

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ”

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

Методичні вказівки до лабораторного практикуму для студентів
напряюку підготовки 6.051401 – «Біотехнологія» та 6.051301 –
"Хімічна технологія" з дисципліни "Фізична та колоїдна хімія",
"Поверхневі явища і дисперсні системи"

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії.
Протокол № 5 від 24.11.11.

Дніпропетровськ УДХТУ 2012

Методичні вказівки до лабораторного практикуму для студентів напрямку підготовки 6.051401 – «Біотехнологія» та 6.051301 – "Хімічна технологія" з дисципліни "Фізична та колоїдна хімія", "Поверхневі явища і дисперсні системи" / укл. В.С. Проценко.- Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2012. - 43 с.

Укладачі: В.С. Проценко, канд. хім. наук

Відповідальний за випуск Ф.Й. Данилов, доктор хім. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки до лабораторного практикуму для студентів напрямку підготовки 6.051401 – «Біотехнологія» та 6.051301 – "Хімічна технологія" з дисципліни "Фізична та колоїдна хімія", "Поверхневі явища і дисперсні системи"

Укладачі: ПРОЦЕНКО Вячеслав Сергійович

Редактор Л.М. Тонкошкур

Коректор Л.Я. Гоцуцова

Підписано до друку 13.12.11. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф. Умов.-друк. арк. 1,97. Облік.-вид. арк. 2,0. Тираж 100 прим. Замовлення № 95. Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

ДВНЗ УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ–5, просп. Гагаріна, 8.

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ЗМІСТ

Вступ	4
Лабораторна робота № 1. Визначення теплоти випаровування рідини	5
Лабораторна робота № 2. Визначення константи рівноваги реакції взаємодії хлориду феруму (III) та йодиду калію	7
Лабораторна робота № 3. Визначення константи дисоціації та теплоти дисоціації слабкого електроліту	11
Лабораторна робота № 4. Дослідження взаємної розчинності рідин у двохкомпонентній системі	15
Лабораторна робота № 5. Вивчення кінетики реакції розкладу карбаміду у водних розчинах	17
Лабораторна робота № 6. Дослідження адсорбції ПАР на межі "Розчин - повітря"	20
Лабораторна робота № 7. Дослідження адсорбції органічних кислот на поверхні активованого вугілля	25
Лабораторна робота № 8. Дослідження електрофорезу в золях	27
Лабораторна робота № 9. Отримання та коагуляція золів	30
Лабораторна робота № 10. Дослідження залежності поверхневого натягу від концентрації ПАР	34
Лабораторна робота № 11. Дослідження процесу набрякання ВМС	36
Список рекомендованої літератури	40

ВСТУП

Мета лабораторного практикуму з дисципліни "Фізична та колоїдна хімія" – дослідним шляхом вивчити основні закономірності перебігу фізико-хімічних процесів; засвоїти експериментальні методи дослідження хімічних реакцій, властивостей різноманітних дисперсних систем; сформувані навички застосування фізико-хімічних методів досліджень для вирішення основних задач промислової біотехнології.

Запропоновані лабораторні роботи охоплюють тематику основних розділів навчальної дисципліни: хімічна термодинаміка, хімічна та фазова рівновага, хімічна кінетика, електрохімія, поверхневі явища, отримання, стабілізація та руйнування колоїдних систем, властивості ліофільних та ліофобних дисперсних систем.

Перед виконанням лабораторної роботи студент має чітко уявити тему та мету роботи; засвоїти основні теоретичні поняття і закономірності, що використовуються у даній роботі; ознайомитись із методом її виконання й експериментальною установкою.

Результати виконаної лабораторної роботи оформляють у вигляді звіту. Зміст звіту такий:

1. Назва лабораторної роботи, дата її виконання.
2. Мета роботи.
3. Основні теоретичні закономірності, що описують поведінку досліджуваної фізико-хімічної системи; запис основних формул. Короткі відомості про метод визначення швидкості реакції.
4. Запис результатів вимірювань за запропонованою формою (таблиці).
5. Детальний запис *усіх розрахунків* із поясненнями (*обов'язково вказувати розмірності величин!*).
6. Всі графіки креслять на міліметровому папері у раціональному масштабі з достатньою точністю.
7. Висновки з роботи, оцінка похибки експерименту, порівняння отриманих величин із відповідними табличними значеннями або літературними даними.

Лабораторна робота № 1 ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ВИПАРОВУВАННЯ РІДИНИ

Мета роботи: визначити молярну та питому теплоту випаровування рідини та зміну ентропії випаровування речовини.

Основним законом фазової рівноваги є правило фаз Гіббса:

$$C = K - \Phi + n, \quad (1.1)$$

де C – число термодинамічних ступенів свободи рівноважної системи, K – число компонентів, Φ – число фаз, n – число зовнішніх параметрів, що впливають на фазову рівновагу (якщо таких параметрів два – тиск і температура, то $n = 2$, якщо такий параметр один – температура, то $n = 1$).

Для фазових переходів у однокомпонентних системах основним рівнянням, що пов'язує рівноважні тиск і температуру, є рівняння Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}. \quad (1.2)$$

Для рівноважного процесу випаровування-конденсації рідини рівняння Клапейрона-Клаузіуса можна записати в такій формі:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1.3)$$

де ΔH – теплота випаровування рідини.

Якщо у відносно вузькому інтервалі температур вважати величину $\Delta H_{\text{випар}}$ сталою, то після інтегрування рівняння (1.3) отримуємо:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}, \quad (1.4)$$

де const – стала інтегрування.

Відповідно до рівняння (1.4), у координатах $\ln P$, $1/T$ виходить пряма лінія (рис. 1.1), тангенс кута нахилу якої дорівнює $\Delta H_{\text{випар}}/R$, звідки можна знайти теплоту випаровування $\Delta H_{\text{випар}}$.

Зміну ентропії у процесі випаровування можна визначити за формулою:

$$\Delta S = \Delta H_{\text{випар}} / T. \quad (1.5)$$

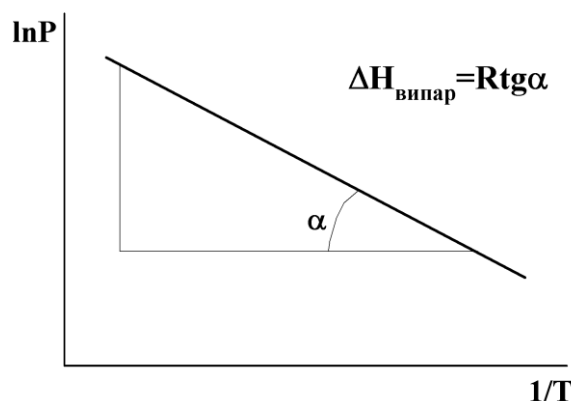


Рис. 1.1. Залежність $\ln P$, $1/T$ в координатах рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Послідовність виконання роботи

1. У скляну посудину (1) (рис. 1.2) вміщують рідину (за вказівкою викладача – вода, етанол, ацетон, тощо), вставляють термометр (2), ртутний резервуар якого перев'язаний тонким шаром вати, що частково занурена у рідину.

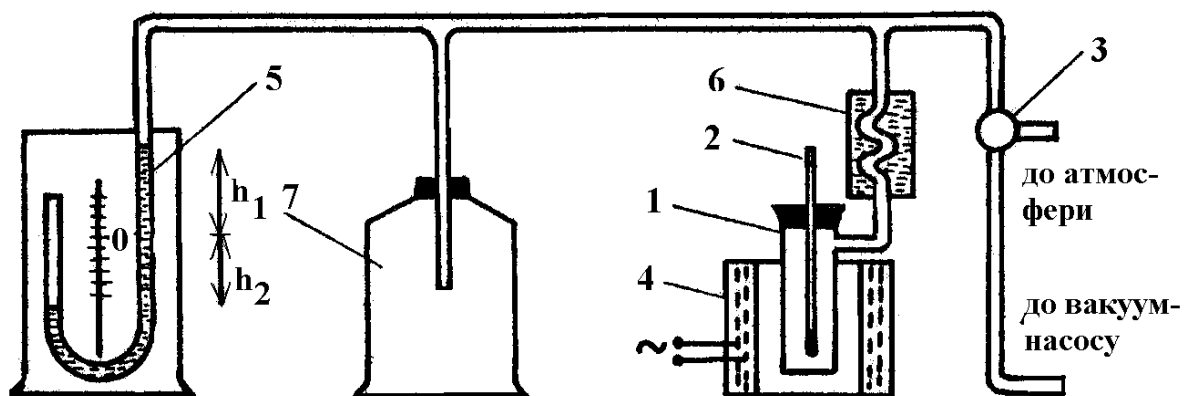


Рис. 1.2. Схема установки для визначення теплоти випаровування рідини
1 – скляна посудина, 2 – термометр, 3 – трійниковий кран, 4 – електричний нагрівач, 5 – ртутний манометр, 6 – холодильник, 7 – додаткова ємність (для підтримання сталого тиску у системі протягом кипіння рідини)

2. Перевіряють систему на герметичність. Для цього щільно закривають посудину термометром, за допомогою насоса Комовського відкачують повітря з системи до залишкового тиску 30-35 мм рт. ст. Після цього відключають посудину від вакуумної лінії поворотом трійникового крану (3). Якщо протягом 2-3 хвилин після цього рівень ртуті у манометрі не змінюється, то система герметична.

3. Не відкриваючи трійниковий кран, підключають електричний нагрівач (напругу задавати не більше 150 В). Дочекаються, поки рідина закипить (повинна перестати змінюватися її температура), зафіксувати значення температури та показання манометру (h_1 і h_2), записати їх у таблицю.

4. На декілька секунд поворотом крану (3) з'єднують посудину з атмосферою, підвищуючи тиск у системі приблизно на 30-40 мм рт. ст. Коли рідина знову закипить (встановиться рівновага), знову визначають температуру та показання манометру h_1 і h_2 . Таку процедуру проводять кілька раз, підвищуючи тиск. Останній вимір проводять при відкритому крані (3), коли $h_1 + h_2 = 0$.

5. Користуючись барометром, визначають атмосферний тиск $P_{\text{атм}}$ (мм рт. ст.).

6. Для кожного значення температури кипіння розраховують значення температури T (за шкалою Кельвіна), величину $1/T$, значення тиску у системі $P = P_{\text{атм}} - (h_1 + h_2)$ у мм рт. ст. і значення натурального логарифму тиску $\ln P$. Заповнюють наступну таблицю.

Досліджувана рідина _____
 Атмосферний тиск $P_{\text{атм}} =$ _____ мм рт.ст.

t, °C	T, K	$(1/T) \cdot 10^3,$ K ⁻¹	h ₁ , мм рт. ст.	h ₂ , мм рт. ст.	P = P _{атм} – (h ₁ + h ₂), мм рт. ст.	ln P
...

7. На міліметровому папері будують графіки у координатах $P = f(T)$ та $\ln P = f(1/T)$. Визначають тангенс кута нахилу на останньому графіку і розраховують молярну теплоту випаровування рідини.

8. Поділивши молярну теплоту випаровування (у Дж/моль) на молярну масу рідини (у г/моль), визначають питому теплоту випаровування (у Дж/г). Для довільно вибраної температури кипіння з дослідженого інтервалу розраховують зміну ентропії (молярну і питому) для процесу випаровування.

Контрольні питання

1. Що таке термодинамічна система? Класифікація термодинамічних систем.

2. Що таке внутрішня енергія і ентальпія термодинамічної системи? Чи є внутрішня енергія і ентальпія функціями стану?

3. Що таке фаза, компонент та термодинамічний ступінь свободи? Правило фаз Гібса. Сформулюйте основні критерії фазової рівноваги.

4. Запишіть рівняння Клапейрона-Клаузіуса та проаналізуйте його для процесу плавлення, випаровування та возгонки.

5. Як графічно за експериментальними даними визначається теплота випаровування та теплота возгонки рідини? Чи можна визначити температуру плавлення, користуючись графіком залежності $\ln P = f(1/T)$? Чому?

6. Що таке температура кипіння? Як і чому температура кипіння залежить від атмосферного тиску?

7. Нарисуйте схематично діаграму стану води. Вкажіть на цій діаграмі поле пару, рідини, твердого льоду; криві випаровування, возгонки та плавлення. Що таке потрійна точка?

Лабораторна робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ ХЛОРИДУ ФЕРУМУ (III) ТА ЙОДИДУ КАЛІЮ

Мета роботи: визначити при різних температурах константу рівноваги реакції взаємодії хлориду феруму (III) та йодиду калію; обчислити тепловий ефект реакції.

Рівняння окислювально-відновної реакції взаємодії хлориду феруму (III) та йодиду калію, що проходить у водному розчині, має наступний вигляд:



В іонному вигляді реакція може бути представлена так:



Значення емпіричної константи рівноваги, відповідно до закону діючих мас, розраховується за рівнянням:

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{Fe}^{3+}][\Gamma]} , \quad (2.3)$$

де $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{I}_2]$, $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\Gamma]$ – *рівноважні* молярні концентрації відповідних учасників реакції.

Якщо експериментально визначити значення константи рівноваги ($K_{C,1}$ і $K_{C,2}$) цієї реакції за двох різних температур (T_1 і T_2), то значення теплового ефекту процесу можна знайти, користуючись інтегральною формою рівняння ізохори:

$$\Delta U = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{C,2}}{K_{C,1}} . \quad (2.4)$$

Для даного процесу $\Delta H = \Delta U$ (оскільки в реакції не беруть участь газоподібні реагенти).

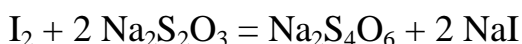
Послідовність виконання роботи

Концентрацію йоду, що виділяється у ході реакції, визначають періодичним титруванням проб реакційної суміші. Йод титрують тіосульфатом натрію, індикатор – крохмаль.

1. У дві мірні колби об'ємом 250 мл вносять по 100 мл 0,02 М розчину KI.

2. У кожену колбу вливають 80-100 мл (за вказівкою викладача) 0,02 М розчину FeCl_3 , доводять об'єм розчину до мітки додаванням розчину 0,1 М HCl ¹; колби закривають пробкою, інтенсивно перемішують і фіксують час початку експерименту². Одну з колб залишають при кімнатній температурі, а іншу ставлять у заздалегідь включений термостат ($\approx 40^\circ\text{C}$)

3. За допомогою піпетки відбирають з кожної колби проби розчинів об'ємом 25 мл (або 20 мл) через 10 хвилин від початку експерименту (у колбі). За точний час відбору проби вважають момент зливання розчину з піпетки в колбу для титрування. Відразу після відбору проби йод, що виділився в результаті реакції (2.1) титрують 0,01 М розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за реакцією:



Індикатор (крохмаль) на початку титрування не додають (згадайте з курсу аналітичної хімії, чому так роблять)! Титрування проводять до блідо-жовтого забарвлення розчину. Після цього додають приблизно 10 крапель крохмалю й продовжують титрування до зникнення синього кольору. Записують загальний об'єм розчину тіосульфату, що витрачений на титрування.

¹ HCl вводять у реакційну суміш для пригнічення гідролізу FeCl_3 .

² Рекомендується розпочати експерименти в колбах не одночасно, а з розбігом у часі 10-15 хвилин.

4. Наступні відбори проб та титрування проводять у кожній колбі через 30, 60, 80, 120 хвилин після початку експерименту, або ж до встановлення хімічної рівноваги у розчині. Можна вважати, що в системі *встановилася рівновага*, якщо об'єм тіосульфату натрію, що витрачається на титрування проби, відрізняються від попереднього значення не більше, ніж на 0,2 ... 0,4 мл. У такому разі експеримент з даною колбою вважають завершеним.

5. Записують температури, при яких проводилися експерименти.

6. Експериментальні дані заносять до таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Експериментальні дані дослідження реакції взаємодії хлориду феруму (III) та йодиду калію

Об'єм 0,02 М розчину FeCl₃ _____ мл

Об'єм проби _____ мл

Колба № 1		Колба № 2	
Температура _____ °С		Температура _____ °С	
Час від початку досліджу, хв.	Об'єм Na ₂ S ₂ O ₃ , витрачений на титрування проби, мл	Час від початку досліджу, хв	Об'єм Na ₂ S ₂ O ₃ , витрачений на титрування проби, мл
...

6. Обчислюють початкові (вихідні) концентрації реагентів $C_{\text{Поч,Fe}^{3+}}$ та $C_{\text{Поч,I}^-}$ з урахуванням розведення реакційної суміші за формулами:

$$C_{\text{Поч,Fe}^{3+}} = \frac{C_1 V_{1,\text{Fe}^{3+}}}{V_2} \quad \text{і} \quad C_{\text{Поч,I}^-} = \frac{C_1 V_{1,\text{I}^-}}{V_2},$$

де C_1 – концентрація вихідного розчину FeCl₃ або KI, який взято для приготування реакційної суміші (0,02 моль/л); $V_{1,\text{Fe}^{3+}}$ і V_{1,I^-} – об'єми вихідного розчину FeCl₃ або KI, які було взято для приготування реакційної суміші (80-100 мл); V_2 – загальний об'єм реакційної суміші (250 мл).

7. Для кожного титрування обчислюють концентрацію йоду (моль/л), що виділився на даний моменту часу, за рівнянням:

$$C_{\text{I}_2} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2V_{\text{проби}}},$$

де $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – об'єм тіосульфату натрію, який витрачено на титрування йоду в даній пробі, мл; $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – концентрація титранту Na₂S₂O₃, (0,01 моль-екв/л); $V_{\text{проби}}$ – об'єм проби, взятої для титрування, мл.

Будують графік залежності C_{I_2} від часу для обох температур.

Користуючись графіком, визначають *рівноважні* концентрації йоду $[I_2]$.

8. Визначають *рівноважні* концентрації $[Fe^{2+}]$. В результаті реакції концентрація іонів Fe^{2+} , що утворюються, в два рази більше, ніж йоду, отже $[Fe^{2+}] = 2 \cdot [I_2]$.

Рівноважну концентрацію іонів тривалентного феруму $[Fe^{3+}]$, обчислюють як різницю між початковою концентрацією іонів феруму(III) і *рівноважною* концентрацією іонів Fe^{2+} , які утворилися при відновленні Fe^{3+} , тобто: $[Fe^{3+}] = C_{\text{поч, Fe}^{3+}} - [Fe^{2+}]$.

Аналогічно визначають *рівноважну* концентрацію йодид-іонів $[I^-]$, тобто $[I^-] = C_{\text{поч, I}^-} - [Fe^{2+}]$.

Отримані дані заносять в таблицю 2.2.

Таблиця 2.2

Початкові та рівноважні концентрації реагентів

Реакційна суміш	Концентрація, моль/л					
	$C_{\text{поч, Fe}^{3+}}$	$C_{\text{поч, I}^-}$	$[I_2]$	$[Fe^{2+}]$	$[Fe^{3+}]$	$[I^-]$
Колба № 1 Температура _____ °C						
Колба № 2 Температура _____ °C						

9. Обчислюють значення констант рівноваги реакції для обох температур, користуючись формулою (2.3).

10. Тепловий ефект досліджуваної реакції визначають за рівнянням (2.4).

Контрольні питання

1. Поясніть, що таке хімічна рівновага. Ознаки та критерії хімічної рівноваги.

2. Запишіть вираз закону діючих мас для газофазної хімічної реакції $aA + bB = cC + dD$. Вкажіть розмірності констант рівноваги K^0 , K_p , K_c . Запишіть формули, які зв'язують між собою значення цих констант рівноваги.

3. Від яких чинників залежить значення констант рівноваги для ідеальної газової суміші?

4. Що таке хімічна спорідненість? Рівняння ізотерми хімічної реакції.

5. Рівняння ізобари й ізохори хімічної реакції в диференціальні форми, їх аналіз.

6. Рівняння ізобари й ізохори хімічної реакції в інтегральній формі. Як, користуючись цими рівняннями, графічно визначити тепловий ефект хімічної реакції?

7. Сформулюйте принцип Ле Шательє-Брауна. Користуючись принципом Ле Шательє, поясніть, як впливає на рівноважний вихід продукту екзотермічної реакції $2NO(g) + O_2(g) = 2NO_2(g)$: 1) підвищення загального тиску у системі, 2) підвищення температури, 3) додавання до рівноважної суміші інертного газу (при $P = \text{const}$).

Лабораторна робота № 3 ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ТА ТЕПЛОТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Мета роботи: визначити константу дисоціації та теплоту дисоціації слабкої кислоти.

Для слабкого електроліту **AB**, що дисоціює відповідно до наступного рівняння реакції $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$, вираз для константи рівноваги (константи електролітичної дисоціації) має вигляд:

$$K_D = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}, \quad (3.1)$$

де α – ступінь електролітичної дисоціації, c – молярна (аналітична) концентрація слабкого електроліту (в моль/дм³).

Ступінь електролітичної дисоціації визначається рівнянням:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}, \quad (3.2)$$

де λ – еквівалентна електропровідність розчину ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-екв}^{-1}$), λ^0 – еквівалентна електропровідність розчину електроліту при нескінченному розбавленні.

Відповідно до закону незалежного руху іонів (закон Кольрауша):

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (3.3)$$

де λ_+^0 і λ_-^0 – електропровідності катіона і аніона (рухомості) при нескінченному розбавленні. Значення λ_+^0 і λ_-^0 наведені у довідковій літературі.

Еквівалентна електропровідність λ можна розрахувати, знаючи величину питомої електропровідності за формулою:

$$\lambda = \frac{\chi}{c \cdot 1000}, \quad (3.4)$$

де χ – питома електропровідність ($\text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1}$), c – концентрація електроліту (в моль/дм³).

Питому електропровідність розчину електроліту можна визначити, вимірявши опір цього розчину у спеціальній посудині між двома платиновими електродами.

Електричний опір (R) будь-якого провідника (в тому числі розчину електроліту) прямо пропорційний його довжині l і зворотно пропорційний площі поперечного перерізу провідника S :

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (3.5)$$

де ρ – питомий опір провідника (Ом·м).

Величина, обернена питомому опору, є питомою електропровідністю χ :

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (3.6)$$

У випадку розчинів електролітів величину $\frac{1}{S}$ називають *сталю посудини* для вимірювання електропровідності K (m^{-1}). Таким чином, визначивши сталу посудини K і вимірявши опір досліджуваного розчину R , можна розрахувати його питому електропровідність:

$$\chi = \frac{K}{R}. \quad (3.7)$$

Послідовність виконання роботи

1. Складають схему для вимірювання опору розчинів (рис. 3.1). Генератор і осцилограф вмикають у мережу ~ 220 В, далі вмикають тумблери "Сеть". При правильному налаштуванні через 2-3 хвилини на екрані

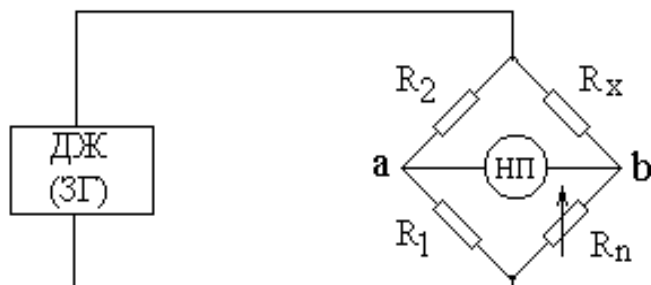


Рис. 3.1. Схема для вимірювання опору розчинів

ДЖ (ЗГ) – джерело живлення (звуковий генератор); НП – нуль-прилад; R_x – опір, що вимірюється; R_n – градуйований змінний опір

осцилографу з'являється сигнал у вигляді однієї або декількох синусоїд, які перетинаються.

2. Визначають сталу посудини для вимірювання електропровідності. Для цього слід виміряти опір розчину з відомою електропровідністю. У даній роботі використовують 0,02 М розчин KCl , величина питомої електропровідності якого для різних температур наведена у довідкових таблицях.

У посудину для вимірювання електропровідності наливають 25 мл 0,02 М розчину KCl , її приєднують до клем R_x (позиція 7 на рис. 3.2). Перемикач живлення 1 встановлюють у позицію "–". За допомогою декадного перемикача 4 й верньєра реохорда 6 урівноважують міст (тобто виводять сигнал змінного струму – синусоїду – на екрані осцилографу до мінімального значення амплітуди – прямої лінії). Величина опору розчину

дорівнює *добутку* показань на шкалі реохорда 5 та декадного перемикача 4. Вимірювання опору повторити 2-3 рази.

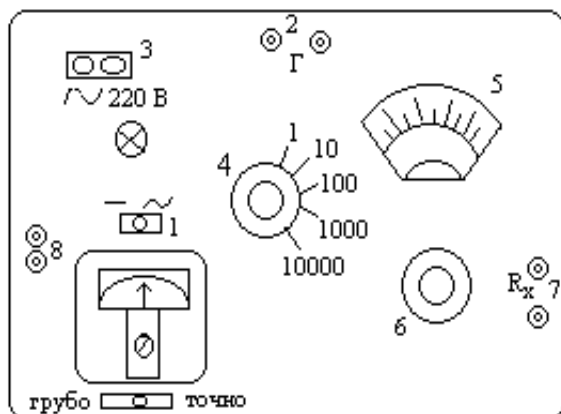


Рис. 3.2. Передня панель реохордного мосту

- 1 – перемикач живлення;
- 2 – клеми підключення осцилографа;
- 3 – клеми мережі змінного струму;
- 4 – декадний перемикач плеча порівняння;
- 5 – шкала реохорда;
- 6 – верньєр реохорда;
- 7 – клеми підключення посудини;
- 8 – клеми підключення звукового генератора

Після закінчення вимірювань перемикач 1 повертають у вихідне (середнє) положення. Розчин КСІ виливають і посудину ретельно промивають дистильованою водою. Записують значення кімнатної температури, за якої виміряний опір розчину хлориду калію.

4. У посудину для вимірювання електропровідності з платиновими електродами залити 25 мл 0,1 н. розчину оцтової кислоти НАС (досліджуваний слабкий електроліт) і виміряти його електричний опір.

5. Не виливаючи розчину оцтової кислоти, перенести посудину для вимірювання електропровідності до заздалегідь включеного термостату (≈ 60 °С). Зачекати 5-10 хвилин, поки розчин не нагріється до заданої температури, та виміряти його електричний опір. Записати значення температури у термостаті за допомогою термометра.

6. Оскільки оцтова кислота є легкою речовиною, то для встановлення її точної концентрації слід провести титрування. Піпеткою відбирають 10 мл проби від досліджуваного розчину оцтової кислоти, переносять пробу у колбу для титрування, додають декілька крапель індикатору – розчину фенолфталеїну і титрують гідроксидом натрію (0,1 н.) до слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 15-30 с. Відбір проб та титрування проводять 2-3 рази.

7. Сталу посудини K обчислюють за допомогою рівняння (3.7), підставляючи замість R виміряне значення електричного опору розчину КСІ. Питому електропровідність 0,02 н. розчину КСІ при температурі дослідів взяти з довідника або скористатися наступним фрагментом довідникової таблиці:

Питома електрична провідність 0,02 н. розчину KCl в інтервалі 0–30°C

Температура, °C	0	5	10	15	20	25	30
χ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2501	0,2765	0,3036

8. Знаючи величину сталої посудини K , визначають питому електропровідність розчинів оцтової кислоти за рівнянням (3.7) для двох температур.

9. Визначають точну концентрацію розчину оцтової кислоти за результатами титрування:

$$c_{\text{HAc}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HAc}}},$$

де c_{NaOH} – концентрація титранту (0,1 н.), V_{NaOH} – об'єм титранту, що пішов на титрування проби (мл), V_{HAc} – об'єм проби кислоти (10 мл).

10. Визначають еквівалентну електропровідність розчину оцтової кислоти за рівнянням (3.4) для двох температур.

11. Обчислюють значення еквівалентної електропровідності при нескінченному розбавленні за рівнянням (3.3). Еквівалентні електропровідності при нескінченному розбавленні катіонів і аніонів для обох температур визначають за формулою:

$$\lambda_{+(-)}^0 = \lambda_{25}^0(1 + \alpha(t - 25)),$$

де λ_{25}^0 – еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні при 25 °C ($349,8 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль-екв⁻¹ для іона Н⁺ і $40,9 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м²·моль-екв⁻¹ для іона Ас⁻), α – температурний коефіцієнт електропровідності (0,0142 для іона Н⁺ і 0,0206 для іона Ас⁻), t – задана температура у градусах за шкалою Цельсія.

12. За рівнянням (3.2) визначають ступені дисоціації, а за рівнянням (3.1) – константи електролітичної дисоціації слабого електроліту при обох температурах.

13. Теплоту дисоціації знаходять за рівнянням:

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{д,2}}{K_{д,1}},$$

де $K_{д,1}$ і $K_{д,2}$ – величини константи дисоціації при температурах T_1 і T_2 відповідно (температури у це рівняння підставляють за шкалою Кельвіна).

Контрольні питання

1. Що таке електролітична дисоціація? Чим відрізняються сильні і слабкі електроліти? Що таке ступінь електролітичної дисоціації?

2. Закон розведення Оствальда. Користуючись законом розведення Оствальда, поясніть, як впливає підвищення концентрації електроліту на ступінь електролітичної дисоціації.

3. Причини електролітичної дисоціації. Явища сольватації і гідратації.

4. Як і чому впливає температура на значення константи

електролітичної дисоціації?

5. Поясніть, як за допомогою вимірювання електропровідності розчинів обчислити константу електролітичної дисоціації електроліту.

6. Чому при вимірюванні електропровідності розчинів електролітів виникає потреба попереднього визначення сталої посудини?

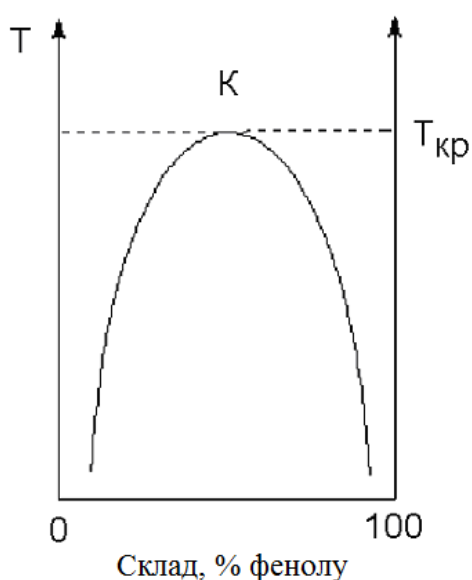
Лабораторна робота № 4 **ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМНОЇ РОЗЧИННОСТІ РІДИН У** **ДВОХКОМПОНЕНТНІЙ СИСТЕМІ**

Мета роботи: побудувати діаграму взаємної розчинності у системі вода-фенол та визначити критичну температуру розчинності.

В залежності від своєї природи, рідини можуть змішуватися у будь-яких співвідношеннях (необмежена розчинність; прикладом є система етанол-вода), бути практично нерозчинними одна в одній (ртуть-вода) або бути обмежено розчинними. Прикладом обмеженої розчинності рідни одна в одній є система вода-фенол.

Якщо змішати приблизно однакові кількості води і фенолу, система буде складатися з двох шарів рідини: верхній шар – розчин фенолу у воді, нижній – розчин води в фенолі. Для кожної температури обидва розчини мають певний рівноважний склад, що не залежить від кількості кожного з компонентів.

Залежність концентрації розчинів від температури зображують графічно (діаграма взаємної розчинності).



Ділянка під кривою – ділянка розширювання рідин (гетерогенна двохфазна система). Підвищення температури приводить до зростання концентрації кожного з розчинів (підвищенню взаємної розчинності). При деякій температурі, яку називають критичною температурою розширювання ($T_{кр}$), взаємна розчинність води і аніліну стає необмеженою. Точка К – критична точка розчинності (верхня критична точка).

Система фенол-вода є системою з верхньою критичною температурою розширювання. Існують також системи з нижньою критичною температурою розширювання (підвищення температури призводить до зменшення взаємної розчинності компонентів, на діаграмі нижня критична точка), а також системи з верхньою і нижньою критичними температурами розширювання.

Послідовність виконання роботи

Досліди проводять зі скляними запаяними ампулами із сумішами фенолу і води, що містять 10, 20, 30, 40, 60 і 70% фенолу.

1. Одну з ампул зі сумішшю "фенол-вода" інтенсивно перемішати до утворення каламутної емульсії. Залити у термостійкий скляний стакан водопровідну воду, занурити у воду термометр та ампулу так, щоб рівень рідини в ампулі був не вище рівня води в стакані. Помістити стакан з ампулою та термометром на електричну плитку. Нагрівати баню з ампулою, подекуди обережно перемішуючи воду в стакані. Для запобігання розшарування емульсії періодично енергійно струшувати ампулу.

2. Нагрівання проводити поки рідина у ампулі не стане прозорою (двофазна емульсія перетворюється у однофазний розчин). Записати температуру, при якій спостерігалася повна взаємна розчинність, (температуру ліквідації) до таблиці 4.1.

3. Обережно зняти водяну баню з ампулою з електричної плитки та повільно охолоджувати при кімнатній температурі. Зафіксувати температуру, при якій система в ампулі знову стане каламутною, (температуру розшарування) і записати її до таблиці.

Таблиця 4.1

Результати дослідження взаємної розчинності в системі "фенол-вода"

Вміст фенолу, %	Температура ліквідації, °C	Температура розшарування, °C	Середнє арифметичне значення температури, °C
10
20
...

Якщо температура, при якій у ході нагрівання система стала прозорою, відрізняється від температури, при якій протягом охолодження рідина стала каламутною, відрізняються більше, ніж на 4 градуси, експеримент з цією ампулою слід повторити.

4. Аналогічні досліди провести з іншими ампулами.

5. Для кожної ампули розрахувати середнє арифметичне значення температури (між температурою ліквідації і температурою розшарування) і за цими даними побудувати діаграму в координатах "температура–вміст фенолу".

6. Критичну точку розчинності і верхню критичну температуру визначають за допомогою правила прямолінійного діаметра Алексеєва: середини двох нод, які сполучують точки спряжених розчинів, лежать на прямій лінії, яка проходить через критичну точку розчинності.

Контрольні питання

1. Запишіть правило фаз Гіббса для дослідженої у роботі системи та користуючись цим правилом визначіть число термодинамічних ступенів свободи для декількох фігуративних точок, довільно вибраних на діаграмі.

2. Що таке верхня і нижня критичні температури у системі двох обмежено розчинних рідин? Чому у деяких системах спостерігається верхня, а у деяких системах – нижня критична температура (від чого це залежить)?

3. Поясніть правило Алексеева.

4. Що таке істинний розчин? Термодинамічна класифікація розчинів. Способи вираження концентрації розчинів.

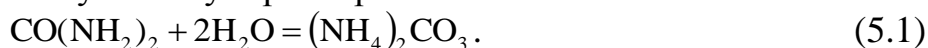
5. За яким рівнянням розраховують значення хімічного потенціалу компоненту у розчині?

6. Поясніть використання правила важеля, користуючись отриманою вами діаграмою.

Лабораторна робота № 5 **ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДУ КАРБАМІДУ У** **ВОДНИХ РОЗЧИНАХ**

Мета роботи: дослідити кінетику реакції кондуктометричним методом; визначити константу швидкості графічним методом.

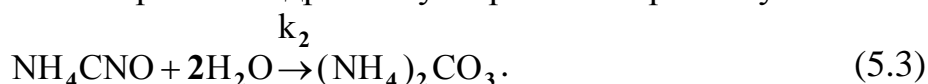
У водних розчинах за температур, що перевищують 50 °С, реакція гідролізу карбаміду описується сумарним рівнянням:



Ця реакція є складною і проходить у дві стадії. Спочатку карбамід ізомеризується у ціанат амонію:



а потім йде практично необоротний гідроліз з утворенням карбонату амонію:



Ця стадія йде повільно і визначає загальну швидкість реакції:

$$\omega_{\text{реакції}} = \omega_2 = k_2 [\text{NH}_4\text{CNO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (5.4)$$

Перша стадія описується константою рівноваги:

$$K_C = \frac{[\text{NH}_4\text{CNO}]}{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}, \quad (5.5)$$

$$\text{звідки: } [\text{NH}_4\text{CNO}] = K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (5.6)$$

$$\text{Тоді } \omega = k_2 \cdot K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (5.7)$$

Оскільки вода береться у великому надлишку, можна припустити, що її концентрація за час спостереження (протягом 2 годин) лишається практично незмінною. Тому можна вважати, що $k_2 \cdot K_C \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n = k_{\text{еф}}$, де $k_{\text{еф}}$ – ефективна константа швидкості реакції розкладу карбаміду. Таким чином, досліджуваний процес є реакцією першого псевдопорядку:

$$\omega = k_{\text{еф}} \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (5.8)$$

Накопичення карбонату амонію, що відбувається при зростанні ступеню гідролізу ціанату, веде до збільшення електропровідності розчину пропорційно кількості розкладеного карбаміду. Це дозволяє безперервно

вивчати змінювання концентрації продукту реакції в часі шляхом вимірювання електропровідності реакційної суміші.

Питома електропровідність розчину електроліту – це електрична провідність об'єму розчину, що міститься між двома паралельними електродами площею 1 м^2 , які розташовані на відстані 1 м один від одного. Питома електропровідність (позначається літерою χ , вимірюється в $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) є величиною, оборотною питомому опору. Для не дуже концентрованих розчинів сильних електролітів питома електропровідність зростає при підвищенні концентрації розчину.

Питому електропровідність можна визначити, вимірявши опір розчину у спеціальній посудині між двома платиновими електродами. Опір вимірюють за допомогою реохордного моста Кольрауша, схема якого дана на рис. 3.1. Суть вимірювання зводиться до того, що, змінюючи величину градуйованого змінного опору R_n , домагаються, щоб у колі нуль-приладу не було струму, що можливо при рівності потенціалів у точках a і b , тобто коли $R_n \cdot R_1 = R_x \cdot R_2$.

У даній роботі використовується реохордний міст типу Р-38, який живиться від звукового генератора ЗГ-33. У якості нуль-приладу використовують осцилограф. Передня панель реохордного мосту показана на рис. 3.2.

Послідовність виконання роботи

1. У термостат, налаштований попередньо на певну температуру ($50\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$) вміщують на $15\text{-}20$ хвилин колбу із ≈ 100 мл дистильованої води.

2. Складають схему для вимірювання опору розчинів. Генератор і осцилограф вмикають у мережу $\sim 220 \text{ В}$, далі вмикають тумблери "Сеть". При правильній настройці через $2\text{-}3$ хв на екрані осцилографа з'являється сигнал у вигляді однієї або декількох синусоїд, які перетинаються.

3. Визначають сталу посудини для вимірювання електропровідності. Ця величина залежить від геометричних розмірів посудини та електродів і пов'язана з питомою електропровідністю співвідношенням:

$$\chi = \frac{K}{R}, \quad (5.9)$$

де χ – питома електропровідність, $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$; K – стала посудини, м^{-1} ; R – опір розчину, Ом .

Для визначення сталої посудини вимірюють опір розчину з відомою електропровідністю. У даній роботі використовують $0,02 \text{ М}$ розчин KCl , величина питомої електропровідності якого для різних температур наведена у довідних таблицях (див. фрагмент цієї таблиці вище у лабораторній роботі № 3).

У посудину для вимірювання електропровідності наливають 25 мл $0,02 \text{ М}$ розчину KCl , її приєднують до клем R_x (позиція 7 на рис. 3.2). Перемикач живлення 1 встановлюють у позицію "-". За допомогою декадного перемикача 4 й верньєра реохорда 6 урівноважують міст (тобто виводять сигнал змінного струму – синусоїду – на екрані осцилографа до мінімального

значення амплітуди – прямої лінії). Величина опору розчину дорівнює добутку показань на шкалі реохорда 5 та декадного перемикача 4. Вимірювання опору повторити 3-4 рази.

Після закінчення вимірювань перемикач 1 повертають у вихідне (середнє) положення. Розчин КСІ виливають і посудину ретельно промивають дистильованою водою.

4. Зважують на терезах 3 г (або 6 г) карбаміду.

5. Коли колба з водою у термостаті нагріється до заданої температури, наважку карбаміду розчиняють у мірній колбі на 25 мл (або 50 мл), користуючись підігрітою дистильованою водою. Час розчинення слід зафіксувати як момент початку реакції. Потім 25 мл приготованого розчину заливають у посудину для вимірювання електропровідності й вміщують її в термостат. Перше вимірювання опору розчину проводять через 15 хв (або за вказівкою викладача – через 10 хв) від моменту початку реакції. Далі вимірюють опір розчину через кожні 15 хв (або 10 хв) протягом 1,5 - 2 годин. Результати вимірювань та обчислень заносять у табл. 6.1.

6. Для експериментального визначення електричного опору розчину після завершення реакції у посудину для вимірювання електропровідності заливають 25 мл розчину повністю гідролізованого карбаміду досліджуваної концентрації (цей розчин заздалегідь приготований лаборантами шляхом багатогодинної витримки його при 60-80 °С). Посудину вміщують у термостат, і через 5-10 хв, необхідних для прогріву розчину, вимірюють R_{∞} , що відповідає $\tau \rightarrow \infty$. Результат вимірювання заносять у таблицю.

Таблиця 5.1

Кімнатна температура _____; опір 0,02 М розчину КСІ
_____ Ом
Температура дослідів (у термостаті) _____

Час від початку реакції τ , хв	Опір розчину R, Ом	χ_{τ} , Ом ⁻¹ М ⁻¹	χ_{∞} , Ом ⁻¹ М ⁻¹	$(\chi_{\infty} - \chi_{\tau})$, Ом ⁻¹ М ⁻¹	$\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau})$, Ом ⁻¹ М ⁻¹	k, хв ⁻¹

7. Визначають константу швидкості реакції графічним методом. Для цього виведемо відповідне рівняння.

Збільшення електропровідності розчину пропорційне концентрації утвореного карбонату амонію, яка дорівнює концентрації карбаміду, що прореагував – C_x . Отже, $C_x = \text{const}(\chi_{\tau} - \chi_0)$, де χ_{τ} і χ_0 – питомі електропровідності розчину в момент часу τ і $\tau = 0$ відповідно. Коли реакція закінчиться, збільшення електропровідності буде пропорційне вихідній концентрації карбаміду: $C_0 = \text{const}(\chi_{\infty} - \chi_0)$, де χ_{∞} – електропровідність при $\tau = \infty$, тобто коли реакція закінчилась. Підставивши у рівняння для константи

швидкості першого порядку $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_X}$ вирази для C_0 та C_X , маємо:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\chi_\infty - \chi_0}{\chi_\infty - \chi_\tau}. \quad (5.10)$$

Величину χ_0 експериментально визначити важко, оскільки між початком реакції та моментом першого вимірювання завжди буде певний інтервал часу. Але, переписавши рівняння (5.10) у вигляді

$$\ln(\chi_\infty - \chi_\tau) = \ln(\chi_\infty - \chi_0) - k\tau, \quad (5.11)$$

отримаємо лінійну залежність $\ln(\chi_\infty - \chi_\tau) = f(\tau)$, за тангенсом нахилу якої можна визначити константу швидкості даної реакції.

Отже порядок розрахунків наступний:

а) електропровідність розчинів χ_τ у кожному відповідну мить дослідження розраховують за формулою (5.9). Величину χ_∞ також розраховують за формулою (5.9), в яку підставляють значення опору розчину повністю гідролізованого карбаміду при температурі дослідів (R_∞).

б) розраховують для кожного вимірювання значення $(\chi_\infty - \chi_\tau)$ і $\ln(\chi_\infty - \chi_\tau)$.

в) креслять графік у координатах $\ln(\chi_\infty - \chi_\tau) = f(\tau)$, визначають тангенс кута нахилу отриманої прямої, який і дорівнює константі швидкості реакції. Заносять його значення до таблиці.

Контрольні питання

1. Що таке механізм хімічної реакції? Що таке порядок хімічної реакції? Сформулюйте закон діючих мас.

2. Простою чи складною є реакція гідролізу карбаміду з точки зору хімічної кінетики? Що означає, що ця реакція є процесом псевдопершого порядку?

3. Яким методом досліджується реакція гідролізу карбаміду у водному розчині? У яких випадках можна застосовувати цей метод?

4. У яких випадках у кінетичні рівняння замість концентрації реагентів можна підставляти величини, пропорційні концентрації?

5. Як пов'язана концентрація карбаміду з електропровідністю розчину?

6. З якою метою при дослідженні реакції гідролізу карбаміду експериментально вимірюється електричний опір розчину хлориду калію?

Лабораторна робота № 6

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ПАР НА МЕЖІ "РОЗЧИН - ПОВІТРЯ"

Мета роботи: визначити адсорбцію органічного ПАР на межі поділу фаз "розчин – повітря"; розрахувати значення граничної адсорбції, константу адсорбційної рівноваги в адсорбційному рівнянні Ленгмюра; обчислити площу, яку займає молекула адсорбату в насиченому адсорбційному шарі та товщину адсорбційного шару.

Адсорбція ПАР на межі фаз "розчин-повітря" може бути описана ізотермою адсорбції Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (6.1)$$

де Γ – гіббсова (надлишкова) адсорбція при рівноважній концентрації ПАР у розчині, рівній C ; Γ_{∞} – гранична гіббсова адсорбція; K – константа адсорбційної рівноваги.

Адсорбцію Γ можна знайти на підставі експериментальної залежності поверхневого натягу від рівноважної концентрації σ , c (ізотерма поверхневого натягу), користуючись рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (6.2)$$

де T – температура.

Послідовність виконання роботи

1. У даній роботі поверхневий натяг вимірюють методом максимального тиску у бульбашці. Цей метод ґрунтується на вимірюванні тиску, при якому проходить відрив бульбашки газу (повітря), що продувається у рідину через капіляр.

При повільному продавлюванні бульбашки з капіляра в рідину в ньому виникає надлишковий внутрішній тиск $\Delta P = \frac{2\sigma}{r_m}$. Радіус кривизни меніску змінюється при зростанні бульбашки. Бульбашка зростає, радіус кривизни поступово зменшується, а надлишковий тиск зростає до максимального значення ΔP_{\max} . Цей максимальний тиск відповідає моменту відриву бульбашки від капіляру. Поверхневий натяг прямо пропорційний максимальному тиску ΔP_{\max} : $\sigma = \text{const} \cdot \Delta P_{\max}$. Значення константи пропорційності визначають, вимірявши ΔP_{\max} для рідини з відомим поверхневим натягом.

Максимальний тиск вимірюють за допомогою приладу Ребіндера (рис. 6.1).

У посудину 2 заливають досліджувану рідину у такій кількості, щоб кінчик капіляру 1 тільки дотикався до її поверхні (кінчик капіляру не повинен бути зануреним у рідину!). Краном ежектора 3 встановлюють швидкість витікання води, що забезпечує рівномірний проскакування бульбашки повітря у посудині 2 на кінчику капіляра 1 (одне проскакування бульбашки протягом 5-10 с). При цьому в трубці U-подібного манометра 4, що сполучується з посудиною 2, змінюється рівень рідини. Відлік рівня рідини у лівому і правому колінах манометра 4 проводять в момент відриву бульбашки в посудині 2. Записують різницю рівнів рідини у лівому і правому колінах (тобто величину h). Вимірювання у одній і тій же рідині повторюють декілька разів до отримання стабільних результатів.

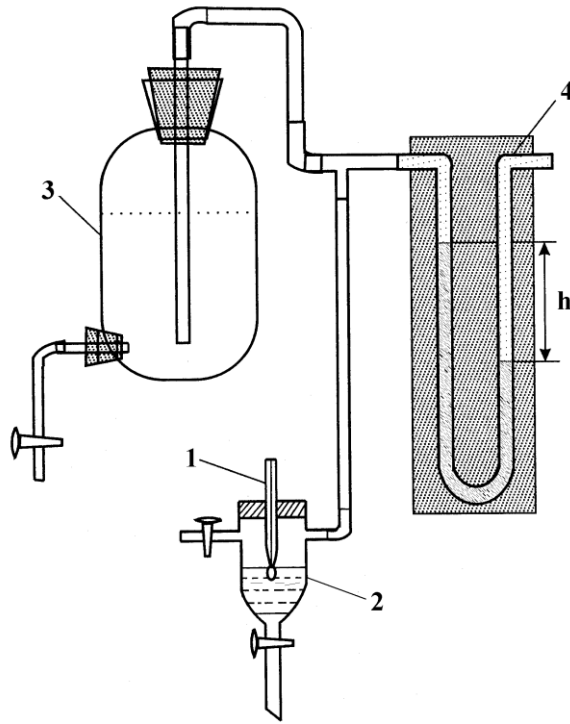


Рис. 6.1. Схема приладу Ребіндера для вимірювання поверхневого натягу рідини методом максимального тиску у бульбашці

Дослідження починають з вимірювання поверхневого натягу чистої дистильованої води. Потім у посуд 2 заливають розчини досліджуваного ПАР, починаючи з найменших концентрацій, переходячи до більш концентрованих розчинів.

2. Записують температуру, при якій проводилися досліди.

3. Обчислюють поверхневий натяг води при температурі проведення досліду T (К):

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O},298} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P (T - 298), \quad (6.3)$$

де $\sigma_{\text{H}_2\text{O},298} = 71,95 \text{ мДж/м}^2$ – поверхневий натяг води при 298 К,

$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P = -0,1541 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$ – температурний коефіцієнт поверхневого натягу води (табличні довідкові значення).

4. Обчислюють поверхневий натяг розчинів ПАР за рівнянням:

$$\sigma = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{h_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot h, \quad (6.4)$$

де $h_{\text{H}_2\text{O}}$ – вимірне значення h для води; h – вимірне значення для даного розчину.

5. Будують графік залежності поверхневого натягу від концентрації ПАР (ізотерму поверхневого натягу) (рис. 6.2).

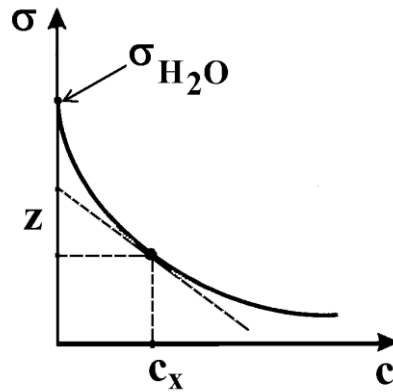


Рис. 6.2. Ізотерма поверхневого натягу розчинів ПАР

На отриманій кривій σ, c вибирають довільну точку, що відповідає певній концентрації c_x і проводять через цю точку дотичну. З графіку визначають величину z – довжину відрізка, що відсікає на вісі ординат горизонтальна пряма, проведена через точку дотику, і дотична до кривої у цій точці дотику.

Можна легко показати, що $z = -c_x \frac{d\sigma}{dc}$. Тоді з урахуванням (6.2) отримуємо рівняння:

$$\Gamma = \frac{z}{RT}. \quad (6.5)$$

Обчислюють надлишкову адсорбцію Γ за рівнянням (6.5).

Проводять дотичні у інших довільно вибраних точках на кривій (5-7 точок) і аналогічно обчислюють Γ для різних концентрацій ПАР.

Отримані результати записують у таблицю:

$C, \text{ моль/м}^3$	$\sigma, \text{ Дж/м}^2$	$Z, \text{ Дж/м}^2$	$\Gamma, \text{ моль/м}^2$
0			
....			

6. Будують графік ізотерми адсорбції у координатах Γ, c (рис. 6.3).

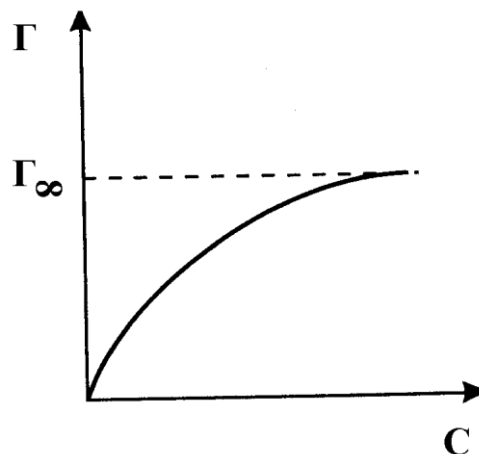


Рис. 6.3. Ізотерма адсорбції ПАР на межі "розчин-повітря"

7. Ізотерму адсорбції Ленгмюра (6.1) можна перетворити у лінійну форму:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}c. \quad (6.6)$$

Для кожної точки, у якій визначені величини Γ , обчислюють значення $\frac{c}{\Gamma}$.

Будують графік у координатах $\frac{c}{\Gamma}, c$ (рис. 6.4). Відповідно до (6.6) тангенс кута нахилу цієї прямої дорівнює $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, а довжина відрізка, що відтинає пряма на вісі ординат a_0 , складає $\frac{1}{\Gamma_{\infty}K}$. Таким чином, знаходять значення граничної адсорбції і константу адсорбційної рівноваги в адсорбційному рівняння Ленгмюра:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{\text{tg}\alpha}, \quad (6.7)$$

$$K = \frac{1}{\Gamma_{\infty}a_0}. \quad (6.8)$$

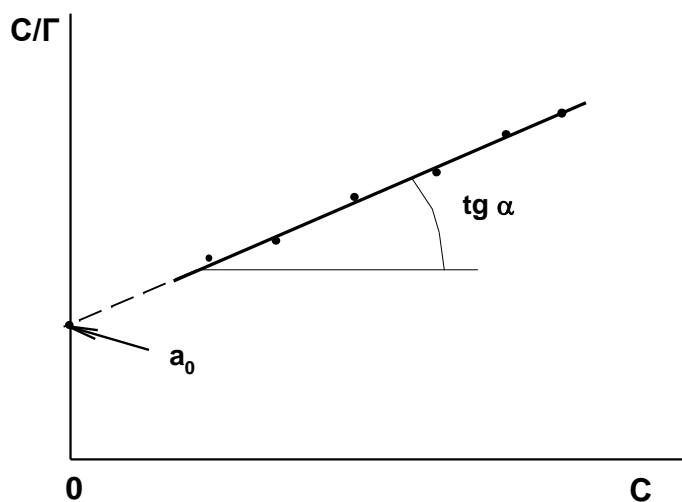


Рис. 6.4. Ізотерма адсорбції ПАР в лінійній формі

8. Обчислюють площу, яку займає молекула адсорбату в насиченому адсорбційному шарі S_0 і товщину адсорбційного шару δ :

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}, \quad (6.9)$$

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}, \quad (6.10)$$

де Γ_{∞} – гранична адсорбція (моль/м²); $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро; M – молярна маса адсорбату (кг/моль); ρ – густина адсорбату (кг/м³).

Контрольні питання

1. Що таке поверхневий натяг? Від яких чинників і як залежить його величина?

2. В чому полягає сутність вимірювання поверхневого натягу рідини методом максимального тиску у бульбашці? Які інші методи вимірювання поверхневого натягу ви знаєте?

3. Що таке адсорбція? Як можна виміряти адсорбцію на підставі експериментальних даних, скориставшись фундаментальним адсорбційним рівнянням Гіббса?

4. Сформулюйте основні положення адсорбційної теорії Ленгмюра. Виведіть рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра та проаналізуйте його.

5. Поясніть, як графічно визначаються константи в ізотермі адсорбції Ленгмюра.

6. Будова молекул ПАР. Що таке поверхнева активність? Як її можна визначити? Як залежить поверхнева активність ПАР від довжини вуглеводневого ланцюга?

Лабораторна робота № 7

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Мета роботи: визначити адсорбцію органічної кислоти на активованому вугіллі; за експериментальними даними розрахувати константи у рівнянні Фрейндліха.

Адсорбція багатьох ПАР на поверхні пористих адсорбентів на ділянці середніх ступенів заповнення поверхні описується емпіричним рівнянням Фрейндліха:

$$A = KC^{1/n}, \quad (7.1)$$

де A – адсорбція у розрахунку на одиницю маси адсорбенту, K і n – константи в рівнянні Фрейндліха (причому $n > 1$, тобто $1/n$ – правильна дріб), C – рівноважна концентрація адсорбату у розчині.

Після логарифмування рівнянням Фрейндліха отримуємо:

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln C. \quad (7.2)$$

Відповідно до рівняння (7.2) графік, побудований в координатах

$\ln A, \ln C$, є прямою лінією (рис. 7.1), тангенс кута нахилу якої дорівнює $\frac{1}{n}$, а довжина відрізка, що відтинає ця лінія на вісі ординат дорівнює $\ln K$. Таким чином можна графічно визначити константи в рівнянні Фрейндліха (K і n).

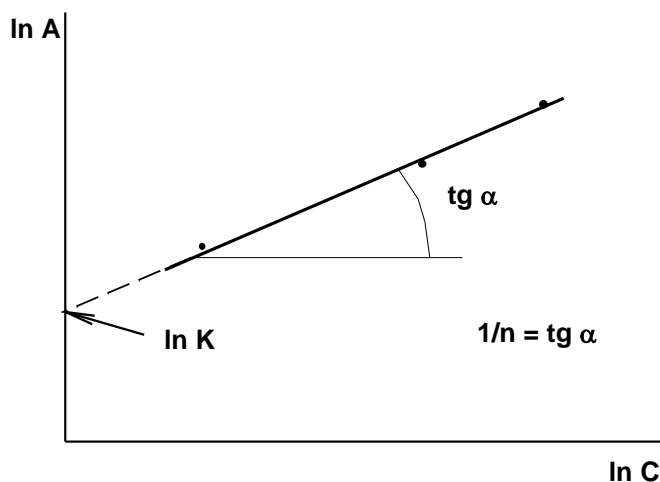


Рис. 7.1. Графік у лінійних координатах ізотерми адсорбції Фрейндліха

Послідовність виконання роботи

1. У три (чотири) сухі колби вміщують по 1 г наважки активованого вугілля (вугілля можна зважити на технічних терезах). У кожену колбу заливають по 100 (або 50) мл розчинів оцтової кислоти різних концентрацій (кількість колб, об'єм розчинів та концентрації – за вказівкою викладача). Фіксують час початку досліду.

2. Колби з розчинами та активованим вугіллем прикривають корками або фільтрувальним папером та періодично обережно перемішують.

3. З банок (колб) з вихідними розчинами кислоти відбирають піпеткою проби об'ємом 5 мл, додають кілька крапель індикатора – фенолфталеїну та титрують їх розчином гідроксиду натрію до блідо-рожевого забарвлення. За допомогою рівняння $C_{\text{кислоти}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{проби}}}$ розраховують точну

концентрацію кислоти на початку експерименту.

4. Після встановлення адсорбційної рівноваги (через 45-60 хвилин після початку досліду) розчини оцтової кислоти відфільтровують від вугілля через складчасті паперові фільтри. Перші 5-10 мл фільтрату використовують для промивання колб, в які збирають фільтрат. Від фільтратів відбирають піпеткою аліквоти об'ємом 5 мл і титрують їх за описаною у попередньому пункті методикою. Розраховують концентрацію кислоти після встановлення адсорбційної рівноваги.

5. Значення адсорбції (моль/г) обчислюють за рівнянням:

$$A = \frac{(C_{\text{поч}} - C_{\text{рівн}})V}{m}, \quad (7.3)$$

де $C_{\text{поч}}$ і $C_{\text{рівн}}$ – відповідно початкова (до адсорбції) та рівноважна (після

встановлення рівноваги) концентрація кислоти у кожній з колб (моль/л); V – об'єм розчину кислоти (л); m – маса наважки активованого вугілля (г).

6. Будують графік у координатах $\ln A, \ln C_{\text{рівн}}$ та визначають за графіком константи K і n в рівнянні Фрейндліха.

Контрольні питання

1. Дайте визначення поняттю адсорбція. Класифікація процесів адсорбції. Що таке адсорбент і адсорбат?

2. Що таке ізотерма, ізостера і ізопічна адсорбції?

3. У яких випадках адсорбція описується рівнянням ізотерми адсорбції Фрейндліха? Як графічно визначаються константи в цьому рівнянні?

4. Класифікація пористих адсорбентів. Якими теоріями описується адсорбція на пористих адсорбентах?

5. Що таке ступінь заповнення поверхні? Які значення він може обіймати? Від яких чинників залежить його величина?

6. Як визначається величина адсорбції у даній роботі? Чому в даній роботі адсорбція не розраховується з використанням адсорбційного рівняння Гіббса?

Лабораторна робота № 8

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФОРЕЗУ В ЗОЛЯХ

Мета роботи: експериментально визначити швидкість електрофоретичного переміщення частинок дисперсної фази золю та розрахувати значення електрофоретичного потенціалу.

Подвійний електричний шар (ПЕШ) – це два шари електричних зарядів, однакових за модулем але протилежних за знаком, що утворюються на межі поділу двох контактуючих фаз. Існує три основних механізми утворення ПЕШ:

1) поверхнева дисоціація молекул дисперсної фази або адсорбованих молекул, які містять іоногенні групи;

2) вибіркова адсорбція іонів на поверхні частинок дисперсної фази;

3) орієнтація диполів розчинника (дисперсійного середовища).

Іони, що розташовані на поверхні твердої фази та достатньо міцно з нею зв'язані, визначають заряд поверхні і називаються *іонами, що визначають потенціал*.

Іони зовнішнього шару ПЕШ з боку дисперсійного середовища (рідини) називаються *протиіонами*. Протиіони електростатично притягуються до твердої поверхні, можуть специфічно адсорбуватися на ній та беруть участь у дифузії. Тому одна частина протиіонів входять до складу *щільного (адсорбційного) шару*, а інша частина протиіонів бере участь у дифузії і складає *дифузну частину* ПЕШ.

Схема будови ПЕШ зображена на рис. 8.1.

Товщину щільного шару δ визначають як відстань від поверхні до площини, що проходить через центри найближчих до поверхні протиіонів. Цю площину називають *площиною максимального наближення*, її потенціал

– φ_δ . Товщина дифузної частини λ залежить від властивостей і складу системи і може бути розрахована за рівнянням:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon RT}{2F^2 I}} \quad (8.1)$$

де $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – електрична постійна, ε – діелектрична проникність середовища, $R = 8,314$ Дж/моль·К – універсальна газова постійна, T – температура, $F = 96500$ Кл/моль – постійна Фарадея, I – іонна сила розчину.

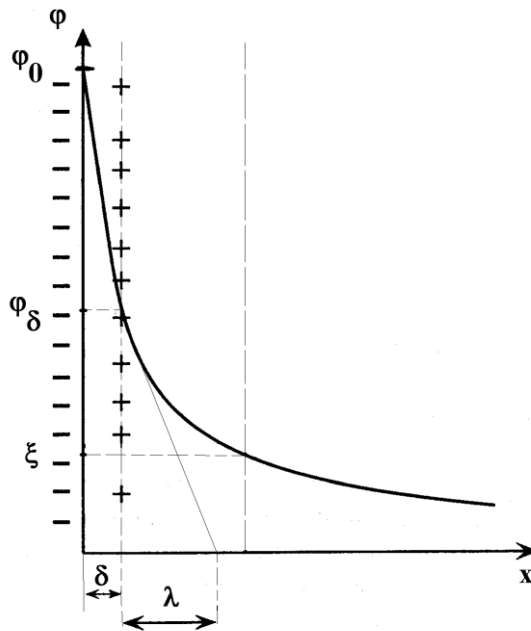


Рис. 8.1. Схема будови ПЕШ

При зменшенні концентрації електроліту (зменшенні іонної сили) шар протиіонів «розмивається», товщина дифузної частини ПЕШ зростає.

При взаємному механічному переміщенні дисперсної фази та дисперсійного середовища, незалежно від причин, що викликали його, спостерігається розрив ПЕШ по так званій *площині ковзання*, яка, як правило, не співпадає з площиною максимального наближення і розташована на більшій відстані від поверхні (тобто в дифузній частині ПЕШ). Потенціал на площині ковзання називається *електрокінетичним потенціалом* (ξ – *дзета-потенціалом*). Зазвичай $|\xi| < |\varphi_\delta|$. Під дією різних факторів потенціали ξ і φ_δ змінюються паралельно.

Значення електрокінетичного потенціалу можна розрахувати за швидкістю електрофорезу, користуючись рівнянням Гельмгольца-Смолуховського:

$$\xi = \frac{u\eta}{\varepsilon\varepsilon_0 E}, \quad (8.2)$$

де u – швидкість електрофоретичного руху частинок (м/с), η – в'язкість середовища (Па·с), E – градієнт потенціалу (напруженість) електричного поля, В/м.

Швидкість електрофорезу визначають за допомогою приладу, зображеного на рис. 8.2.

Нижню частину U-подібної трубки заповнюють досліджуваным зольм, верхню – допоміжною рідиною (так званою "боковою рідиною"). Бокова рідина повинна мати однакову із зольм температуру та електропровідність, щоб спад напруги був однаковим по всій довжині рідкого провідника.

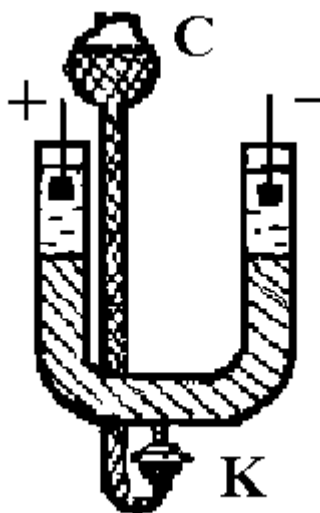


Рис. 8.2. Прилад для дослідження електрофорезу

Послідовність виконання роботи

1. В U-подібну трубку при закритому крані К залити водопровідну воду (бокову рідину) приблизно на 5-6 см. Відкривши обережно кран К, довести рівень води до рівня крана, закрити кран. Заповнити лійку С зольм (за завданням викладача). Якщо у трубці залишаються пухирці повітря, то їх можна видалити за допомогою тонкої проволочки.

2. Помістити в обидва коліна U-подібної трубки платинові електроди, приєднати їх до джерела постійного напруги.

3. Обережно відкрити кран К, щоб зольм міг дуже повільно надходити у нижню частину посудини (при цьому у лійці С увесь час повинен знаходитися зольм). Коли рівень бокової рідини підніметься настільки, що електроди зануряться у бокову рідину, кран К закрити. Межа між зольм і водою повинна бути чіткою.

4. За допомогою міліметрової шкали відмітити розташування межі поділу в обох колінах U-подібної трубки, включити електричний струм (напругу вказує викладач), відмітити час початку експерименту.

5. Періодично, кожні 10 хвилин вимірювати координату розташування межі поділу між зольм та боковою рідиною. Дослід проводити протягом 1 години. Відзначити, до якого електроду ("+" чи "-") переміщуються частинки зольму при електрофорезі.

6. Записати напругу на електродах та температуру.

7. Після закінчення експерименту виміряти відстань між електродами.
 8. За напрямком руху межі (до "+" чи до "-" електроду) визначити знак заряду частинок та електрокінетичного потенціалу.

9. Побудувати графік в координатах "розташування межі поділу (координата за міліметровою шкалою) – час". За тангенсом кута нахилу цієї залежності визначити швидкість електрофоретичного руху частинок ($u = \frac{dx}{dt}$, м/с).

10. Електрокінетичний потенціал розраховувати, користуючись рівнянням (8.2). При цьому напруженість електричного поля визначити за формулою: $E = \frac{V}{l}$, де V – зовнішня напруга (на електрода), l – відстань між електродами (вимірюється по середній осьовій лінії U-подібної трубки). В'язкість середовища та його діелектричну проникність при температурі досліду умовно приймають рівною відповідним довідниковим величинам для чистої води:

В'язкість води за різних температур

t, °C	0	10	20	25	30	40
$\eta \cdot 10^3$, Па·с	1,792	1,308	1,005	0,894	0,801	0,656

Діелектрична проникність води за різних температур

t, °C	0	10	20	25	30	40
ϵ	87,83	83,86	80,08	78,25	76,47	73,02

Контрольні питання

1. Як побудований подвійного електричного шару (ПЕШ) відповідно до теорій Гельмгольца, Гуї-Чапмена та згідно з сучасними уявленнями?
2. Причини (механізми) утворення ПЕШ на межі поділу двох фаз.
3. Як впливає підвищення концентрації індиферентного електроліту (зростання іонної сили) на будову ПЕШ? Відповідь пояснити, побудувавши схематичний графік.
4. Що таке електрокінетичний потенціал? Від яких факторів залежить його величина? Чому дорівнює електрокінетичний потенціал у достатньо концентрованих розчинах електролітів?
5. Які ви знаєте електрокінетичні явища? Поясніть їх сутність.
6. Запишіть та прокоментуйте рівняння Гельмгольца-Смолуховського для електрофорезу та електроосмосу.
7. Практичне застосування електрокінетичних явищ.

Лабораторна робота № 9

ОТРИМАННЯ ТА КОАГУЛЯЦІЯ ЗОЛІВ

Мета роботи: отримати золі різними методами; перевірити можливість застосування правила Шульце-Гарді до електролітної коагуляції золів.

Дисперсні системи за характером (енергетикою) взаємодії дисперсної фази та дисперсійного середовища класифікують на *ліофільні* та *ліофобні* системи.

Для *ліофільних* систем притаманний значний вииграш енергії при взаємодії фаз, ліофільні дисперсні системи утворюються самодовільно ($\Delta G < 0$), вони є термодинамічно стійкими і самодовільно не руйнуються.

Ліофобні дисперсні системи не можуть утворюватися самодовільно (при їх утворенні витрачається енергія, тобто $\Delta G > 0$), вони термодинамічно нестійкі і можуть руйнуватися за рахунок агрегації (укрупнення) частинок. Ліофобні дисперсні системи можуть бути стабілізовані відносно їх коагуляції.

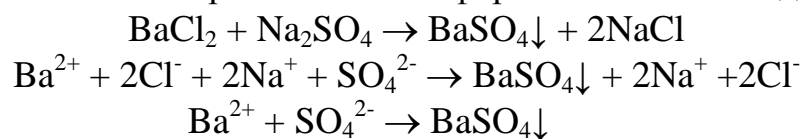
Існує два основних методи утворення ліофобних дисперсних систем – *диспергування та конденсація*.

Диспергування – це подрібнення частинок дисперсної фази.

Конденсація проходить при утворенні частинок нової фази з гомогенної пересиченої системи. Розрізняють *фізичну і хімічну конденсацію*.

При хімічній конденсації нова фаза утворюється в результаті протікання хімічної реакції з утворенням малорозчинної речовини.

Наприклад, при взаємодії розчинів хлориду барію та сульфат натрію можливе утворення золю малорозчинного сульфату барію. Рівняння реакції у молекулярній та повній і скороченій іонній формах мають вигляд:



Оскільки в осад випадає BaSO_4 , то саме він буде складати тверду фазу золю.

Відповідно до правила *Фаянса-Панета*, на поверхні кристалічної ґратки BaSO_4 можуть адсорбуватися або іони Ba^{2+} (у випадку надлишку BaCl_2), або іони SO_4^{2-} (у випадку надлишку Na_2SO_4).

Відповідно, у першому випадку протиіонами будуть Cl^- , а у другому випадку – Na^+ .

Формули міцели золю можна записати таким чином:

– для випадку надлишку BaCl_2 : $\{m[\text{BaSO}_4] \cdot n\text{Ba}^{2+} \cdot 2(n-x)\text{Cl}^-\} 2x\text{Cl}^-$;

– для випадку надлишку Na_2SO_4 : $\{m[\text{BaSO}_4] \cdot n\text{SO}_4^{2-} \cdot 2(n-x)\text{Na}^+\} 2x\text{Na}^+$.

В обох випадках ядро міцели складають m молекул твердої фази BaSO_4 .

У фігурних дужках вказана "частинка" – фрагмент міцели золю, що включає ядро з *іонами, що визначають потенціал*, та протиіонами щільного шару. Частинка завжди має заряд, а *міцела завжди електрично нейтральна*.

За класифікацією, запропонованою Песковим, розрізняють два види стійкості дисперсних систем: *агрегативну стійкість* (здатність зберігати у часі сталість ступеня дисперсності) і *седиментаційну стійкість* (здатність зберігати незмінним розподіл по об'єму частинок дисперсної фази).

Для надання стійкості дисперсній системі *стабілізують*. Стабілізація

може бути викликана утворенням на поверхні частинок ПЕШ (електростатичний фактор стабілізації), а також адсорбцією ПАР та сольватацією (адсорбційно-сольватаційний фактор стабілізації). Іноді можливе утворення на поверхні частинок плівок, що мають певну пружність та механічну тривкість (структурно-механічний фактор стабілізації).

Коагуляція – це процес агрегації частинок дисперсної фази унаслідок їхнього злипання.

Коагуляцію може викликати зміна складу та концентрації системи, змінення температури, перемішування, накладення полів різної природи.

Для систем, в яких на поверхні частинок утворюється ПЕШ, коагуляція може бути викликана додаванням стороннього електроліту. Це так звана *електролітна коагуляція*.

Мінімальна кількість (або концентрація) стороннього електроліту, яка викликає за певний інтервал часу явну коагуляцію дисперсної системи, називається порогом коагуляції.

Явна коагуляція (на відміну від прихованої) супроводжується видимим неозброєним оком помутнінням золю, або ж навіть випадінням осаду.

Згідно з правилом Шульце-Гарді коагуляцію викликають іони, знак заряду яких протилежний до знаку заряду колоїдної частинки (у міцелі золю), причому коагулюючи дія зростає пропорційно заряду іону, піднесеному у деякий високий степінь. Відповідно до теорії ДЛФО:

$$C_K = \frac{\text{const}}{z^6}, \quad (9.1)$$

де C_K – поріг коагуляції, z – заряд протиіонів.

Отже, поріг коагуляції зворотно пропорційний заряду протиіонів у шостому степені.

Послідовність виконання роботи

I. Отримання дисперсних систем

1. Отримання золів методом хімічної конденсації

1.1. *Золь діоксиду мангану*. Соль мангану (II) відновлюють тіосульфатом. Для цього 5 мл 1,5%-го розчину KMnO_4 розбавляють дистильованою водою до об'єму ≈ 50 мл. В цей розчин вводять по краплям 1-2 мл 1%-го розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Утворюється вишнево-червоний золь діоксиду мангану.

1.2. *Золь берлінської лазурі*. 0,25 мл 20%-го розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ розбавляють водою до об'єму ≈ 50 мл. До отриманого розчину добавляють при збовтуванні 0,5 мл насиченого розчину FeCl_3 . Утворюється золь берлінської лазурі синього кольору.

1.3. *Золь гексаціаноферрату купруму*. 0,25 мл 20%-го розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ розбавляють водою до об'єму ≈ 50 мл. До отриманого розчину добавляють при збовтуванні 0,5 мл 10%-го розчину CuSO_4 . Утворюється золь гексаціаноферрату купруму буро-червоного кольору.

1.4. *Золь йодиду аргентуму*. 5 мл 1,7%-го розчину AgNO_3 розбавляють водою до об'єму ≈ 50 мл. До отриманого розчину добавляють по краплям при

збовтуванні 0,5 мл 1,7%-го розчину KI. Утворюється блакитнуватою опалесцентний золь йодиду аргентуму.

1.5. Золь йодиду аргентуму. 5 мл 1,7%-го розчину KI розбавляють водою до об'єму ≈ 50 мл. До отриманого розчину додають по краплям при збовтуванні 0,5 мл 1,7%-го розчину AgNO_3 . Утворюється блакитнуватою опалесцентний золь йодиду аргентуму.

1.6. Золь гідроксиду феруму (III). До 100 мл киплячої води додають 0,5 мл насиченого розчину FeCl_3 . При цьому проходить гідроліз іону тривалентного феруму. Золь, що утворюється, має вишнево-червоний колір.

Для всіх експериментів записують рівняння хімічних реакцій та формули міцел золів.

2. *Отримання золю методом фізичної конденсації (заміна розчинника)*

Золь сірки. До 50 мл дистильованої води додають з крапельниці при збовтуванні 1 мл насиченого розчину сірки в ацетоні. Утворюється голубувато-білий опалесцентний золь сірки. Відповідно до правила Кена частинки цього золю заряджені негативно (у звіті поясніть цей факт!)

3. *Отримання емульсії*

До 50 мл води додають 5-10 мл соняшникової олії і 0,3 мл 10%-го розчину олеату натрію. Суміш ретельно збовтують. Утворюється стійка емульсія. У звіті пояснюють, навіщо додається олеат натрію.

II. Визначення порогу коагуляції золю

У три чисті і сухі колби об'ємом 100 мл наливають за допомогою піпетки по 20 мл золю (за вказівкою викладача). В кожну колбу обережно по краплям додають з бюретки розчини електролітів-коагулянтів (NaNO_2 , Na_2HPO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) до появи перших ознак явної коагуляції (помутніння золю). Записують об'єми розчинів електролітів-коагулянтів та їх концентрації.

Обчислюють пороги коагуляції для кожного електроліту-коагулянту за рівнянням:

$$C_K = \frac{C \cdot V_{\text{ЕЛ}}}{V}, \quad (9.2)$$

де C_K – поріг коагуляції (моль/л), C – концентрація електроліту (моль/л), $V_{\text{ЕЛ}}$ – об'єм електроліту, що викликав явну коагуляцію (л), V – загальний об'єм (сума вихідного об'єму золю та об'єму електроліту, л).

Визначають знак заряду колоїдної частинки.

Відповідно до рівняння (9.2) справедливе наступне рівняння:

$$\ln C_K = \ln \text{const} - 6 \ln z. \quad (9.3)$$

Будують графік у координатах $\ln C_K, \ln z$, визначають тангенс кута нахилу отриманої залежності.

Якщо згідно з (9.3) на графіку виходить пряма низхідна лінія з тангенсом кута нахилу, близьким до -6, то правило Шульце-Гарді виконується.

Контрольні питання

1. Якими методами отримують ліофобні дисперсні системи? Наведіть приклади.
2. Які фактори сприяють утворенню більш дрібних частинок при конденсаційному методі утворення дисперсних систем?
3. Сформулюйте правило Фаянса-Панета.
4. Перелічіть та опишіть термодинамічні і кінетичні фактори стійкості ліофобних дисперсних систем.
5. Назвіть види стійкості дисперсних систем за класифікацією Пескова. В чому полягає відмінність між ліофільними і ліофобними колоїдними системами?
6. Сформулюйте основні положення теорії швидкої коагуляції Смолуховського. Напишіть рівняння для швидкості коагуляції за теорією Смолуховського. Що таке час половинної коагуляції? Як можна визначити час половинної коагуляції та константу швидкості швидкої коагуляції?
7. Що таке електролітна коагуляція? Що таке поріг коагуляції? Сформулюйте правило Шульце-Гарді.

Лабораторна робота № 10

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ ПАР

Мета роботи: виміряти поверхневий натяг розчинів ПАР різної концентрації; визначити величину ККМ.

У розчинах колоїдних ПАР утворюються міцели ПАР за рахунок асоціації дифільних молекул. При асоціації ліофільні частини молекул ПАР (ті, що мають більшу спорідненість до розчинника) розташовуються на периферії міцели, усередині її знаходяться ліофобні частини молекули ПАР. Так, у водних розчинах неполярні вуглеводневі радикали молекул ПАР утворюють ядро міцели, а полярні угруповання повернуті до води (рис. 10.1).

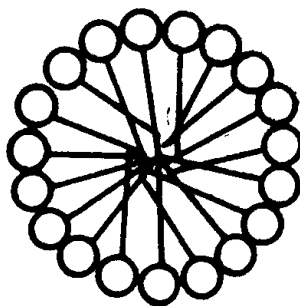


Рис. 10.1. Будова сферичної міцели ПАР у водному розчині

Схильність до утворення міцел проявляють тільки так звані *колоїдні ПАР*, які мають достатньо великі вуглеводневі радикали.

Міцели ПАР утворюються при досягненні певної концентрації ПАР у розчині, яку називають *критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ)*.

Методи визначення ККМ ґрунтуються на різкому зміні фізико-хімічних властивостей розчинів ПАР на ділянці ККМ. Так, на кривій "поверхневий натяг – концентрація ПАР (σ , C) при досягненні ККМ спостерігається вихід на горизонтальну ділянку. Краще цей злом на кривій видно, якщо експериментальні дані будувати в координатах σ , $\ln C$ (рис. 10.2).

Вихід на стає значення поверхневого натягу після ККМ обумовлений тим, що при $C > \text{ККМ}$ вся кількість ПАР, що додається, переходить у міцели, а не адсорбується на поверхні, де вже досягнута гранична адсорбція.

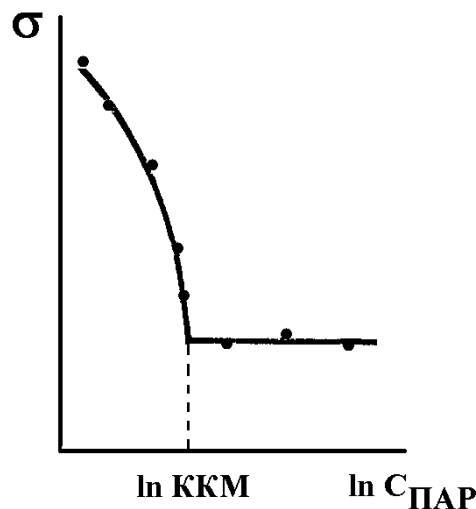


Рис. 10.2. Залежність σ , $\ln C$ для розчину колоїдного ПАР

Послідовність виконання роботи

1. Готують 5-8 розчинів ПАР різних концентрацій (за вказівкою викладача).
2. Вимірюють поверхневий натяг розчинів, користуючись приладом Ребіндера (див. роботу № 6). Вимірювання проводять, починаючи з дистильованої води і переходячи до розчинів з більш високою концентрацією.
3. Записують кімнатну температуру, при якій проводиться дослід. Розраховують поверхневий натяг (див. методику розрахунку у роботі № 6).
4. Будують графік в координатах "поверхневий натяг – натуральний логарифм концентрації ПАР". За графіком визначають величину $\ln \text{ККМ}$ та знаходять безпосередньо значення ККМ.

Контрольні питання

1. Класифікація ПАР. Нарисуйте можливі варіанти вигляду залежності поверхневого натягу розчину від концентрації ПАР. Що таке ККМ?
2. Вплив довжини вуглеводневого радикалу на поверхневу активність ПАР. Правило Дюкло-Траубе.
3. Які методи визначення ККМ вам відомі? На чому вони ґрунтуються?

4. Які фактори впливають на ККМ? Як впливає довжина вуглеводневого радикалу на ККМ у різних за полярністю розчинниках?
5. Що становлять собою міцели колоїдних ПАР у воді? Як змінюється їх будова з ростом концентрації ПАР?
6. Що таке гідрофільно-ліпофільний баланс? Як розраховуються числа ГЛБ?
7. Що таке солюбілізація? Чим обумовлене це явище? Практичне значення солюбілізації.

Лабораторна робота № 11 **ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ НАБРЯКАННЯ ВМС**

Мета роботи: дослідити кінетику набрякання ВМС та визначити максимальну степінь набрякання у розчинах з різним значенням рН; встановити ізоелектричну точку поліелектроліту.

Взаємодія ВМС з низькомолекулярним розчинником починається з набрякання. *Набрякання ВМС* – це процес поглинання розчинника високомолекулярною сполукою, який супроводжується зміною маси, об'єму і структури.

Степінь набрякання – це маса рідини (розчинника), поглинутого одиницею маси ВМС:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (11.1)$$

де m_1 і m_2 – маси ВМС до і після набрякання відповідно.

Набрякання може бути обмеженим і необмеженим. У результаті обмеженого набрякання рано чи пізно досягається максимальне значення степеня набрякання α_{\max} і встановлюється рівноважний стан. При цьому система переходить у стан гелю (драглі).

При необмеженому набряканні система в остаточному підсумку переходить у розчин.

Кінетика набрякання описується диференціальним кінетичним рівнянням першого порядку:

$$w = \frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_{\max} - \alpha), \quad (11.2)$$

де α – степінь набрякання у даний час τ ; k – константа швидкості процесу набрякання (час^{-1}).

Після інтегрування (11.2) отримуємо кінетичне рівняння в інтегральній формі:

$$\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha} = k\tau. \quad (11.3)$$

Відповідно до (11.3) на графіку у координатах $\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}$, τ виходить пряма лінія, тангенс кута нахилу якої дорівнює константі швидкості.

Константа швидкості набрякання залежить від природи ВМС та розчинника, температури, рН розчину (для поліелектролітів).

Набрякання ВМС зазвичай є процесом екзотермічним, тому із підвищенням температури максимальний ступень набрякання меншає (згідно з принципом Ле Шательє), але швидкість набрякання зростає. При набряканні загальний об'єм системи зменшується (явище контракції), тому при підвищенні тиску максимальний ступень набрякання зростає.

Якщо ВМС являє собою поліелектроліт (молекула містить іоногенні групи, здатні в розчині дисоціювати на іони), то дисоціація функціональних груп сприяє набряканню і розчиненню ВМС. Максимальний ступень набрякання залежить від кислотності середовища, причому мінімальне значення α_{\max} відповідає ізоелектричній точці (рис. 11.1).

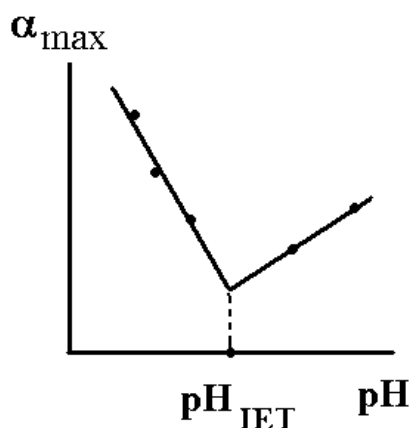
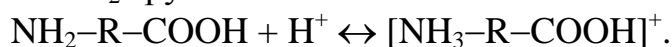


Рис. 11.1. Схематична залежність максимального ступеня набрякання поліелектроліту від рН розчину

У даній роботі досліджується набрякання желатину — білкових молекул, які є поліамфолітами, тобто можуть дисоціювати і як кислота, і як основа (в залежності від кислотності).

У кислому середовищі білок поводить себе як основа, його молекули дисоціюють за рахунок NH_2 груп:



У лужному середовищі білок поводить себе як кислота і дисоціює за рахунок COOH груп:



При певному значенні рН степінь дисоціації аміногруп і карбоксильних груп приймає однакове значення, тоді макромолекули електрично нейтральні. Це значення рН називають ізоелектричною точкою. У желатина значення $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$ близьке до 4,7.

Послідовність виконання роботи

1. Набрякання желатину досліджують за допомогою приладів ЛДУ (Ленінградського державного університету). Прилад ЛДУ становить собою два кулясті резервуари, з'єднані між собою трубкою з поділками (рис. 11.2).

У 4 прилади ЛДУ заливають за вказівкою викладача розчини з різними значеннями рН (від 2 до 12) таким чином, щоб був повністю заповнений нижній резервуар, а трубка була заповнена до верхньої поділки.

2. На технічних вагах зважити чотири наважки листового желатину масою 0,5 г. Помістити наважки у верхні резервуари приладів так, щоб желатин не контактував з рідиною. Прилади щільно закривають пробками.

3. Перевертають прилади на 180° і таким чином приводять желатин у контакт з рідиною. Фіксують час початку набрякання.

4. Через 10 хвилин прилади знову перевертають, обережно струшують рідину і відміряють рівень рідини за поділками на трубці. Слід стежити за тим, щоб набрякаючи желатин не потрапив у трубку та протилежний резервуар приладу. Знову перевертають прилад і продовжують набрякання желатину.

5. Операцію вимірювання рівня рідини у кожному приладі проводити кожні 10 хвилин до повного припинення набрякання (тобто коли рівень рідини у трубці перестає змінюватися).

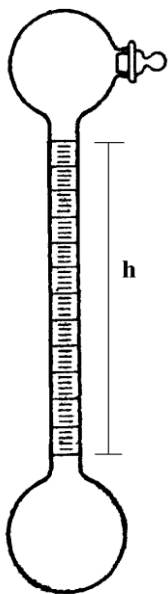


Рис. 11.2. Прилад ЛДУ для дослідження набрякання ВМС

6. Для кожного відліку рівня рідини обчислити ступінь набрякання за формулою:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1} = \frac{V\rho}{m_1}, \quad (11.4)$$

де $m_1 = 0,5$ г – вихідна маса желатину (до набрякання); V – об'єм поглинутої на даний момент часу рідини (мл); ρ – густина рідини (приймається рівною 1 г/см³).

7. Будують графік залежностей ступеня набрякання від часу (α , τ). Визначають за графіком максимальне значення ступеня набрякання α_{\max} для кожного значення рН.

8. Розраховують для кожного відліку величини $\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}$, $\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}$

та будують графік в координатах $\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}$, τ . Згідно з формулою (11.3), за

тангенсом кута нахилу отриманих прямих ліній визначають константи швидкості набрякання для різних значень рН.

9. Будують графік залежності максимального ступеня набрякання α_{\max} від рН розчину та визначають за цим графіком ізоелектричну точку желатина ($\text{pH}_{\text{ИЕТ}}$).

10. Заповнюють таблицю:

рН розчину	Час від початку досліду, хвилин	Рівень рідини у трубці, мл	Об'єм поглинутої рідини, мл	Ступінь набрякання, α	Максимальний ступінь набрякання, α_{\max}	Константа швидкості набрякання, хв.^{-1}	Ізоелектрична точка, $\text{pH}_{\text{ИЕТ}}$
2	0	...	0	0
	10			
	20			
			
5	0	...	0	0	
	10			
	20			
			
...	

Контрольні питання

1. Що таке високомолекулярна сполука (ВМС), полімер? Що таке набрякання, ступінь набрякання?

2. Запишіть в диференціальній і інтегральній формах кінетичне рівняння для процесу набрякання.

3. Основні стадії набрякання ВМС. Чим завершується обмежене і необмежене набрякання? Що таке гель? Студень (драглі)?

4. Яким чином на підставі експериментальних даних можна визначити константу швидкості набрякання полімеру? Як і чому впливає температура на швидкість набрякання?

5. Що таке тиск набрякання? Як впливає зміна зовнішнього тиску на максимальний ступінь набрякання? Явище контракції.

6. Що таке ізоелектрична точка? Як і чому впливає рН розчину на максимальний ступінь набрякання α_{\max} (нарисуйте графік)? Відповідь пояснити.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высш. шк., 1988. - 496 с.
2. Физическая химия / И.Н. Годнев, К.С. Краснов, Н.К. Воробьев и др./ Под ред. К.С. Краснова. - М.: Высш. шк., 1982. – 687 с.
3. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 478 с.
4. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. - М.: Высш. шк., 1988. – 384 с.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. - М.: Химия, 1989. – 464 с.
6. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. – 368 с.
7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
8. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.М., Глазкова О.М., Сльцов С.В., Дубина О.М., Панченко В.Г. Колоїдна хімія. - Харків: Фоліо, 2005. – 304 с.
9. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова. – М.: Химия, 1986. – 215 с.
10. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой.- Л.: Химия, 1983. – 232 с.