Прилади та реактиви: штатив з пробірками, насичений розчин сірки в ацетоні, FeCl_3 (насич. розчин), FeCl_3 (5 %), NH_4OH (5 %), розчин мила, олія, ізоаміловий спирт, трубка для продування або піпетка.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Колоїдний стан речовини. Дисперсні системи

Дисперсні системи - це системи, у яких безліч дрібних частинок (дисперсна фаза) рівномірно розподілена в іншому середовищі - рідкому, твердому або газоподібному. До таких систем належать також капілярно-пористі матеріали, зокрема ґрунти, гірські породи, спресовані порошки, поглиначі, каталізатори тощо. Термін «дисперсний» походить від латинського *dispersus*, що означає «роздрібнений» або «розсіяний».

Гетерогенність дисперсних систем полягає в тому, що вони утворені двома або більше фазами - **дисперсною фазою** та **дисперсійним середовищем**. Дисперсна фаза являє собою подрібнену речовину, частинки якої не розчиняються, а рівномірно розподілені в об'ємі дисперсійного середовища, утворюючи складну багатofазну систему.

Поняття «дисперсна система» є значно ширшим, ніж «колоїдна система». До колоїдних систем зазвичай відносять такі дисперсні системи, у яких частинки дисперсної фази мають найвищий ступінь подрібненості. Водночас колоїдна хімія охоплює вивчення не лише власне колоїдів, а й систем із більшими частинками - емульсій, суспензій, аерозолів, порошоків та інших подібних утворень.

Виділення систем із певним розміром частинок в окремий клас - **колоїдні системи** - має глибокий зміст і не є формальним. Висока дисперсність надає речовинам нових якісних властивостей: підвищеної реакційної здатності, кращої розчинності, інтенсивнішого забарвлення, здатності до світлорозсіювання тощо. Різка зміна властивостей із підвищенням дисперсності зумовлена значним збільшенням сумарної поверхні розділу між частинками і дисперсійним середовищем.

Велика поверхня створює значний запас поверхневої енергії Гіббса, що робить колоїдні системи термодинамічно нестійкими, але дуже реакційно здатними. У таких системах легко відбуваються процеси, спрямовані на зменшення поверхневої енергії: адсорбція, коагуляція (злипання частинок), утворення макроструктур тощо.

Отже, дві основні риси будь-якої дисперсної системи - **гетерогенність** і **висока дисперсність** - визначають їхні властивості та поведінку.

Методи одержання колоїдних систем

Колоїдні розчини за ступенем дисперсності займають проміжне місце між грубодисперсними та істинними розчинами. Тому їх можна одержувати або шляхом подрібнення відносно великих частинок, або внаслідок об'єднання окремих молекул чи атомів розчиненої речовини істинних розчинів. Відповідно до цього методи одержання колоїдно-дисперсних систем поділяють на конденсаційні та диспергаційні.

Конденсаційні методи одержання колоїдних систем поділяють на *фізичні* та *хімічні*.

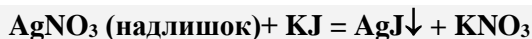
Методи фізичної конденсації ґрунтуються на фізичних явищах, без перебігу хімічних реакцій. До них відносять конденсацію пари та метод заміни розчинника.

- 1) *Конденсація пари*. Наочним прикладом одержання золів шляхом конденсації пари є утворення аерозолів – туману або диму.
- 2) *Метод заміни розчинника* полягає в тому, що речовину спочатку розчиняють у розчиннику, де вона добре розчинна. Потім до цього розчину додають інший розчинник, у якому речовина майже не розчиняється, але який змішується з першим. У результаті речовина втрачає розчинність і випадає у вигляді колоїдних частинок або осаду.

Методи хімічної конденсації. В основі цих методів лежать хімічні реакції, що супроводжуються утворенням малорозчинних речовин. З цією метою використовують різні типи реакцій. Як приклад розглянемо одержання золю *аргентум йодиду* реакцію подвійного обміну.

При змішуванні розведених розчинів аргентум нітрату та калій йодиду за умови, що один із реагентів є у надлишку, аргентум йодид не випаде в осад, а утворюється злегка каламутний колоїдний розчин.

Нехай до розчину AgNO_3 краплями додають розчин KI . Отже, AgNO_3 , взятий у надлишку, є стабілізатором. При цьому відбувається така хімічна реакція:



На цьому прикладі розглянемо будову колоїдних частинок. У їх структурі можна виділити такі основні частини:

(mAgJ)	- агрегат
$[(\text{mAgJ}) \cdot \text{nAg}^+]^{\text{m}}$	- ядро
$\{[(\text{mAgJ}) \cdot \text{nAg}^+]^{\text{m}} \cdot (\text{n-x})\text{NO}_3^-\}^{\text{x}}$	- гранула
$\{[(\text{mAgJ}) \cdot \text{nAg}^+]^{\text{m}} \cdot (\text{n-x})\text{NO}_3^-\}^{\text{x}} \cdot \text{xNO}_3^-$	- міцела

Якщо стабілізатором цього золю є KI , то одержимо золь AgI з негативним зарядом гранули.



$\{[(\text{mAgJ}) \cdot \text{nJ}]^{\text{m}} \cdot (\text{n-x})\text{K}^+\}^{\text{x}} \cdot \text{xK}^+$	- міцела
--	----------

Суть методів диспергації зводиться до подрібнення крупніших частинок до колоїдного ступеня дисперсності. Залежно від типу затраченої енергії, ці методи поділяють на механічні та електричні.

Механічне диспергування здійснюють шляхом подрібнення та розтирання речовини в спеціальних лабораторних або промислових млинах.

Електричні методи диспергування ґрунтуються на тому, що крізь рідке дисперсійне середовище, наприклад, воду, пропускають

електричний струм між електродами, які виготовлені з металу, колоїдний розчин якого хочуть одержати. Ці методи поєднують процеси диспергування і конденсації. За температури вольтової дуги (*метод Бредіга*) або в іскровому високочастотному розряді (*метод Свердберга*) матеріал електродів диспергується і випаровується, а потім пара конденсується в охолоджену дисперсійному середовищі з утворенням колоїдного розчину.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Метод фізичної конденсації

Дослід 1. Одержання золю сірки. У пробірку вносять 4-5 мл дистильованої води, додають декілька крапель насиченого розчину сірки в ацетоні і збовтують. Записують колір отриманого золю.

Метод хімічної конденсації

Дослід 2.1. Одержання золю аргентум йодиду (*реакція подвійного обміну*). До 10 мл води додати 0,5 мл 1,7 %-го розчину AgNO_3 , а потім по краплях при перемішуванні 1,7 %-ий розчин KI .

Дослід 2.2. При зміні порядку змішування розчинів утворюється золь з частинками іншого знаку заряду. До 10 мл води додають 0,5 мл 1,7 %-го розчину KI , і при перемішуванні додають краплями 1,7 %-ий розчин AgNO_3 .

Одержання золів методом пептизації

Дослід 3. Одержання золю ферум (III) гідроксиду.

Відміряти в склянку 10 мл дистильованої води і 1 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, перемішати, 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 4. Одержання золю берлінської лазурі. До 2 мл 2 %-го розчину FeCl_3 додати 0,5 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. щавлевою кислотою (*пептизатор*). При цьому утворюється синій золь берлінської лазурі.

Одержання емульсій

Дослід 5. Приготуйте дві пробірки і налийте в першу 5 мл води, в другу – 5 мл розчину мила. Додайте в кожну пробірку по 3-5 крапель олії і збовтайте. Спостерігайте утворення і відносно швидкість руйнування емульсій.

Одержання пін

Дослід 6. Налийте в пробірку 5 мл води і через капілярну трубку продуйте повітря. Повторіть дослід, замінивши воду розчином мила. В якому випадку утворюється піна? До отриманої піни додайте 1-2 краплі ізоамілового спирту. Як це вплинуло на стійкість піни? Поясніть, чому у чистій воді піна не утворюється, а утворюється у розчині мила? Яка роль ізоамілового спирту?

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

- 9.1. Що таке дисперсна система? Назвіть її основні складові.
- 9.2. У чому полягає відмінність між дисперсною системою та істинним розчином?
- 9.3. Що розуміють під дисперсною фазою та дисперсійним середовищем? Наведіть приклади.

- 9.4. Чим відрізняються колоїдні системи від грубодисперсних і від істинних розчинів за розмірами частинок?
- 9.5. Поясніть, чому колоїдні системи термодинамічно нестійкі, але реакційно здатні.
- 9.6. Як впливає збільшення дисперсності на фізичні властивості речовини (розчинність, колір, активність тощо)?
- 9.7. У чому полягає сутність методів конденсації для одержання колоїдних систем?
- 9.8. Поясніть принцип методу заміни розчинника. Які процеси при цьому відбуваються?
- 9.9. Наведіть приклади хімічних реакцій, що використовуються для утворення колоїдних систем методом хімічної конденсації.
- 9.10. Опишіть механізм утворення золю аргентум йодиду. Як змінюється заряд частинок при зміні порядку змішування реагентів?
- 9.11. Що таке міцела колоїдної частинки? З яких частин вона складається?
- 9.12. Як утворюються емульсії? Які фактори впливають на їх стабільність?
- 9.13. Яку роль відіграють поверхнево-активні речовини (наприклад, мило) у стабілізації емульсій і пін?
- 9.14. Поясніть, чому в чистій воді піна утворюється нестійкою, а в розчині мила – стійкою. Яку роль відіграє ізоаміловий спирт?
- 9.15. У чому полягає метод пептизації і яке його практичне значення?
- 9.16. Опишіть механізм переходу осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у колоїдний розчин під дією розчину FeCl_3 .
- 9.17. Як одержують золь берлінської лазурі і яку роль у цьому процесі виконує щавлева кислота?
- 9.18. Яке значення має електричний заряд частинок для стабільності колоїдних систем?
- 9.19. Як можна змінити або зруйнувати колоїдну систему (процеси коагуляції)?
- 9.20. Яке практичне застосування мають колоїдні системи у промисловості, біології чи технологіях матеріалів?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10

Визначення порогу коагуляції золю ферум (III) гідроксиду



Мета роботи: Дослідити процес коагуляції золю ферум (III) гідроксиду під дією одно-, дво- та тризарядних електролітів; експериментально визначити поріг коагуляції для кожного з них, розрахувати співвідношення отриманих порогів коагуляції та на основі результатів перевірити справедливність правила Шульце-Гарді.

Прилади і реактиви: насичений розчин FeCl_3 , три розчини електролітів (відрізняються зарядом йона-коагулянта), дистильована вода, піпетки на 5 мл, штатив із пробірками, конічна колба (250 мл), нагрівальний прилад.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Стійкість і коагуляція колоїдних систем

Стійкість колоїдної системи - це здатність системи зберігати з часом свій початковий стан і основні властивості, такі як ступінь дисперсності, рівномірність розподілу частинок дисперсної фази в усьому об'ємі дисперсійного середовища та характер взаємодії між цими частинками.

Основний клас колоїдних систем становлять **ліофобні колоїди**, які є термодинамічно нестійкими, тобто схильними до **коагуляції**.

Коагуляція - це процес злипання або злиття частинок дисперсної фази, що відбувається внаслідок втрати системою агрегативної стійкості. Для запобігання цьому явищу та забезпечення стабільності колоїдних систем застосовують спеціальні методи стабілізації. Саме завдяки цим методам стає можливим одержання, зберігання та практичне використання багатьох цінних матеріалів, продуктів і виробів.

Розрізняють два основні типи стійкості дисперсних систем - *седиментаційну (кінетичну)* та *агрегативну*.

Седиментаційна (кінетична) стійкість характеризує здатність системи зберігати рівномірний розподіл частинок дисперсної фази в об'ємі, запобігаючи їх осіданню під дією сили тяжіння.

Така стійкість забезпечується високим ступенем дисперсності частинок і їх участю в броунівському русі, що перешкоджає гравітаційному розшаруванню.

Агрегативна стійкість - це здатність дисперсної системи протидіяти злипанню або агрегації частинок, тобто зберігати їх у диспергованому стані без утворення більших агрегатів.

Дисперсні системи поділяють на: – **1. 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 ($\Delta G < 0$); **2. термодинамічно нестійкі**, або *ліофобні* (золі, суспензії, емульсії), для них $\Delta G > 0$.

Існує також поняття конденсаційної стійкості дисперсних систем.

Конденсаційно стійкі системи характеризуються утворенням нестійких агрегатів (флокул) або пористих осадів, у яких частинки дисперсної фази втрачають індивідуальну рухливість, але можуть зберігатися протягом тривалого часу. Такий стан підтримується завдяки наявності тонких прошарків дисперсійного середовища між частинками, що перешкоджають їх повному злиттю й сприяють частковому збереженню дисперсної структури системи.

Конденсаційно нестійкі системи - це такі дисперсні системи, у яких утворюються агрегати зі сталою, міцною структурою. Це відбувається внаслідок безпосереднього контакту частинок між собою, що спричиняє їх злиття, кристалізацію, зростання або інші процеси, які ведуть до втрати дисперсного стану й утворення грубодисперсної фази чи осаду.

Фактори стійкості дисперсних систем

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 міжфа-зового натягу і зниження енергії Гіббса поверхні розділу;

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

Кінетичні фактори стійкості:

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 дисперсних системах агрегативна стійкість зумовлюється одночасною дією кількох факторів. Основними серед них є два:

- 1. електростатичний бар'єр**, який виникає внаслідок дії сил відштовхування між зарядженими частинками та запобігає їх зближенню і злипанню;
- 2. адсорбційно-сольватний бар'єр**, що утворюється навколо частинок завдяки адсорбованим молекулам розчинника або поверхнево-активних речовин і створює механічну перешкоду для їх контакту.

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 золь, 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 формулюється так: коагулюючу дію на колоїдну систему чинить той іон електроліту, заряд якого протилежний заряду частинок (гранул) дисперсної фази. Ефективність коагуляції зростає зі збільшенням валентності іона-коагулятора - чим вищий заряд цього іона, тим сильніше він нейтралізує заряд частинок і тим інтенсивніше відбувається коагуляція.

Поріг коагуляції (C_k) - це критичне значення концентрації електроліту, за якого він починає викликати помітну коагуляцію колоїдної системи. Інакше кажучи, це мінімальна концентрація електроліту, необхідна для втрати системою агрегативної стійкості. Поріг коагуляції зазвичай виражають у **ммоль/л** або **моль/л**.

Величину, обернену до порогу коагуляції, називають *коагулюючою здатністю* і позначають V_k :

$$V_k = 1/C_k \quad (10.1)$$

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

$$C_k^I : C_k^{II} : C_k^{III} = \left(\frac{1}{1}\right)^6 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 729 : 64 : 1 \quad (10.2)$$

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Дослід 1. Одержання золю ферум (III) гідроксиду реакцією гідролізу.

У термостійку конічну колбу наливають 100 мл дистильованої води та нагрівають її до кипіння на лабораторному нагрівальному приладі. Не припиняючи нагрівання до води обережно додають 1-2 мл насиченого розчину ферум (III) хлориду заліза ($FeCl_3$). У

результаті взаємодії іонів заліза з водою відбувається частковий гідроліз солі, внаслідок чого утворюється колоїдний розчин - золь ферум (III) гідроксиду характерного вишневого кольору. Отриманий золь охолоджують і використовують для подальших дослідів з визначення порогу коагуляції під дією різних електролітів.

Дослід 2. Визначення порогу коагуляції золю ферум (III) гідроксиду.

Підготувати три серії пробірок (по 8 пробірок у кожній). У першу серію спочатку за допомогою піпеток внести відповідні об'єми (таблиця 10.1) води та розчину одного з електролітів. **Увага!** І лише потім у кожну з пробірок додати по 5 мл золю. Вміст пробірок перемішати методом струшування.

Через 30 хв відмити, в яких пробірках відбулась явна коагуляція (помутніння). При помутнінні поставити в таблиці знак "+", а при його відсутності знак "-".

Таблиця 10.1

Номер проби	Золь, мл	Електроліт, мл	Вода, мл	Коагуляція
1	5	0,5	4,5	
2	5	1,0	4,0	
3	5	1,5	3,5	
4	5	2,0	3,0	
5	5	2,5	2,5	
6	5	3,0	2,0	
7	5	3,5	1,5	
8	5	4,0	1,0	

Встановити мінімальний об'єм розчину електроліту, що необхідний для початку коагуляції. Поріг коагуляції (ммоль/л) розрахувати за формулою:

$$C_{\text{поріг}} = \frac{C_{\text{ел-ту}} \cdot V_{\text{ел-ту}}}{V_{\text{золю}}} = \frac{C_{\text{ел-ту}} \cdot V_{\text{ел-ту}}}{5} \quad (10.3)$$

$C_{\text{ел-ту}}$ - концентрація введеного електроліту, моль/л; $V_{\text{ел-ту}}$ - мінімальний об'єм розчину електроліту, що викликає коагуляцію, л; $V_{\text{золю}}$ - об'єм вихідного золю, л.

Аналогічні досліди провести для інших електролітів.

У звіті слід визначити, які іони спричиняють коагуляцію і сформулювати **висновок** про те, чи виконується правило Шульце-Гарді.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

- 10.1. Поясніть, що розуміють під стійкістю колоїдних систем. Які чинники визначають здатність колоїдної системи зберігати свій стан у часі?
- 10.2. Опишіть принцип отримання золю ферум (III) гідроксиду методом гідролізу. Які реакції відбуваються в системі $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ при нагріванні?
- 10.3. Розкрийте зміст понять “сидиментаційна (кінетична)” і “агрегативна” стійкість. Поясніть, які фізичні процеси забезпечують кожен із цих типів стійкості.
- 10.4. Поясніть, чому для утворення золю ферум (III) гідроксиду необхідно нагрівати воду до кипіння перед додаванням розчину FeCl_3 .
- 10.5. Поясніть термодинамічну природу ліофільних і ліофобних колоїдів. Порівняйте умови їх утворення, характер взаємодії між частинками дисперсної фази та дисперсійним середовищем.
- 10.6. Яких запобіжних заходів слід дотримуватися під час роботи з гарячими розчинами та солями заліза (III)?
- 10.7. Охарактеризуйте основні термодинамічні та кінетичні фактори стійкості колоїдних систем?
- 10.8. Чому під час визначення порогу коагуляції важливо точно відмірювати об'єми золю, електроліту й води? Які похибки можуть виникнути при неточному дозуванні і як вони впливають на результати?
- 10.9. Поясніть роль електростатичного та адсорбційно-сольватного бар'єрів у стабілізації колоїдів. Як вони утворюються, від чого залежать і яким чином запобігають агрегації частинок?
- 10.10. Поясніть, з якою метою готують серію пробірок із різними концентраціями електроліту. Чому концентрація електроліту у кожній наступній пробірці має зростати в геометричній прогресії?
- 10.11. Дайте визначення процесу коагуляції та поясніть його фізико-хімічну суть.
- 10.12. Як візуально визначити момент початку коагуляції? Опишіть зовнішні ознаки, за якими можна судити про втрату стійкості золю ферум (III) гідроксиду.
- 10.13. Порівняйте процеси коагуляції та коалесценції. У чому полягають їхні подібність і відмінність, які системи зазнають переважно коагуляції, а які - коалесценції?

- 10.14.** Поясніть порядок обчислення порогу коагуляції. Які величини потрібно знати для розрахунку?
- 10.15.** Сформулюйте правило Шульце-Гарді. Поясніть, як валентність іона-коагулятора впливає на його коагулюючу здатність.
- 10.16.** Як за результатами експерименту можна перевірити справедливість правила Шульце-Гарді?
- 10.17.** Поясніть поняття “порог коагуляції”. Як його визначають експериментально, від чого він залежить?
- 10.18.** Порівняйте вплив іонів Cl^- , SO_4^{2-} та $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на поріг коагуляції золю ферум (III) гідроксиду.
- 10.19.** Інтерпретуйте співвідношення порогів коагуляції для одно-, дво- і тризарядних іонів. Як це співвідношення відображає дію закону Шульце-Гарді?
- 10.20.** Які висновки можна зробити щодо стійкості золю ферум (III) гідроксиду на основі отриманих результатів дослідів?

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. Ковальчук Є.П., Решетняк О.В. Фізична хімія – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2007.
6. Яцимирський В.К. Фізична хімія. К.: Перун, 2007.
7. 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.
8. Фізична та колоїдна хімія. Хімічна термодинаміка. Основні поняття і терміни: навчальний посібник для студентів II курсу фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація» та «Технології парфумерно-косметичних засобів» / Ю.Г. Самелюк, А.Г. Каплаушенко, Ю.С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. - 88 с.
9. Колоїдна хімія: навч.-метод. посіб. для студентів спец. 226 «Фармація, промислова фармація» / О.О. Стрельцова, А.Ф. Тимчук, К.М. Менчук. – Одеса: Одес. нац. ун-т імені І.І. Мечникова, 2021. – 128 с.
10. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / уклад.: Т.А. Каменська, Г.А. Рудницька, М.Є. Пономарьов ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 2,594 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 257 с.
11. Фізична та колоїдна хімія. Колігативні властивості розчинів: навчальний посібник для студентів II курсу фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація» та «Технології парфумерно-косметичних засобів» / А.Г. Каплаушенко, Ю.Г. Самелюк, Ю.С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМУ], 2021. – 82 с.
12. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач : навчальний посібник для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальностей 014.06 Середня освіта. Хімія, 102 Хімія, 101

Екологія / укл. : Потапенко Е.В., Белкіна С.Д., Ісаєнко І.П.
Старобільськ : Вид-во ДЗ «ЛНУ імені Тараса Шевченка», 2022.
122 с.

13. Колоїдна хімія. Практикум : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл.
/ В.І. Староста, О.М. Янчук. – Луцьк : Східноєвроп. нац. ун-т ім. Лесі
Українки, 2014. – 360 с.
14. Методичні вказівки до лабораторних робіт. Для студентів
спеціальності 6.070.301 «Хімія» денної форми навчання /
І.А. Мороз, Ж.О. Кормош – Луцьк, 2011. – 75 с.
15. Колоїдна хімія. Методичні рекомендації до лабораторних робіт для
студентів хімічного факультету / О.М. Юрченко, Ж.О. Кормош –
Луцьк, Вежа друк, 2017. – 96 с.

Навчально-методичне видання

Марчук Олег Васильович
Смітюх Олександр Вікторович
Руда Ірина Петрівна
Янчук Олександр Миколайович

Фізична та колоїдна хімія

**Методичні рекомендації до лабораторного практикуму
для здобувачів освіти
спеціальності G13 Харчові технології**

Друкується в авторській
редакції
Верстка О.В. Марчука

Підписано до друку 16.03.2026. 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.