

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

Л. П. Олексенко

# ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ ПРАКТИКУМ

Навчальний посібник

УДК 544+544.77(075.8)

О-53

Рецензенти

д-р хім. наук, проф. В. Л. Чумак,  
канд. хім. наук О. І. Антоненко

*Рекомендовано до друку  
вченою радою хімічного факультету  
(протокол № 7 від 24 січня 2024 року)*

*Ухвалено науково-методичною радою  
Київського національного університету імені Тараса Шевченка  
(протокол № 03-24 від 21 березня 2024 року)*

**Олексенко Л. П.**

О-53 Фізична та колоїдна хімія. Практикум : навч. посіб. – Київ :  
ВПЦ "Київський університет", 2025. – 131 с.

Містить короткі теоретичні відомості, детальне описання лабораторних робіт і запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки.  
Для студентів біологічних спеціальностей закладів вищої освіти.

**УДК 544+544.77(075.8)**

© Олексенко Л. П., 2025  
© Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
ВПЦ "Київський університет", 2025

## ПЕРЕДМОВА

Практикум складено відповідно до програми курсу "Фізична та колоїдна хімія" для студентів НЦЦ "Інститут біології та медицини" Київського національного університету імені Тараса Шевченка, у ньому наведені лабораторні роботи з фізичної та колоїдної хімії. Наводяться загальні правила роботи й техніки безпеки під час роботи в навчальних лабораторіях із фізичної та колоїдної хімії, а після описання методик виконання лабораторних робіт у навчальному посібнику наведено розділ, де описано роботу з експериментальними даними, розрахунки, урахування похибок експерименту, вираження результатів у вигляді формул і графіків.

Після кожної лабораторної роботи наведено контрольні запитання для самоперевірки. Це дає можливість використовувати посібник не лише для лабораторних занять, а також і для позааудиторної самостійної роботи й контролю знань студентів із дисципліни фізичної та колоїдної хімії.

Виконання студентами лабораторних робіт є необхідною складовою програми курсу, що спрямована, зокрема, на отримання студентами навичок роботи із приладами, обладнанням та устаткуванням для отримання експериментальних даних, їхньої обробки й аналізу.

Практикум розрахований на підготовку спеціалістів із широкого ряду біологічних дисциплін на біологічних факультетах закладів вищої освіти.

# **ЗАГАЛЬНІ ПРАВИЛА РОБОТИ ТА ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПІД ЧАС РОБОТИ В НАВЧАЛЬНИХ ЛАБОРАТОРІЯХ ІЗ ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ**

Студентам забороняється працювати в лабораторії за відсутності викладача (інженера практикуму), а також у невстановлений час без дозволу викладача.

Категорично забороняється виконувати в навчальній лабораторії експериментальні роботи, не пов'язані з виконанням навчального практикуму.

До виконання лабораторних робіт студенти можуть приступити лише після проходження інструктажу з техніки безпеки з обов'язковим записом у журнал.

Для успішного виконання лабораторних робіт кожен студент повинен підтримувати своє робоче місце в чистоті й порядку, не нагромаджувати хімічний посуд і допускаючи знаходження на лабораторних столах сторонніх предметів та особистих речей (сумок, рюкзаків, пакетів з речами). Усі особисті речі мають зберігатися у спеціально відведених для цього місцях.

Студенти обов'язково повинні виконувати лабораторні роботи в халатах й керуватися правилами техніки безпеки під час роботи в навчальній лабораторії, зокрема під час роботи з хімічним посудом і реактивами. До роботи з хімічними речовинами допускаються студенти, що пройшли інструктаж з охорони праці й техніки безпеки. У всіх випадках, якщо є необхідність, робота з хімічними речовинами повинна виконуватись із використанням відповідних засобів захисту очей, органів дихання та шкіри (захисних окулярів або щитків, гумових рукавичок та ін.).

У навчальних лабораторіях із фізичної та колоїдної хімії дозволяється використовувати лише реактиви з відповідними написами на хімічному посуді, що розміщується на робочому місці.

Отриману у процесі експеримента речовину треба зберігати у відповідній посудині з етикеткою або тимчасово – з чітким написом фломастером (або восковим олівцем) назви речовини. Не дозволяється зберігати хімічні речовини на папірцях або в не призначеній для цього пластмасовій тарі побутового призначення.

Надлишок узятго реактиву не можна повертати в посудину, із якої він набирався, його треба переносити у спеціальний посуд. Відпрацьовані органічні розчинники треба зливати не в раковину, а у спеціальний хімічний посуд для зливу, що в подальшому призначений для утилізації відходів. Забороняється викидати в раковину пісок і речовини, які не розчиняються у воді, а також виливати в'язкі й нерозчинні у воді рідини. Категорично забороняється виливати в раковину ртуть, отруйні та смердючі речовини, а також легкозаймисті рідини. Дозволяється зливати в каналізацію легкорозчинні у воді, нелетючі, незаймисті розчинники, неотруйні відходи реактивів. Залишки концентрованих мінеральних кислот, органічних розчинників, залишків після перегонки зливати у спеціальні посудини, вміст яких періодично утилізує відповідальна особа в лабораторії.

Після виконання лабораторної роботи весь використаний студентом посуд потрібно ретельно вимити й залишити на робочому місці. Не допускати нагромадження брудного посуду. Посуд, забруднений отруйними речовинами й агресивними розчинами, а також такий, що містить залишки лужних металів, гідридів і вибухонебезпечних речовин, повинен мити співробітник, який працює з цими речовинами.

Забороняється пробувати на смак хімічні речовини. Щоб запобігти отруєнню, у лабораторії заборонено вживати їжу. Луги, кислоти й інші отруйні речовини варто набирати за допомогою піпетки або гумової груші, щоб уникнути отруєння або хімічних опіків ротової порожнини. Під час визначення запаху речовин не варто глибоко вдихати повітря над отвором посудини, а легким рухом руки направляти повітря від отвору посудини до себе.

Сипучі речовини зважують за допомогою годинникового скла, стаканчика; хімічні речовини не можна залишати на шальках терезів. Для приготування робочих розчинів кислот

менших концентрацій варто під час безперервного перемішування доливати концентровану кислоту до дистильованої води, а не навпаки.

Під час перемішування розчинів у колбах чи пробірках необхідно закривати їх корком. Під час нагрівання рідин пробірку варто тримати отвором від себе й сусіда по роботі.

Після роботи з кислотами, лугами й іншими речовинами потрібно ретельно вимити посуд.

Категорично забороняється використовувати посуд, що має тріщини або відбиті краї. Усі роботи зі склом треба проводити дуже акуратно, не докладаючи великих зусиль. Надломлення скляних трубок, зняття пробок і гумових трубок треба здійснювати захищеними руками.

На робочих місцях забороняється проводити досліди, пов'язані з виділенням отрути та вибухонебезпечних газів або пари.

Нагрівання й перегонку легкозаймистих рідин треба проводити в посудині зі скла емністю, яка не перевищує 1 л, лише у круглодонній термостійкій колбі, використовуючи електроплитку закритого типу. Не можна допускати повного випаровування легкозаймистих речовин. Ці роботи треба проводити лише у витяжній шафі. Легкозаймисті речовини (ефіри, спирти й ін.) не можна нагрівати на відкритому вогні, а користуватися пісочними банями та недопускати наявність відкритого вогню в лабораторії, щоб запобігти виникненню пожежі. У випадку виникнення пожежі треба засипати вогнище піском, а не заливати його водою.

Починати роботу з використанням електроприладів і лабораторного обладнання можна лише після ознайомлення з відповідними інструкціями. Категорично забороняється залишати без нагляду, навіть на короткий час, увімкнені газові пальники, електронагрівальні прилади та прилади, де відбуваються екзотермічні реакції. Студентам не дозволяється самостійно налаштовувати, регулювати електроприлади й усувати самі причини їхньої несправності. У випадках коли прилад вийшов з ладу, його потрібно негайно вимкнути з електромережі та повідомити про поломку електроприладу викладача.

У лабораторії варто обережно поводитися із ртутними термометрами. Якщо студент розбив термометр, то всі роботи зі збирання ртуті (ртуть збирають мідною пластинкою у спеціальний хімічний скляний посуд з розчином  $\text{HNO}_3$ ) і знезараження робочого місця (місце, де розлилася ртуть, засипають порошком сірки або обробляють його 20 %-м розчином хлорного заліза) проводяться лише досвідченим співробітником лабораторії, а випадок фіксується в журналі з техніки безпеки.

Пролиті на підлогу або стіл хімічні речовини (крім ртуті) студенти знешкоджують і прибирають під керівництвом інженера навчальної лабораторії відповідно до правил техніки безпеки.

## ПРАВИЛА НАДАННЯ ПЕРШОЇ МЕДИЧНОЇ ДОПОМОГИ

Із потраплянням кислоти (лугу) на одяг, шкіру й інше треба змити її великою кількістю води. При опіках кислотами ушкоджене місце обмивають водою з крана, а потім 3 %-м розчином натрію гідрокарбонату; при опіках лугами – водою а потім 2 %-м розчином оцтової кислоти і знову водою. Після цього постраждалого потрібно відправити до поліклініки або іншого медичного закладу.

Щоб уникнути опіків від рідини, яка кипить у посудині, не можна нахилитися близько до рідини. Під час перенесення посудини з гарячою рідиною її варто обгорнути рушником і тримати посудину двома руками. При опіках обпечене місце закрити антисептичною пов'язкою. Обробити 1 %-м розчином перманганату калію. При опіках кислими речовинами промивають 2%-м розчином бікарбонату натрію, лужними – розбавленими розчинами оцтової або борної кислоти.

При порізах склом не рекомендується промивати рану водою, не можна змазувати мазями; перед накладанням пов'язки змазати навколо рани розчином йоду з аптечки з медикаментами.

## ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ Й ОФОРМЛЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

До виконання лабораторної роботи допускаються лише ті студенти, які мають попередньо записаний у лабораторному зошиті протокол лабораторної роботи, яка запланована до виконання. Студенти, у яких немає спецодягу (халатів) і протоколів лабораторних робіт, до виконання робіт не допускаються.

У протоколі лабораторної роботи має відобразитися назва лабораторної роботи; мета роботи; короткі теоретичні відомості для цієї роботи; хід роботи з послідовними етапами її виконання; рисунки пристроїв або схеми установок, що використовуються в лабораторній роботі з їхнім коротким описом; таблиці для внесення отриманих у ході роботи експериментальних даних.

Перед початком роботи студенту необхідно:

- з'ясувати методику роботи, правила її безпечного виконання,
- перевірити правильність послідовності складання приладів в установці,
- перевірити відповідність узятих речовин, які вказані в переліку робіт, із тими, які розміщені в лабораторному столі для певного робочого місця.

Для виконання лабораторної роботи студент має отримати допуск у викладача після усної співбесіди щодо знання студентом теоретичних положень, на яких базується експериментальна робота, методики виконання лабораторної роботи, послідовності етапів її виконання й особливостей розрахунку одержаних експериментальних даних. Студент повинен також знати принцип роботи й будову приладів і лабораторного обладнання, властивості хімічних речовин, які використовуються в лабораторній роботі та правила техніки безпеки під час роботи з ними.

У процесі виконання лабораторної роботи студент повинен спостерігати за ходом експерименту, стежити за показами приладів, записувати в лабораторний зошит усі одержані дані та

відмічати в ньому особливості процесів, що відбуваються в ході виконання лабораторної роботи.

Результати експериментів, які отримані під час виконання лабораторної роботи, студент має внести в таблиці й після закінчення лабораторної роботи підписати отримані дані в інженера навчальної лабораторії або у викладача;

Під час оформлення результатів лабораторної роботи студенти проводять необхідні розрахунки на основі отриманих експериментальних даних із використанням формул, наведених у теоретичній частині роботи. Для обробки експериментальних даних бажано використовувати засоби обчислювальної техніки та сучасні графічні програми (Origin, Exel, MatCad та ін.). Розраховані величини та їхні розмірності студенти заносять у таблиці, будують необхідні графіки й роблять висновки з виконаної лабораторної роботи.

Оформлену лабораторну роботу студент має захистити у викладача з необхідними роз'ясненнями, які стосуються як одержаних результатів і підходів до їхнього розрахунку, так і одержаних графічних залежностей.

# ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 1

## Визначення сталої калориметра

**Мета роботи.** Ознайомитись із калориметричним методом дослідження термохімічних процесів і визначити сталу калориметра.

### Теоретична частина

Для визначення теплових ефектів хімічних реакцій, теплот розчинення солей, теплот утворення кристалогідратів, для визначення теплоємності  $C$  тощо, у лабораторному практикумі використовують спеціальні прилади – калориметри, що дозволяють визначити кількості енергії, що вивільняється або поглинається внаслідок хімічної реакції або фізичних перетворень. Безпосередньо за допомогою калориметра вимірюють зміну температури  $\Delta t$ , яка супроводжує наведені вище процеси.

Основа калориметричного методу дослідження термохімічних процесів – рівняння теплового балансу системи:

$$\Delta H = \sum_i (m_i \cdot c_i) \cdot \Delta t, \quad (1.1)$$

де  $\Delta H$  – тепловий ефект термохімічного процесу, що досліджується;  $m_i$  – маси всіх частин калориметра (посудини, мішалки, пробірки, термометра й ін.) і калориметричної рідини;  $c_i$  – теплоємності всіх частин калориметра, що наведені вище, і калориметричної рідини;  $\Delta t$  – зміна температури в ході того досліджуваного термохімічного процесу, який відбувається в калориметрі, за умови, що теплообмін із довкіллям відсутній.

Основне калориметричне рівняння (1.1) у більш спрощеному вигляді можна записати так:

$$\Delta H = K \cdot \Delta t, \quad (1.2)$$

де  $K$  – стала калориметра.

Стала калориметра  $K$  за фізичним змістом згідно з рівняннями (1.1 і 1.2) – це кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання всіх частин калориметра на один градус. Оскільки теплоємність – це кількість теплоти, яку необхідно надати тілу, щоб нагріти його на 1 градус, то стала калориметра – це його теплоємність. Розмірність сталої калориметра  $[K]$  –  $[кДж/град]$ .

Для визначення теплового ефекту  $\Delta H$  будь-якого термохімічного процесу калориметричним методом, потрібно визначити сталу калориметра  $K$  і зміну температури  $\Delta t$ , що обумовлена перебігом цього термохімічного процесу. Сталу калориметра  $K$  можна знайти за зміною температури в ході такого процесу, для якого відоме значення теплового ефекту, наприклад, для процесу розчинення у воді солі, теплота розчинення якої відома, наприклад  $KCl$ .

Під час розрахунків теплові ефекти хімічних реакцій завжди відносять до 1 моля речовини. Оскільки в калориметричних дослідах використовується не 1 моль речовини, а береться певна наважка, то:

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t}{m} = K \cdot \Delta t \cdot \frac{M}{g}, \quad (1.3)$$

де  $\Delta H$  – тепловий ефект розчинення солі, віднесений до 1 моля;  $m = (g/M)$  – кількість молів розчиненої речовини,  $M$  – молярна маса речовини;  $g$  – наважка солі;  $\Delta t$  – зміна температури у процесі розчинення солі. Тоді сталу калориметра можна розрахувати за рівнянням (1.4):

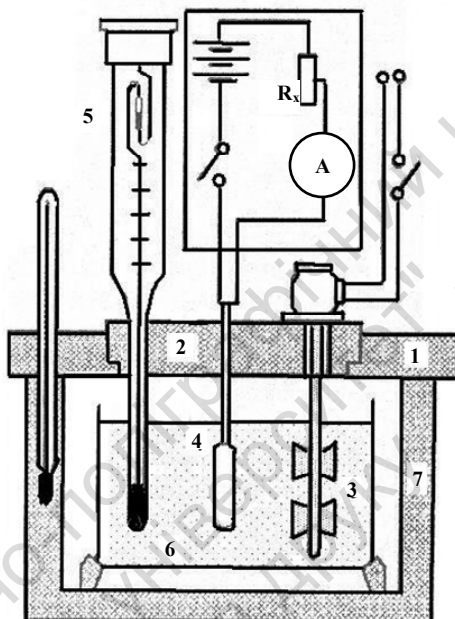
$$K = \frac{Q \cdot g}{\Delta t \cdot M}. \quad (1.4)$$

**Реактиви й обладнання:** калориметр, термометр Бекмана, скляна паличка, дистильована вода, секундомір, термометр, мірний циліндр, піпетки.

**Калориметр** – це прилад у теплоізольованій оболонці, у якому можна експериментально визначити теплові ефекти термохімічних процесів (тобто, кількість енергії, що виділяється або поглинається внаслідок перебігу хімічної реакції). Калориметр складається з калориметричної посудини (посудини Дьюара) і зовнішньої ізолюючої системи (оболонки), яка забезпечує адіабатичні умови за яких відсутній обмін теплотою калориметра з

довкіллям. За таких адіабатичних умов вся теплота, що виділяється або поглинається в ході термохімічного процесу витрачається лише на зміну температури калориметра ( $\Delta t$ ).

Принципова схема калориметра наведена на рис. 1.1.



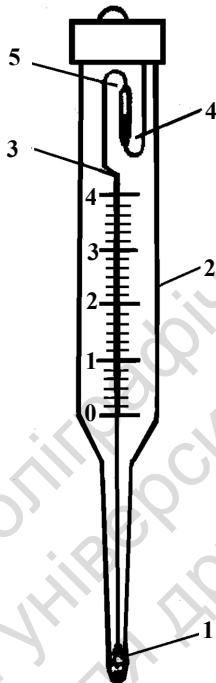
**Рис. 1.1. Принципова схема калориметра:**

- 1 – кришка зовнішня; 2 – кришка внутрішня; 3 – мішалка; 4 – нагрівач;
- 5 – термометр Бекмана; 6 – посудина Дьюара;
- 7 – зовнішня ізомермічна оболонка

У калориметрі об'єм системи закривається зовнішньою (1) і внутрішньою (2) кришками. У внутрішній кришці калориметра встановлені мішалка (3), нагрівач (4), термометр Бекмана (5), що поміщені в посудину Дьюара (6), яка також захищена від оточуючого середовища ізомермічною оболонкою (7).

**Термометр Бекмана** (рис. 1.2), який використовується в ході калориметричного експерименту, призначений для вимірювання невеликих змін температур із досить великою точністю в різних інтервалах абсолютних температур. Термометр Бекмана

(рис. 1.2) містить два резервуари зі ртуттю – основний (нижній) (1) і додатковий (верхній) (4), який з'єднаний у місці сполучення (5) з капіляром (3), що оснащений шкалою (2).



**Рис. 1.2. Термометр Бекмана:**

- 1 – основний (нижній) резервуар ртуті; 2 – шкала термометра;
- 3 – капіляр; 4 – додатковий (верхній) резервуар ртуті;
- 5 – місце сполучення капіляра з верхнім резервуаром

Термометр Бекмана – це ртутний термометр, що відрізняється від звичайного значно більшим за об'ємом резервуаром ртуті і значно довшим вузьким капіляром. Завдяки цьому незначні зміни температури спричиняють значні переміщення стовпчика ртуті в капілярі, що забезпечує високу точність вимірювання. Це досягається завдяки особливостям будови термометра Бекмана, що полягає в можливості змінювати кількість ртуті в основному (нижньому) резервуарі відповідно до інтервалу вимірювань

температури. Іншою особливістю термометра Бекмана є верхній резервуар ртуті, за рахунок якого можна змінювати кількість ртуті в нижньому (основному) резервуарі. Це дозволяє перелаштовувати термометр на різні інтервали температур і працювати з різними розчинниками, що замерзають (а також киплять) за різних температур. У верхній резервуар термометра Бекмана можна переводити ртуть із основного резервуару для вимірювань за високих температур, або переводити ртуть в основний резервуар для вимірювань за низьких температур.

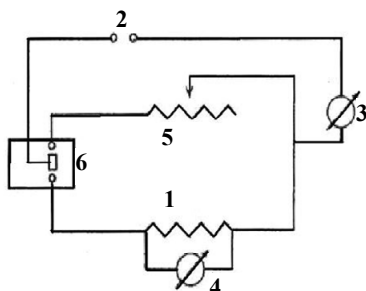
Термометр Бекмана належить до диференціальних термометрів, що призначені не для визначення абсолютної температури, а виключно для вимірювання малої різниці температур під час процесу, що досліджується. Шкала такого термометра, що має довжину 25–30 см, градуйована всього лише на  $5^\circ$  (інколи на  $2$  або  $6^\circ$ ) з відміткою між ними десятих або сотих (тобто з поділками в  $0,01^\circ\text{C}$ ), що дозволяє проводити вимірювання з точністю  $0,002^\circ\text{C}$ .

Для роботи термометр Бекмана варто завчасно налаштувати. Налаштування термометра Бекмана здійснює досвідчений співробітник.

Для визначення сталої калориметру в лабораторній роботі використовується електричний метод. Принцип його полягає в тому, що в зібраний калориметр (рис. 1.1) через електронагрівач пропускають електричний струм протягом чітко визначеного часу ( $\tau$ , с). Сила струму ( $I$ , А) і падіння напруги в нагрівачі ( $U$ , В) реєструються за допомогою приладів. Зміна температури, що викликана пропусканням електричного струму фіксується в лабораторному журналі.

Електричну схему нагрівача для визначення сталої калориметричної системи наведено на рис. 1.3. Опір нагрівача (1) підбирають таким, щоб швидкість нагрівання не перевищувала  $0,5\text{--}1,0^\circ\text{C}$  протягом 3–4 хв. Джерелом електроенергії може бути як акумуляторна батарея, так і випрямляч (2) з напругою 4–6 В. Силу струму регулюють реостатом (5), а вимірюють амперметром (3).

Для вимірювання напруги на затискачах нагрівача використовують вольтметр (4). У ході виконання роботи перемикачем (6) вмикають нагрівач і одночасно включають секундомір для вимірювань.



**Рис. 1.3. Електрична схема нагрівача калориметра:**  
 1 – нагрівач; 2 – акумуляторна батарея; 3 – амперметр;  
 4 – вольтметр; 5 – реостат; 6 – перемикач

### Хід роботи для визначення сталої калориметра

1. Зібрати й підготувати до роботи калориметричну установку з нагрівачем (рис. 1.1) за допомогою якої можна виміряти кількість теплоти, що необхідна для нагрівання речовини масою  $m$  на  $\Delta t$  °С.

2. Налити у стакан 500 мл дистильованої води й увімкнути мішалку. Через 10–15 хв роботи мішалки, розпочати відлік температури за термометром Бекмана з точністю не нижче 0,002–0,003 °С (це п'ята або третя частина найменшої поділки, яку можна зафіксувати залежно від швидкості процесу через 0,5–1 хв роботи секундоміра). Перед початком роботи термометр Бекмана заздалегідь відрегулюють на вимірювання очікуваної зміни температури шляхом переміщення деякої кількості ртуті між резервуарами термометра. Для точного визначення зміни температури під час експерименту і, зважаючи на кінетику теплообмінних процесів калориметра з довкіллям, експериментальні вимірювання поділяються на три періоди:

а – *попередній період* розпочинається через 11–16 хв після вмикання мішалки і продовжується до того часу, поки не встановиться однаковий хід зміни температури, тобто коли кожні 0,5–1 хв відношення  $\Delta t/\Delta \tau$  не стане однаковим. Зазвичай, цей період проведення досліду не перевищує 10 хв;

б – *головний період* розпочинається через 11 хв, коли вмикається нагрівач. Унаслідок цього температура в калориметрі різко змінюється. Запис показників термометра продовжують 3–5 хв.

в – *заключний період* розпочинається після закінчення головного періоду і триває ще 10 хв (по 25-ту хвилину). Протягом цього часу процес переходить у стаціонарну стадію.

3. Провести попередній період досліду. У попередньому періоді вимірюють температуру води з використанням термометра Бекмана з точністю не нижче 0,002–0,003 °С. Вимірювання температури проводять через 1 хв протягом 10 хв. Треба зробити 10–11 відліків температури й записати їхні значення в табл. 1. Коли температура не змінюватиметься, записати значення температури  $t_1$ .

4. Записавши час останнього відліку  $i$ , не припиняючи запис температури кожної хвилини, увімкнути електричний струм на 2–3 хв. Усі значення температур в основному періоді заносять у табл. 1. Починаючи з моменту проходження струму відбувається нерівномірна зміна температури, яка триває деякий час після проходження струму й поступово переходить у рівномірну (заключний період). За кінець головного періоду вважають значення температури, від якої починається наступна рівномірна зміна температури та відмічають максимальну температуру ( $t_2$ ).

5. Від кінця головного періоду проводять вимірювання температури ще протягом 10 хв через 1 хв і також заносять у табл. 1.

6. Дослід із визначення сталої калориметра проводиться три – чотири рази.

7. За результатами вимірювань будують залежність температури від часу, який буде аналогічним до кривої АВЕF на графіку, зображеному на рис. 1.4, у разі якщо процес є екзотермічним і в ході виконання лабораторної роботи не вдалося уникнути теплообміну калориметра з оточуючим середовищем. На кривій АВЕF (рис. 1.4) можна виділити 3 ділянки, які відповідають різним періодам калориметричного досліду: АВ – попередньому періоду, ВЕ – головному періоду, EF – заклучному періоду.

За одержаною залежністю графічно визначають зміну температури  $\Delta t = t_2 - t_1$ . Для цього прямолінійні ділянки АВ і EF екстраполюють, а відрізок між температурами початку ( $t_1$ ) і кінця ( $t_2$ ) головного періоду досліду (ВЕ) розділяють навпіл і через точку О, яка розміщується на перетині експериментальної залежності із

проведеною розділяючою прямою, проводять вертикальну лінію до перетину з обома екстрапольованими прямими. Довжина утвореного відрізка між точками С і D відповідатиме точній величині зміни температури  $\Delta t$  з урахуванням поправки на теплообмін.

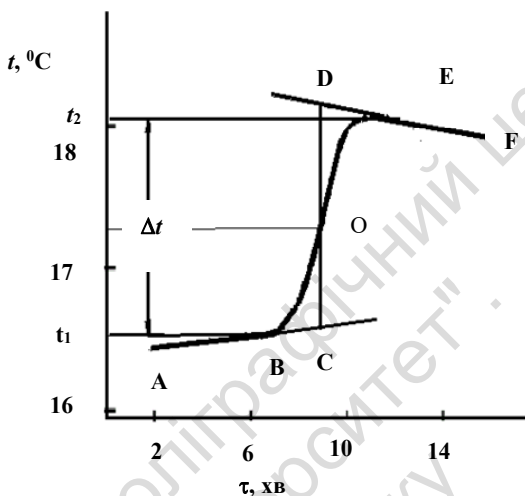


Рис. 1.4. Графік залежності температури від часу

8. Ураховуючи умови проведення основного періоду експеримента, коли вмикається нагрівач, визначають величину теплового ефекта  $\Delta H$  за формулою Джоуля – Ленца (рівняння 1.5):

$$\Delta H = I \cdot U \cdot \tau, \quad (1.5)$$

де  $I$  – сила струму, що проходить через нагрівач, А;  $U$  – напруга, В;  $\tau$  – час пропускання струму через нагрівач, с.

9. Розрахувати сталу калориметра за відношенням (1.6) для трьох проведених дослідів:

$$K = \frac{\Delta H}{\Delta t} = \frac{IU\tau}{\Delta t}. \quad (1.6)$$

За фізичним змістом стала калориметра  $K$  – це сума теплоємностей усіх частин калориметра, тобто

$$K = \sum_i C_i m_i,$$

де  $C_i$  – питома теплоємність речовини;  $m_i$  – маса речовини.

Таблиця 1.1

## Результати вимірювань у калориметричних дослідах

Загальні дані	Період					
	Попередній		Головний		Заключний	
	$t$ , хв	Показання термометра Бекмана	$t$ , хв	Показання термометра Бекмана	$t$ , хв	Показання термометра Бекмана
1-й дослід						
Напруга, В						
Сила струму, А						
Час пропускання струму, с						
$K'$						
2-й дослід						
$K''$						
3-й дослід						
$K'''$						
$K_{сеп}$						

10. Використовуючи щонайменше 3 одержаних значення сталої калориметра, знайти середнє значення сталої калориметра ( $\overline{K}_{сеп}$ ).

11. Розрахувати середньоарифметичну похибку вимірювання сталої калориметра ( $\Delta \bar{K}_{\text{сер}}$ ) за рівнянням (1.7):

$$\Delta \bar{K}_{\text{сер}} = \frac{|K_1 - \bar{K}_{\text{сер}}| + |K_2 - \bar{K}_{\text{сер}}| + |K_3 - \bar{K}_{\text{сер}}|}{3}. \quad (1.7)$$

12. Оцінити похибку вимірювань. Відповідно до рівняння (1.6) максимальну відносну похибку під час визначення сталої калориметра оцінюють за рівнянням (1.8):

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta \tau}{\tau} + \frac{2(\Delta t)'}{\Delta t}, \quad (1.8)$$

де  $\Delta K$  – абсолютна похибка теплоємності калориметра;  $\Delta I$  – ціна поділки шкали амперметра;  $\Delta U$  – ціна поділки шкали вольтметра;  $\Delta \tau$  – точність реєстрації часу за секундоміром;  $\Delta t$  – точність визначення температури за термометром Бекмана.

Варто зазначити, що відлік температури за термометром Бекмана неозброєним оком  $\pm 0,003$  град (третина найменшої поділки).

Застосування графічного методу для визначення  $\Delta t$  знижує цю точність так, що в розрахунках варто брати величину  $\pm 0,005$  град. У найгіршому випадку, коли зміна температури не перевищує 0,5 град, похибка вноситься такою величиною

$$\frac{2(\Delta t)'}{\Delta t} = \frac{2 \cdot 0,005}{0,5} = 0,02,$$

тобто 2 %.

13. Записати в зошит висновок по лабораторній роботі, навести розраховане значення сталої калориметра з похибкою.

## Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. У чому суть методу адіабатичної калориметрії?
2. На чому базується вимірювання теплових ефектів у калориметрі?
3. Як можна уникнути теплообміну калориметра з довкіллям?

4. Чим відрізняється термометр Бекмана від звичайного термометра?
5. Опишіть як проводиться налаштування термометра Бекмана?
6. Що таке теплоємність калориметра?
7. Яким методом можна знайти сталу калориметра?
8. Як можна експериментально визначити теплоємність речовини?
9. Що може бути причиною неправильних показань термометра Бекмана?
10. Як графічно визначити зміну температури за результатами досліджу?
11. Як розрахувати тепловий ефект в основному періоді досліджу?
12. У чому суть використання електричного методу під час визначення сталої калориметра?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 2

### Визначення теплоти реакції нейтралізації

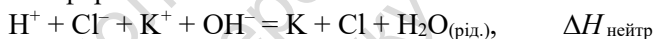
**Мета роботи.** Визначити теплоту нейтралізації калориметричним методом

#### Теоретична частина

Розглянемо реакцію нейтралізації сильної кислоти сильним лугом, наприклад



Ураховуючи, що у водних розчинах сильні кислоти та сильні основи є повністю дисоційованими, реакцію нейтралізації можна записати в іонній формі:



а після скорочення



Як бачимо, у випадку нейтралізації сильної кислоти сильною основою незалежно від природи аніона кислоти й катіона основи перебігає один і той самий процес утворення молекул води з іонів. Зрозуміло, що одному й тому ж процесу має відповідати один і той самий тепловий ефект.

Тепловий ефект взаємодії між розведеними розчинами сильної кислоти та сильної основи фактично є тепловим ефектом утворення 1 моля води за рівнянням реакції нейтралізації в іонному вигляді:



Теплота нейтралізації – це кількість теплоти, що виділяється під час нейтралізації 1 моль-еквівалента сильної кислоти 1 моль-еквівалентом сильної основи.

Із додаванням розчину кислоти в розчин луку, крім реакції нейтралізації, перебігають ще два процеси з різними тепловими

ефектами: 1) теплота розведення розчину кислоти під час вливання її в розчин лугу; 2) теплота розведення розчину лугу під час вливання до нього кислоти. Тобто, сумарний тепловий ефект реакції нейтралізації ( $\Delta H_{\Sigma}$ ) розчину сильної кислоти розчином сильної основи складається з теплового ефекту самої реакції нейтралізації, теплового ефекту розведення кислоти та теплового ефекту розведення лугу:

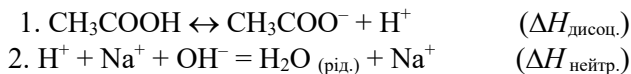
$$\Delta H_{\Sigma} = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{розвед. кисл}} + \Delta H_{\text{розвед. лугом}}. \quad (2.1)$$

У першому випадку тепловий ефект розведення кислоти лугом незначний, оскільки об'єм розчину кислоти порівняно з об'ємом лугу достатньо великий. У другому – розведення лугу кислотою – тепловий ефект цього процесу може досягати 10 % від теплоти нейтралізації. За точних вимірювань цей ефект варто визначати окремо. Для цього вливають такий самий об'єм розчину лугу в об'єм чистої води, який дорівнює об'єму кислоти. Водночас, виключається ефект нейтралізації, а визначається лише теплота розведення, яка згодом, під час розрахунків віднімається від сумарної теплоти, що спостерігається під час нейтралізації. Оскільки теплові ефекти розведення сильних кислот і сильних лугів обумовлені гідратацією їхніх іонів, то їхні величини залежать від концентрації розчинів електролітів.

Якщо з додаванням розчину лугу в розчин кислоти один (або два) реагенти належать до слабких електролітів (наприклад, під час додавання розчину лугу в розчин слабкої кислоти або розчину сильної кислоти в розчин слабкої основи), то реакція нейтралізації супроводжується одночасною їхньою дисоціацією з тепловим ефектом процесу дисоціації ( $\Delta H_{\text{дисоц.}}$ ) слабкої основи або слабкої кислоти. Тепловий ефект розчинення можна звести до мінімуму, якщо, наприклад, до значного об'єму кислоти додавати відносно малий об'єм лугу. Варто зазначити, що тепловий ефект процесу дисоціації ( $\Delta H_{\text{дисоц.}}$ ) залежить від теплоти, що поглинається під час розпадання молекул на іони й теплоти гідратації іонів молекулами розчинника. Сумарна теплота нейтралізації слабких кислот і основ складається з двох величин – теплоти утворення води з іонів і теплоти дисоціації слабого електроліту.

З додаванням до слабкої кислоти розчин лугу, наприклад у випадку нейтралізації розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  розчином сильної основи

(NaOH), перебігатимуть два процеси, які у спрощеній формі можна записати так:



Загальний тепловий ефект нейтралізації ( $\Delta H_{\Sigma}$ ) оцтової кислоти розчином лугу, який є сумою двох теплових ефектів ( $\Delta H_{\Sigma} = \Delta H_{\text{дисоц.}} + \Delta H_{\text{нейтр.}}$ ), знаходять, визначивши до цього сталу калориметра (лабораторна робота 1).

### **ВАРІАНТ 1. Визначення теплоти нейтралізації сильної кислоти сильною основою**

**Реактиви й обладнання:** калориметр, термометр Бекмана, скляна паличка, дистильована вода, 3н розчин HCl, 0,15н розчин NaOH, секундомір, термометр, мірна колба, мірний циліндр, піпетки.

#### **Хід роботи для визначення теплоти нейтралізації сильної кислоти сильною основою**

1. Зібрати калориметр і послідовно провести досліди з визначення теплоти нейтралізації, сталої калориметра та теплоти розведення.

2. У попередньому періоді калориметричного досліді з визначення теплоти нейтралізації у сухий внутрішній стакан калориметра налити 500 мл 0,15н розчину NaOH і під час безперервного перемішування протягом 8 ... 10 хв через кожну хвилину вимірювати температуру розчину, використовуючи термометр Бекмана. Зафіксовані показники термометра записувати в табл. 2.1. Якщо температура розчину більше не змінюється, треба записати значення температури ( $t_1$ ) і розпочати наступний період.

3. У головному періоді калориметричного досліді додати в дьюар до лугу 10 мл 3н розчину HCl. Водночас необхідно

продовжувати інтенсивне перемішування розчину мішалкою і стежити за температурою. Щохвилино треба відмічати й записувати показники термометра Бекмана в табл. 2.1. Позначити також найвищу температуру ( $t_2$ ).

**Таблиця 2.1**

**Результати вимірювань в калориметричних дослідах із визначення теплоти нейтралізації, сталої калориметра, теплоти розведення кислоти**

Загальні дані	Період					
	Попередній		Головний		Заключний	
	$t$ , хв	Показання термометра Бекмана	$t$ , хв	Показання термометра Бекмана	$t$ , хв	Показання термометра Бекмана
1-й дослід із визначення теплоти нейтралізації						
$N_{HCl}$ , моль/л						
$V_{HCl}$ , мл						
2-й дослід із визначення сталої калориметра						
Напруга, В						
Сила струму, А						
Час пропускання струму, с						
$K'$						
$K''$						
$K'''$						
$K_{сер}$						
3-й дослід із визначення теплоти розведення кислоти						
$N_{HCl}$ , моль/л						
$V_{HCl}$ , мл						

4. У заключному періоді, коли температура не змінюватиметься значною мірою, продовжити під час безперервного перемішування відмічати й записувати протягом 10 хв значення температури, використовуючи термометр Бекмана.

5. Для знаходження сталої калориметра ввімкнути нагрівач і проводити нагрівання протягом 3 хв. Водночас продовжувати щохвилино фіксувати температуру. Після вимкнення нагрівача відмічати й записувати в таблицю значення температур ще впродовж 10 хв. Записати в табл. 2.1 також напругу на нагрівачі і силу струму. Вимірювання температури для визначення сталої калориметра електричним методом треба повторити тричі.

6. Провести дослід для вимірювання теплоти розведення. Для цього потрібно вилити з дьюара використаний розчин і ретельно помити дьюар.

7. У попередньому періоді цього досліді в дьюар влити 500 мл дистильованої води, увімкнути мішалку та проводити запис зафіксованих термометром Бекмана значень температури впродовж 10 хв (щохвилини) для виявлення дрейфу температури.

8. У головному періоді досліді з визначення теплоти розведення кислоти під час перемішування залити в калориметр таку ж саму кількість 3н розчину HCl, яку брали для проведення реакції нейтралізації. Продовжувати фіксувати температуру й записувати ці значення в таблицю. Дослід закінчити через 5 хв після встановлення однакових значень температури.

9. За результатами вимірювань будують залежності температури від часу для всіх проведених калориметричних дослідів і графічним методом визначити зміну температури ( $\Delta t$ ) для кожного проведеного досліді:  $\Delta t_{\text{нейтр.}}$  – зміна температури в калориметричному досліді для реакції нейтралізації;  $\Delta t_{\text{калор.}}$  – зміна температури в досліді для визначення сталої калориметра;  $\Delta t_{\text{розвед.}}$  – зміна температури в калориметричному досліді для процесу розведення кислоти.

10. Використовуючи значення зміни температури в калориметричному досліді для реакції нейтралізації ( $\Delta t_{\text{нейтр.}}$ ), розрахувати сталу калориметра за рівнянням (1.6), знайти її середнє значення

та середньоарифметичну похибку вимірювання ( $\Delta \bar{K}_{\text{сер}}$ ) за рівнянням (1.7).

11. Знаючи сталу калориметра ( $\bar{K}_{\text{сер}}$ ) розрахувати сумарний тепловий ефект реакції нейтралізації за рівнянням (2.2):

$$\Delta H_{\Sigma} = \frac{\bar{K}_{\text{сер}} \cdot \Delta t_{\text{нейтр}} \cdot 1000}{N \cdot V}, \quad (2.2)$$

де  $\bar{K}_{\text{сер}}$  – середнє значення сталої калориметра;  $\Delta t_{\text{нейтр}}$  – зміна температури в калориметричному досліді для реакції нейтралізації;  $N$  – нормальність HCl у моль/л;  $V$  – об'єм HCl (мл), що використовувався для реакції нейтралізації.

12. Розрахувати за рівнянням (2.3) тепловий ефект процесу розведення кислоти ( $\Delta H_{\text{розвед}}$ ):

$$\Delta H_{\text{розвед}} = \frac{\bar{K}_{\text{сер}} \cdot \Delta t_{\text{розвед}} \cdot 1000}{N \cdot V}, \quad (2.3)$$

де  $\bar{K}_{\text{сер}}$  – середнє значення сталої калориметра;  $\Delta t_{\text{розвед}}$  – зміна температури в калориметричному досліді для процесу розведення кислоти;  $N$  – нормальність HCl в моль/л;  $V$  – об'єм HCl (мл), що був використаний для процесу розведення.

13. Розрахувати теплоту нейтралізації кислоти лугом за рівнянням (2.4):

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H_{\Sigma} - \Delta H_{\text{розвед}}. \quad (2.4)$$

14. Знайти відносну похибку визначення  $\Delta H_{\text{нейтр}}$  за рівнянням (2.5):

$$\frac{\Delta(\Delta H_{\text{нейтр}})}{\Delta H} = \frac{\Delta \bar{K}_{\text{сер}}}{\bar{K}_{\text{сер}}} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t_{\text{нейтр}}}. \quad (2.5)$$

15. Порівняти дані по  $\Delta H_{\text{нейтр}}$ , отримані в лабораторній роботі з даними, що наведені в довідниках, урахувавши, що  $\Delta H_{\text{нейтр}}$  сильної кислоти сильною основою є величина стала (56,9 кДж/моль).

## **ВАРІАНТ 2. Визначення теплоти нейтралізації слабкої кислоти сильною основою й теплоти дисоціації слабкої кислоти**

**Реактиви й обладнання:** калориметр, термометр Бекмана, 0,1н розчини  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 1н розчини  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , скляна паличка, дистильована вода, секундомір, термометр, мірні циліндри, мірні колби, піпетки.

### **Хід роботи для визначення теплоти нейтралізації слабкої кислоти сильною основою й теплоти дисоціації слабкої кислоти**

1. Зібрати калориметр і послідовно провести досліди з визначення теплоти нейтралізації та сталої калориметра.

2. У попередньому періоді калориметричного досліді з визначення теплоти нейтралізації у сухий внутрішній стакан калориметра налити 500 мл 0,1н  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і під час безперервного перемішування протягом 8 ... 10 хв через кожну 1 хв із використанням термометра Бекмана вимірювати температуру розчину й заносити дані в табл. 2.2. Після 10 хв, якщо температура розчину не змінюється, записати значення температури ( $t_1$ ).

3. У головному періоді калориметричного досліді додати до кислоти 10 мл 1н розчину  $\text{NaOH}$ . Водночас необхідно інтенсивно перемішувати розчин мішалкою та стежити за температурою. Щохвилино треба відмічати й записувати показники термометра Бекмана в табл. 2.2.

4. У заключному періоді, коли температура значною мірою не змінюватиметься, продовжити під час безперервного перемішування відмічати й записувати протягом 10 хв значення температури, використовуючи термометр Бекмана.

5. Для знаходження сталої калориметра увімкнути нагрівач і проводити нагрівання протягом 3 хв. Водночас продовжувати щохвилино фіксувати температуру. Після вимкнення нагрівача відмічати й записувати в таблицю значення температур ще

впродовж 10 хв. Записати в таблицю також напругу на нагрівачі та силу струму. Вимірювання температури для визначення сталої калориметра електричним методом треба повторити тричі.

Таблиця 2.2

Результати вимірювань у калориметричних дослідах із визначення теплоти нейтралізації та сталої калориметра

Загальні дані	Період					
	Попередній		Головний		Заключний	
	$t$ , хв	Показання термометра Бекмана	$t$ , хв	Показання термометра Бекмана	$t$ , хв	Показання термометра Бекмана
1-й дослід із визначення теплоти нейтралізації						
$N_{\text{NaOH}}$ , моль/л						
$V_{\text{NaOH}}$ , мл						
2-й дослід із визначення сталої калориметра						
Напруга, В						
Сила струму, А						
Час пропускання струму, с						
$K'$						
$K''$						
$K'''$						
$K_{\text{сер}}$						

6. За результатами вимірювань будують залежності температури від часу для всіх проведених калориметричних дослідів і графічним методом визначити зміну температури ( $\Delta t$ ) для обох проведених дослідів:  $\Delta t_{\text{нейтр.}}$  – зміна температури в калориметричному досліді для реакції нейтралізації;  $\Delta t_{\text{калор.}}$  – зміна температури в досліді для визначення сталої калориметра.

7. Використовуючи значення зміни температури розрахувати сталу калориметра за рівнянням (1.6), знайти її середнє значення та середньоарифметичну похибку вимірювання ( $\Delta \bar{K}_{\text{сер}}$ ) за рівнянням (1.7).

8. Знаючи сталу калориметра ( $\bar{K}_{\text{сер}}$ ) розрахувати за рівнянням (2.6) сумарний тепловий ефект реакції нейтралізації оцтової кислоти лугом, який є сумою двох теплових ефектів ( $\Delta H_{\Sigma} = \Delta H_{\text{дисоц}} + \Delta H_{\text{нейтр}}$ ):

$$\Delta H_{\Sigma} = \frac{\bar{K}_{\text{сер}} \cdot \Delta t_{\text{нейтр}} \cdot 1000}{N \cdot V}, \quad (2.6)$$

де  $\bar{K}_{\text{сер}}$  – середнє значення сталої калориметра;  $\Delta t_{\text{нейтр}}$  – зміна температури в калориметричному досліді для реакції нейтралізації;  $N$  – нормальність NaOH у моль/л;  $V$  – об'єм NaOH (мл), що використовувався для реакції нейтралізації.

9. Розрахувати теплоту дисоціації оцтової кислоти за рівнянням (2.7):

$$\Delta H_{\text{дисоц}} = \Delta H_{\Sigma} - \Delta H_{\text{нейтр}} \quad (2.7)$$

ураховуючи, що  $\Delta H_{\text{нейтр}}$  сильної кислоти сильною основою є величина стала (56,9 кДж/моль).

10. Знайти відносну похибку за визначенням  $\Delta H_{\text{нейтр}}$  за рівнянням (2.5).

11. Порівняти дані по  $\Delta H_{\text{нейтр}}$ , отримані в лабораторній роботі з даними, що наведені в довідниках.

## Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. Що таке ентальпія?
2. Що таке теплота утворення й теплота нейтралізації?
3. Що таке теплота розчинення та теплота розведення?
4. Чи залежить тепловий ефект реакції нейтралізації кислоти лугом від сили кислоти?

5. Чому тепловий ефект реакції нейтралізації сильної кислоти сильною основою є постійною величиною, а реакції нейтралізації слабкої кислоти лугом – різна?

6. Сформулюйте закон Г. І. Гесса.

7. Як використовувати закон Гесса для визначення  $\Delta H$  реакції, яку неможливо отримати експериментально? Наведіть приклади.

8. Як розрахувати тепловий ефект реакції за теплотами утворення речовин?

9. Як розрахувати тепловий ефект реакції за теплотами згорання речовин?

10. Як можна за допомогою таблиць стандартних теплових ефектів і теплоємностей розрахувати тепловий ефект за температур вищих і нижчих за 298 К?

11. Що таке теплоємність? Дати визначення істинної і середньої теплоємності.

12. Записати математичні вирази для середньої питомої теплоємності, середньої молярної теплоємності, теплоємностей за сталого тиску та за сталого об'єму.

13. Як можна експериментально визначити теплоємність речовини?

14. Чи залежить теплоємність твердих, рідких і газоподібних речовин від температури?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 3

### Визначення електрорушійної сили (ЕРС) гальванічних елементів і електродних потенціалів компенсаційним методом

**Мета роботи.** Виміряти компенсаційним методом електрорушійні сили (ЕРС) ряду гальванічних елементів, що складені з електродів першого роду (мідного, цинкового, свинцевого, кадмієвого) і хлоросрібного електрода. За величинами ЕРС елементів, складених із хлоросрібного й металевих електродів, обчислити стандартні потенціали  $E_{M/M^{+z}}^0$  усіх досліджуваних електродів і порівняти їх із довідниковими даними. Використовуючи довідкові значення  $E_{M/M^{+z}}^0$ , обчислити ЕРС елементів, складених із двох різних металевих електродів  $E = E_{M_1/M_1^{+z_1}}^0 - E_{M_2/M_2^{+z_2}}^0$  і порівняти з експериментально виміряними.

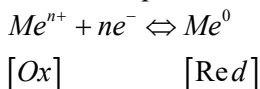
#### Теоретична частина

Під час роботи гальванічного елемента хімічна енергія реакції, яка виникає в цьому елементі, переходить в електричну. **Гальванічний елемент** можна скласти із двох металевих пластинок, що занурені в розчин солей і з'єднані між собою електричним провідником, електролітичним ключем. На межі розділу метал – розчин в елементі виникають електродні потенціали. Унаслідок того, що ці потенціали мають різну величину, у системі виникає **електрорушійна сила** (ЕРС).

Гальванічні елементи можуть складатися з електродів різних типів. Розрізняють електроди першого роду, другого роду, окисно-відновні електроди, газові електроди й ін.

До електродів першого роду належать електроди, що складаються з металевих пластин, занурених у розчин солі цих самих металів. Наприклад:  $Zn|Zn^{2+}$ ;  $Cu|Cu^{2+}$  тощо.

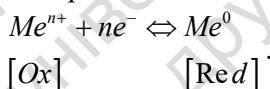
Потенціал метал-іонних електродів в електродній реакції



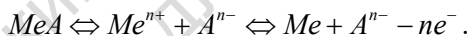
залежить лише від окисненої форми речовини, тобто катіона, і шукається за **рівнянням Нернста** (3.1):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me}}{a_{Me^{n+}}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{Me^{n+}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}. \quad (3.1)$$

В електродах другого роду окиснена форма речовини міститься у формі важкорозчинної речовини (солі, оксиду, гідроксиду), яка розміщені в розчинному електроліті з однойменним аніоном. Такий електроліт виконує двояку роль: зменшує опір розчину й підтримує постійну концентрацію катіонів, відносно яких перебігає електродна реакція

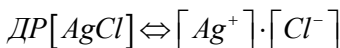


На електродах другого роду встановлюється електродна рівновага



Активність катіонів у цьому випадку визначається добутком розчинності (ДР) важкорозчинної сполуки, яка міститься в розчині з однойменним аніоном. Отже, потенціал електрода другого роду залежить лише від активності аніонів у розчині й температури.

Цю залежність можна вивести на прикладі хлоросрібного електрода:



звідки

$$a[Ag^{-}] = \frac{ДР}{a[Cl^{-}]}.$$

За цієї температури добуток розчинності  $[AgCl]$  є величина стала. Збільшення концентрації іонів  $Cl^-$  суттєво впливає на концентрацію іонів  $[Ag^+]$  оскільки при цьому рівноважний процес зсувається в бік  $[AgCl]$  (за принципом Ле Шательє). Зміна концентрації іона  $Ag^+$  впливає відповідно, на потенціал хлоросрібного електрода. Рівняння для електродів другого роду виводиться так:

$$\begin{aligned} E &= E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ag^+} = \\ &= E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{DP}{a_{Cl^-}} = E^{01} - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Дві постійні величини  $\frac{RT}{nF} \ln DP$  та  $E^0_{Ag^+/Ag}$  замінили на одну постійну  $E^{01}_{Cl^-/AgCl,Ag} = E^{01}$ .

Унаслідок рівняння Нернста для визначення потенціалу таких електродів має вигляд:

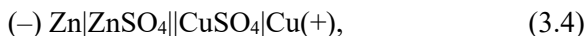
$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{n-}}, \quad (3.3)$$

де  $a_{A^{n-}}$  – активність аніона.

Електроди другого роду застосовують під час вимірювання потенціалів окремих електродів як електродів порівняння. Вони відрізняються простотою приготування й постійністю потенціалу. Найбільш широко застосовують каломельний ( $Hg|Hg_2Cl_2, KCl$ ) ртутно-сульфатний ( $Hg|Hg_2SO_4, Na_2SO_4$ ) і хлоросрібний ( $Ag|AgCl, KCl$  або  $Ag|AgCl, HCl$ ).

Хлоросрібний електрод  $Ag|AgCl, KCl$  складається зі срібної дротинки, покритою шаром хлориду срібла й зануреного в розчин хлориду калію або соляної кислоти певної концентрації. Як приклад розглянемо роботу гальванічного елемента, який складається з цинкового та мідного електродів, які занурені відповідно в розчини солей  $ZnSO_4$  та  $CuSO_4$  (рис. 3.1).

Розглянутий елемент запишемо так:



де одна вертикальна риска означає поверхню розділу метал – розчин, а дві вертикальних розчин – розчин.

Унаслідок роботи елемента на цинковому електроді, як більш активному металі, проходить процес окиснення атомів цинку й утворені іони цинку переходять у розчин (розчинення цинку):

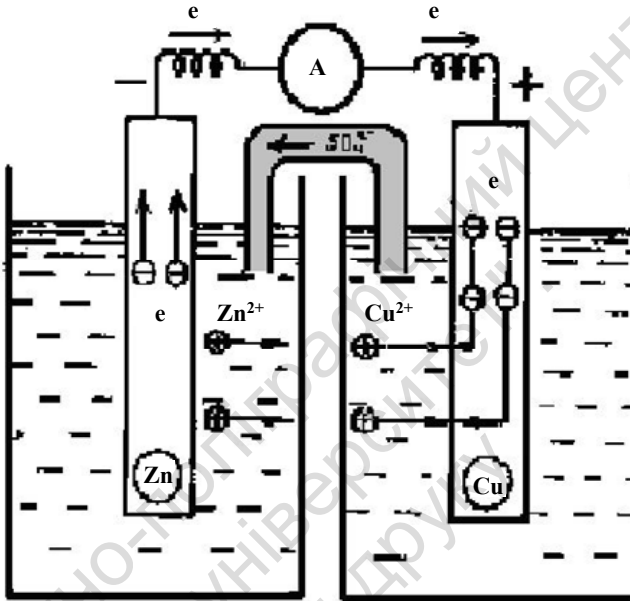
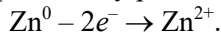
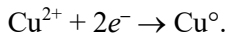
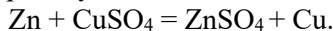


Рис. 3.1. Схема мідно-цинкового гальванічного елемента

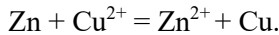
Електрони, надлишок яких утворюється на цинковому електроді, по зовнішньому колу переходять на мідну пластинку. Унаслідок цього на мідній пластинці розряджатимуться позитивні іони  $\text{Cu}^{2+}$  та у вигляді атомів осідають на пластинці (процес відновлення)



Одночасно частина іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  переходить через електролітичний ключ у посуд із розчином  $\text{ZnSO}_4$ , у якому утворюється надлишок іонів  $\text{Zn}^{2+}$ . Коло гальванічного елемента замикається і сумарне рівняння процесу запишеться так:



або в іонній формі:



Електрод, на якому відбувається процес окиснення, є від'ємним (у нашому випадку цинковий електрод). Електрод, на якому відбувається процес відновлення (мідний) – додатний.

Назви електродів даються відповідно до процесів, які на них відбуваються; електрод, на якому відбувається процес окиснення називають **анодом**, а електрод, на якому відбувається процес відновлення – **катодом**.

Необхідною умовою роботи гальванічного елемента є різниця потенціалів його електродів. Лише в цьому випадку виникає ЕРС гальванічного елемента. ЕРС будь-якого працюючого гальванічного елемента є величина позитивна та її значення можна вирахувати за різницею електродних потенціалів. Для цього від величини більш позитивного електродного потенціалу віднімають величину менш позитивну. Так, у розглянутому вище гальванічному елементі ЕРС вираховують:

$$E_{PC} = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$

або

$$E_{PC} = E_{\text{КАТОД}} - E_{\text{АНОД}}. \quad (3.5)$$

Електродні потенціали кожного електрода вираховують за рівнянням Нернста. Так, наприклад, якщо в мідно-цинковому елементі концентрація іонів міді в розчині  $\text{CuSO}_4$  становила 2 г-іон/л, а цинку в розчині  $\text{ZnSO}_4$  – 0,01 г-іон/л, то потенціал мідного електрода дорівнює:

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 2 = 0,249\text{В}, \quad (3.6)$$

потенціал цинкового електрода

$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,818\text{В}, \quad (3.7)$$

звідки

$$E_{PC} = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = 0,349 - (-0,818) = 1,167\text{В}.$$

У випадку, коли електроди занурені в одномолярні розчини, і концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  рівні 1 г-іон/л, то ЕРС елемента дорівнює різниці їхніх стандартних електродних потенціалів

$$E_{PC} = 0,34 - (-0,76) = 1,10\text{В}.$$

Розглянемо гальванічний елемент як термодинамічну систему, у якій перебігає рівноважна електрохімічна реакція за постійної температури  $T$  і тиску  $P$ . Різниця потенціалів на межі всіх фаз і електрорушійна сила елемента за постійних  $T$  і  $P$  зберігають рівноважні значення, тобто в гальванічному елементі перебігають оборотні реакції:



За цих умов електрична енергія буде найбільша, і робота, що при цьому здійснюється, буде максимально корисною, і відповідатиме зменшенню ізобарно-ізотермічного потенціалу  $\Delta G$  (вільної енергії Гіббса):

$$-A_{\max} = \Delta G. \quad (3.8)$$

Електрична робота, що здійснюється елементом, становить:

$$A = nFE, \quad (3.9)$$

де  $n$  – заряд іона;  $F$  – число Фарадея (96487 Кл – заряд, що переноситься 1 молем носіїв заряду);  $E$  – електрорушійна сила елемента (різниця електродних потенціалів).

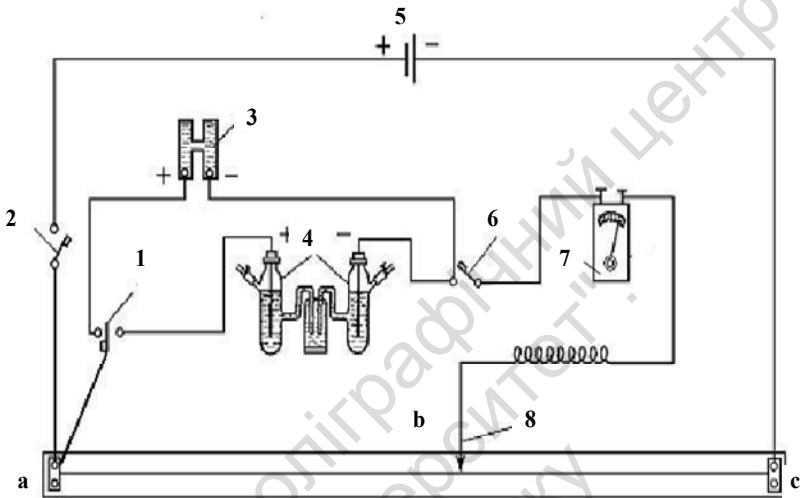
Електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного елемента можна виміряти *компенсаційним* методом.

**Вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) гальванічного елемента компенсаційним методом.** Найбільш точно електрорушійну силу (ЕРС) гальванічних елементів вимірюють компенсаційним методом, який дозволяє уникнути поляризації електродів і падіння ЕРС на внутрішньому опорі вимірювальних приладів (наприклад, вольтметра).

На рис. 3.2 наведена принципова схема установки для вимірювання ЕРС гальванічного елемента компенсаційним методом.

Принцип компенсації полягає в тому, що вимірювана ЕРС ( $ЕРС_{\text{досл}}$ ) компенсується ЕРС акумулятора ( $ЕРС_{\text{ак}}$ ). Компенсаційна схема складається із джерела струму – акумулятора (5), різниця потенціалів від якого поступає на реохорд  $ac$  (до кінців реохорда  $ac$ , тобто до дроту, що натягнутий на лінійку) приєднують акумулятор. Досліджуваний елемент (4), гальванометр (7) з чутливістю  $10^{-6}$  А та ключі (перемикачі) послідовно підключають у боковий ланцюг. До одного кінця реохорда підключають позитивні полюси акумулятора й досліджуваного елемента. Якщо переміщувати контакт  $b$  уздовж реохорда й замикати ключі

1 і 2 на короткий час, то можна знайти таке положення контакту (у так званій точці компенсації), за якого падіння напруги акумулятора дорівнюватиме ЕРС досліджуваного елемента. У цьому разі струм через гальванометр не проходитиме.



**Рис. 3.2. Схема установки**

**для визначення ЕРС компенсаційним методом:**

- 1 і 2 – перемикачі; 3 – нормальний елемент Вестона;
- 4 – досліджуваний розчин; 5 – акумулятор; 6 – вимикач;
- 7 – гальванометр; 8 – рухомий контакт; ас – реохорд

Струми в ланцюгах акумулятора й елемента є протилежно направленими і справедливе співвідношення:

$$\frac{E_{PC_{AK}}}{ac} = \frac{E_{PC_{ДОСЛ}}}{ab}, \quad (3.10)$$

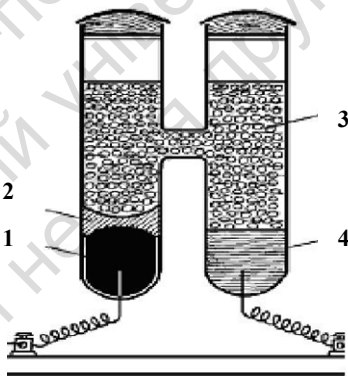
де  $E_{PC_{AK}}$  і  $E_{PC_{ДОСЛ}}$  – електрорушійні сили акумулятора й досліджуваного елемента. Тобто потенціал між точками під'єднання  $a$  і  $b$  компенсує ЕРС досліджуваного елемента ( $E_{PC_{ДОСЛ}}$ ), тобто дорівнює  $E_{PC_{ДОСЛ}}$ .

Проте безпосередньо визначити  $E_{PC_{ДОСЛ}}$  із наведеного рівняння (3.10) неможливо, оскільки невідоме значення  $E_{PC_{AK}}$  і воно до того ж може змінюватися. Для його визначення в боковий ланцюг замість досліджуваного елемента підключають еталон з

відомим і практично постійним значенням ЕРС. Цим еталоном найчастіше служить насичений нормальний елемент Вестона з відомим і практично постійним значенням ЕРС (рис. 3.3).

Елемент Вестона – це H-подібна скляна посудина (рис. 3.3.) і складається із двох електродів. У дно кожного з колін посудини впаяно дротини (полюси елемента). В одне коліно заливають ртуть, у друге – рідку амальгаму кадмію (12,5 %) за температури 70 °С. Рівні ртуті та амальгами ртуті становлять близько 0,5 см. На поверхні ртуті розміщують пасту, одержану шляхом розтирання ртуті з твердими солями  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  та  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  у присутності дуже невеликої кількості насиченого розчину  $\text{CdSO}_4$ . Потім в обидва коліна вносять дрібні кристали  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  (приблизно до половини посудини) і заливають насиченим розчином  $\text{CdSO}_4$ . Зверху обидва коліна заливають парафіном або закривають парафіновими корками.

Отже, в елементі Вестона одним з електродів є 12,5 %-ва амальгама кадмію, яка перебуває в контакті з насиченим водним розчином сульфату кадмію  $\text{CdSO}_4$ . Другим електродом є ртуть і твердий сульфат ртуті (I) у розчині сульфату кадмію.



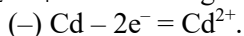
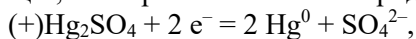
**Рис. 3.3. Нормальний елемент Вестона:**

- 1 – ртуть; 2 – паста  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  і  $\text{CdSO}_4$ ;  
3 – насичений розчин і кристали  $\text{CdSO}_4$ ; 4 – амальгама кадмію

Схема елемента Вестона:



Рівняння реакцій, які перебігають на електродах:



Сумарне рівняння струмоутворюючої реакції в елементі записується так:



Нормальний елемент Вестона дає сталу електрорушійну силу, яка мало залежить від температури.

ЕРС нормального елемента за будь-якої температури можна розрахувати за рівнянням:

$$E_{PC} = E_{PC}_{293} - 0,0000406 \cdot (T - 293),$$

де  $T$  – абсолютна температура, К.

Значення ЕРС нормального елемента Вестона за різних температур наведені в табл. 3.1.

**Таблиця 3.1**

**ЕРС нормального елемента Вестона за різних температур**

$t, ^\circ C$	10	11	12	13	14	15	16	17
ЕРС, В	1,01870	1,01869	1,01868	1,01863	1,01859	1,01857	1,01854	1,01851
$t, ^\circ C$	18	19	20	21	22	23	24	25
ЕРС, В	1,01847	1,01844	1,01840	1,01835	1,01831	1,01827	1,01822	1,01817

Саме тому нормальний елемент Вестона з відомим і практично постійним значенням ЕРС використовують для визначення невідомого значення  $E_{PC_{AK}}$ . Для цього нормальний елемент Вестона підключають у боковий ланцюг замість досліджуваного елемента. Потім рухомий контакт переміщують в інше положення, а саме до нової точки компенсації  $b'$ , через яку струм через гальванометр не проходить. Водночас ЕРС від джерела струму повністю компенсує ЕРС нормального елемента Вестона ( $E_{PC_{H.E.}}$ ). Тобто, за новим положенням контакту ( $ab'$ ) падіння напруги акумулятора дорівнюватиме ЕРС нормального елемента Вестона.

Тому відповідно з рівнянням (3.10) можна записати співвідношення

$$\frac{EPC_{н.е.}}{ab'} = \frac{EPC_{досл}}{ab}$$

або

$$\frac{EPC_{досл}}{EPC_{н.е.}} = \frac{ab}{ab'}. \quad (3.11)$$

З одержаного співвідношення (3.11) можна записати рівняння (3.11) для розрахунку ЕРС досліджуваного гальванічного елемента:

$$E_{досл} = E_{н.е.} \frac{ab}{ab'}. \quad (3.12)$$

**Реактиви й обладнання.** Установка для визначення ЕРС компенсаційним методом (рис. 3.1), комплект електродів, сольовий місток, розчини солей ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub> різної концентрації, стаканчики на 50 мл.

### Хід роботи для визначення електрорушійної сили гальванічних елементів компенсаційним методом

1. Скласти схему установки для вимірювання ЕРС компенсаційним методом (рис. 3.1). У цьому разі джерела струму – акумулятор (АК) (5) і досліджуваний гальванічний елемент (4) (з ЕРС<sub>досл</sub>) повинні сполучатись позитивними полюсами з початком реохорду (точка *a*). Рухомий контакт (*b*) на початку роботи має бути посередині.

2. Виміряти ЕРС акумулятора за допомогою нормального елемента Вестона та записати відповідні значення довжини плеча реохорда *ab'* у табл. 3.2.

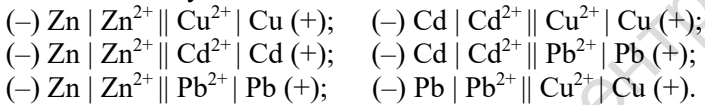
Таблиця 3.2

Результати вимірювання ЕРС

Схема гальванічного елемента	ab <sub>x</sub>	E <sub>x</sub>	E <sub>довідн.</sub>	Абсолютна похибка	Відносна похибка, %

3. За вказівкою викладача приготувати ряд електродів 1-го роду з розчинів солей ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  та ін.) і відповідних металічних електродів.

4. Із зроблених у п. 3 електродів скласти різні гальванічні елементи такого виду:



Наприклад, елемент, складений із цинкового й мідного електродів (елемент Даніеля – Якобі)

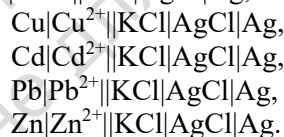


варто готувати так – у різні стаканчики налити розчини сульфату міді (II) і сульфату цинку з такого розрахунку, щоб  $\frac{1}{2}$  поверхні металічних пластинок міді й цинку були в них занурені. З'єднати розчини солей сольовим містком.

5. Приєднати кожен із досліджуваних гальванічних елементів у вимірювальну схему установки для визначення ЕРС компенсаційним методом. Виміряти довжини плечей реохорда  $ab_x$  у точках компенсації й розрахувати  $E_{РС\text{досл}}$  за рівнянням:

$$E_{РС\text{досл}} = E_{РС\text{ак}} \frac{ab_x}{ab}. \quad (3.13)$$

6. Із використанням хлоросрібного електрода ( $Ag | AgCl | KCl_{\text{розчин}}$ ) та електродів, зроблених у п. 3, скласти різні гальванічні елементи типу  $Me | Me^{z+} || KCl | AgCl | Ag$ , а саме,



7. Приєднати кожен із досліджуваних гальванічних елементів у вимірювальну схему установки для визначення ЕРС компенсаційним методом. Виміряти довжини плечей реохорда  $ab_x$  у точках компенсації, записати отримані дані в табл. 3.3.

8. Розрахувати  $E_{РС\text{досл}}$  для досліджених гальванічних елементів за рівнянням (3.13).

9. Розрахувати величини потенціалів досліджених електродів, використовуючи величину стандартного хлоросрібного електрода (0,222 В).

10. Порівняти для досліджених гальванічних елементів отримані значення  $EPC_{\text{ДОСЛ}}$  з теоретичними значеннями. Розрахувати похибку вимірювання за формулою:

$$\Pi = \left| \frac{EPC_{\text{ДОСЛ}} - EPC_{\text{ТЕОР}}}{EPC_{\text{ТЕОР}}} \right| \cdot 100\% . \quad (3.14)$$

І записати отримані значення в табл. 3.2 і 3.3. Точність виміру  $EPC_{\text{ДОСЛ}}$  можна збільшити, якщо реохорд із дроту замінити двома послідовно включеними магазинами опорів з декадами опору від 0,01 Ом.

**Таблиця 3.3**

**Результати визначення електродних потенціалів**

Схема гальванічного елемента	ab <sub>x</sub>	E	E(M/M <sup>z+</sup> ) експерим.	E(M/M <sup>z+</sup> ) табл.	Відносна похибка, %

## Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. Що таке гальванічний елемент?
2. Дати визначення поняттю "Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента".
3. Від яких факторів залежить ЕРС гальванічного елемента?
4. Як можна визначити електрорушійну силу гальванічного елемента?
5. У чому суть компенсаційного методу визначення ЕРС?
6. Дати визначення поняттю "електродний потенціал".
7. Пояснити як можна експериментально визначити величину електродного потенціалу.
8. Що таке "стандартний" електродний потенціал?
9. Пояснити залежність величини електродного потенціалу від природи металу, температури й концентрації (активності) іонів металу в розчині.

10. Що називають окисно-відновним електродом? Навести приклади.

11. Що таке електроди першого і другого роду. Опишіть їх.

12. Рівняння Нернста для електродів першого і другого роду.

Проаналізувати рівняння Нернста.

13. Що таке хлоросрібний електрод?

14. Що таке анод і катод?

15. Що таке гальванічний елемент Данієля – Якобі?

16. Які реакції відбуваються в гальванічному елементі Данієля – Якобі?

17. Що таке нормальний елемент Вестона?

18. Чому й де виникає дифузійний потенціал?

19. Як можна усунути дифузійний потенціал?

20. Як можна знайти ЕРС елементу Данієля – Якобі?

21. Опишіть будову водневого електрода. Рівняння Нернста для водневого електрода.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 4

### Визначення залежності питомої та молярної електропровідності, ступеня й константи дисоціації оцтової кислоти від ступеня її розведення

**Мета роботи.** *Виміряти електричний опір розчинів оцтової кислоти різних концентрацій для визначення питомої й еквівалентної електропровідності та розрахунку ступеня і константи дисоціації оцтової кислоти.*

#### Теоретична частина

Речовини, які проводять електричний струм унаслідок часткової або повної електролітичної дисоціації (розпаду молекул на іони) в розчинах і розтопах називаються **електролітами**. Кількісною характеристикою електролітичної дисоціації, яка відповідає певній частці продисоційованих молекул речовини серед початково взятих, є **ступінь дисоціації**. За ступенем дисоціації всі речовини поділяють на дві групи – сильні та слабкі електроліти. **Сильні електроліти** – це електроліти, які в розчині дисоціюють на іони практично повністю, ступінь їхньої дисоціації в розчині дорівнює одиниці й не залежить від концентрації розчину. До сильних електролітів належить переважна більшість солей, лугів і деякі сильні кислоти:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . **Слабкі електроліти** – це електроліти, які в розчинах дисоціюють на іони не повністю, а лише частково, для яких ступінь дисоціації менше одиниці і він зменшується зі збільшенням концентрації. До слабких електролітів належать: вода й ряд кислот, зокрема оцтова,  $\text{HF}$  та ін.

На величину ступеня дисоціації електролітів значною мірою може впливати природа розчинника. Зокрема, одна й та сама

сполука в одному розчиннику може бути сильним електролітом, а в іншому – слабким.

Під впливом електричного поля у провідниках відбувається спрямований рух носіїв заряду та перенесення електрики. Розрізняють провідники першого і другого роду. Провідниками *першого* роду є метали. У провідниках *першого* роду перенесення електрики здійснюється рухом електронів по провіднику в напрямі від від'ємного полюсу джерела струму до позитивного. Розчини й розплави електролітів належать до провідників *другого* роду, і в них перенесення електрики здійснюється зарядженими частинками – іонами. Тобто іони, що утворені під час дисоціації речовин у розчинах, спрямовано рухаються й переносять заряди під впливом електричного поля. Аніони в електричному полі рухаються до позитивно зарядженого електрода – анода, а катіони – до від'ємно зарядженого анода. Тобто, електропровідність розчинів і розплавів електролітів обумовлена наявністю й рухомістю позитивно або негативно заряджених іонів.

Здатність системи проводити електричний струм називається **електропровідністю**. Електропровідність розчину – величина, що зворотна його електричному опору  $R$ , має розмірність  $\text{Om}^{-1}$ . Для провідника сталого перерізу:

$$\varpi = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \cdot \frac{S}{l}, \quad (4.1)$$

де  $\rho$  – питомий опір,  $S$  – площа перерізу провідника,  $l$  – довжина провідника,  $\kappa$  – питома електропровідність.

*Питома електропровідність* ( $\kappa$  – каппа) розчину називається електропровідність шару розчину довжиною 1 м, що міститься між електродами площею  $1 \text{ м}^2$ . У системі СІ питома електропровідність вимірюється в  $\text{Om}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  і  $\text{Cm} \cdot \text{м}^{-1}$ .

*Молярною електропровідністю*  $\mu$  називається електропровідність об'єму розчину, який містить 1 моль електроліту, що розміщений між паралельними електродами, які розміщені на відстані 1 м один від одного й мають площу  $1 \text{ м}^2$ . Молярна електропровідність дорівнює добутку питомої електропровідності

на кількість кубічних сантиметрів розчину  $V$ , у якому міститься 1 моль електроліту:

$$\mu = \kappa V = \kappa \frac{1000}{C}. \quad (4.2)$$

Концентрація речовини ( $c$ ) пов'язана з об'ємом розчину  $V$  співвідношенням  $V=1/c$ . Ця величина називається *розбавленням* розчину й показує об'єм розчину ( $\text{см}^3$ ) цієї концентрації, у якому міститься 1 моль розчиненої речовини. З урахуванням концентрації, рівняння для молярної електропровідності матиме вигляд:

$$\mu = \frac{\kappa}{C}. \quad (4.3)$$

Одиницею виміру молярної електропровідності є  $\text{Ом} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$ .

*Еквівалентною електропровідністю*  $\lambda$  називається електропровідність такого об'єму розчину, у якому міститься 1 моль-екв розчиненої речовини, за умови, що електроди розміщені на відстані 1 м один від одного. Вона виражається в  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} = \kappa \cdot V, \quad (4.4)$$

де  $V = 1/c$  – розведення розчину, тобто об'єм, у якому міститься 1 моль-екв розчиненої речовини, а  $c$  – еквівалентна концентрація (нормальність) розчину, яку виражають у моль-екв/м<sup>3</sup>. У системі СІ еквівалентна електропровідність виражається в  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$ .

Формула (4.4) у разі, якщо питома електропровідність виражається у  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ , а концентрація (нормальність) у моль-екв  $\cdot \text{л}^{-1}$ , записується з коефіцієнтом 1000 у чисельнику, оскільки замість літрів використовуються  $\text{см}^3$ :

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C}. \quad (4.5)$$

Еквівалентна електропровідність розчинів електролітів зростає зі збільшенням розведення розчину та за нескінченного розведення (тобто за нескінченно малої концентрації) досягає значення  $\lambda_{\infty}$ , яке називається *еквівалентною електропровідністю розчину за нескінченного розведення*.

У розведених розчинах сильних електролітів виконується емпіричний закон Кольрауша (закон квадратного кореня):

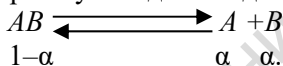
$$\lambda_{\infty} = \lambda_0 - A\sqrt{C}, \quad (4.5)$$

де  $\lambda_{\infty}$  – еквівалентна електропровідність розчину під час концентрації  $c$  і за нескінченного розведення,  $A$  – константа (за цієї температури) для цього електроліту й розчинника.

У розчинах слабких електролітів  $\lambda$  і  $\lambda_{\infty}$  пов'язані зі ступенем дисоціації електроліту рівнянням Арреніуса:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \alpha. \quad (4.6)$$

Для бінарного електроліту в ході його дисоціації



виконується закон розведення Освальда, який записується так:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{V}, \quad (4.7)$$

де  $K$  – константа дисоціації слабого електроліту.

Кольрауш показав, що кожен з іонів вносить свій незалежний внесок в еквівалентну електропровідність нескінченно розбавлених розчинів електролітів.  $\lambda_{\infty}$  є сумою еквівалентних електропровідностей катіона  $\lambda_+$  і  $\lambda_-$  (так званих рухливостей іонів). Кольрауш сформулював закон незалежності руху іонів:

*Еквівалентна електропровідність за нескінченного розведення дорівнює сумі електролітичних рухливостей катіона та аніона цього електроліту:*

$$\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_-. \quad (4.8)$$

Рухливості деяких іонів наведені в табл. 4.1.

**Таблиця 4.1**

**Електролітична рухливість (молярна електропровідність) іонів у водних розчинах (См·м<sup>2</sup>/кмоль)**

Катіони	291 К	298 К	Аніони	291 К	298 К
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	31,5	35,0	ОН <sup>-</sup>	17,4	19,8
Na <sup>+</sup>	4,3	5,0	F <sup>-</sup>	4,7	5,5
K <sup>+</sup>	6,4	7,4	Cl <sup>-</sup>	6,6	7,6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6,4	7,4	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3,5	4,1

Найбільшу електропровідність в організмі мають рідкі середовища. На першому місці стоїть спинномозкова рідина, після неї лімфа й жовч. Електропровідність крові набагато менша. Непоганими провідниками вважаються, окрім цього, м'язи, підшкірна клітковина, сіра речовина мозку. Жирна тканина, нерви й кістки вважаються поганими провідниками. З усіх тканин людини найбільший опір має шкіра рогового шару. Сухий епідерміс майже взагалі не проводить електроенергію. Провідність шкіри основним чином обумовлена вмістом проток потових і меншою мірою сальних залоз.

**Реактиви й обладнання:** оцтова кислота 0,01 н; 0,1 н; 0,25 н; 0,5 н; 1 н, розчин аміаку 0,01 н; 0,1 н; 0,25 н; 0,5 н; 1 н, стакани на 50 мл, піпетки на 50 або 20 мл, прилад для вимірювання електропровідності.

### **Хід роботи для визначення питомої та еквівалентної електропровідності, константи і ступеня дисоціації оцтової кислоти**

Для визначення електропровідності треба виміряти електричний опір розчинів. Електричний опір розчину вимірюють в електrolітичній комірці із платиновими електродами за допомогою моста Кольрауша, який живиться змінним струмом високої частоти. Використання останнього необхідно для усунення впливу електролізу та поляризації електродів.

Схему моста змінного струму для вимірювання опору розчинів електролітів зображено на рис. 4.1.

Вимірювання електропровідності розчину електроліту ґрунтується на знаходженні величини його опору електричному струму методом компенсації, тобто порівнянням невідомого опору з відомим. Загальний опір посудини з розчином є пропорційним відстані між електродами  $L$  і зворотно пропорційний їхній площі  $S$ :

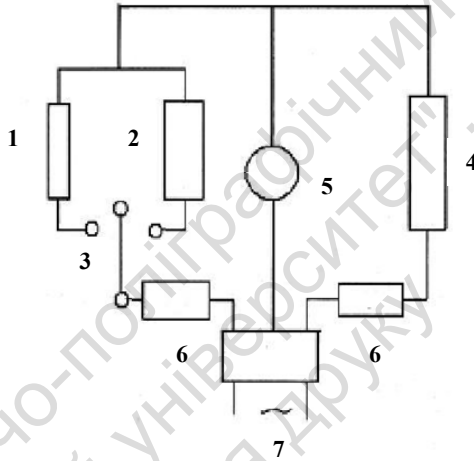
$$R = \frac{\beta \cdot \rho \cdot L}{S}. \quad (4.9)$$

Якщо у процесі вимірювань  $\beta$ ,  $S$ ,  $L$  залишаються сталими, то

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{k}{R}, \quad (4.10)$$

де  $k = \frac{\beta \cdot L}{S}$  – стала посудини.

Для вимірювання опору розчинів широко використовують міст змінного струму Р-5506. Схема робочої панелі моста наведена на рис. 4.2.



**Рис. 4.1. Схема моста змінного струму для вимірювання опору розчинів електролітів:**

- 1 – магазин ємностей; 2 – магазин опорів; 3 – перемикач;  
 4 – опір, який визначається; 5 – індикатор нуля (осцилограф);  
 6 – сталі та рівні опори плечей моста;  
 7 – джерело живлення (генератор звукової частоти)

***Вимірювання опору розчинів електролітів за допомогою реохордного моста Р-5506.***

Вимірювання проводять так:

1. Ступінчасті перемикачі 5 і 6 встановлюють на нуль, стрілка на реохорді 7 має бути на покажчику 0,3.
2. Підключають електролітичну посудину з розчином до клем LR і  $\perp$ .

3. Підключають міст до сітки змінного струму 220 В, 50 Гц.
4. Натискають кнопку 3 – "живлення ~ внутрішнє".
5. Натискають чорну кнопку без номера, яка включає в мережу діапазон опор  $\Omega$ . У клітинках діапазону  $\Omega$  нанесені значення множника  $K$ , на який треба множити значення опор, що вимірюється за допомогою ступінчастих перемикачів 5, 6, 7. Наприклад, якщо опір розчину буде в межах  $10^2 \dots 10^3$  Ом, необхідно натиснути білу кнопку, яка міститься під множником  $10^2$  (рис. 4.2).

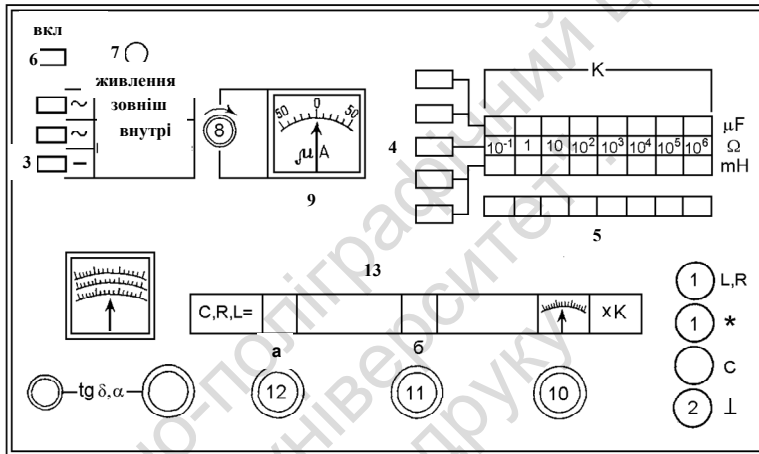


Рис. 4.2. Панель моста змінного струму P-5506

6. Вмикають живлення моста, натиснувши кнопку "мережа". Водночас засвічується індикаторна лампочка.
7. Увімкнення живлення моста без підключення посуду з розчином заборонено. У подальших вимірюваннях із заміною розчину в посудину необхідно щоразу відмикати кнопку "мережа".
8. Повільно повернути рукоятку "Чутливість" за годинниковою стрілкою до положення, за якого стрілка мікроамперметра відхиляється праворуч на  $20 \dots 30$  мкА.
9. На перемикачі  $K$  включають значення  $K = 10^3$ , тобто на порядок вище за початкове вибране  $K = 10^2$ . Рух стрілки в напрямку до нуля свідчить про те, що початкове вибране значення множника  $K = 10^2$  є дійсним. У протилежному випадку необхідно вибрати інше значення  $K = 10^3$  або  $10^4$ .

10. Натискаючи кнопку, що відповідає значенню  $K = 10^2$ , вимірюють опір розчину за допомогою послідовного ввімкнення ступінчастих перемикачів 5 і 6, одночасно стежачи за переміщенням стрілки мікроамперметра до нуля. Остаточню встановлюють стрілку на нуль за допомогою реохорда 7. За шкалою 8 проводять відлік опору й перемножують результат на відповідний множник  $K$ .

11. Закінчивши вимірювання, спочатку потрібно натиснути кнопку "увімк", а потім демонтувати прилад.

Під час виконання вимірювань у лабораторній роботі насамперед варто визначити сталу посудини.

1. Для визначення сталої посудини використовують розчин  $KCl$ , питома електропровідність якого визначена з великою точністю для різних концентрацій і температур (табл. 4.2). Попередньо посудину для вимірювання електропровідності промивають дистильованою водою, а потім два–три рази стандартним розчином електроліту (0,02н  $KCl$ ). Потім у посудину для електропровідності наливають 20–40 мл стандартного розчину 0,02 н  $KCl$ . Рівень розчину  $KCl$  у посудині повинен перевищувати на 3–5 мм верхній край електродів. Через 10–15 хв після заповнення посудини приступають до вимірювань опору. Посудину підключають до схеми та визначають величину опору. Сталу посудини  $k$  шукають за формулою

$$k = \kappa_{KCl} \cdot R_{KCl}.$$

Таблиця 4.2

Питома електропровідність розчинів  $KCl$  за різних температур

Температура, °С	Питома електропровідність $\chi$ , См·м <sup>2</sup>		
	0,1М	0,02М	0,01М
15	1,048	0,2243	0,1147
18	1,119	0,2397	0,1225
21	1,191	0,2553	0,1305
25	1,288	0,2765	0,1413

2. Після закінчення вимірювань для визначення сталої посудини розчин  $KCl$  виливають, а посудину старанно промивають.

3. За цієї ж температури вимірюють опір розчинів оцтової кислоти різних концентрацій. Виходячи з наведеного рівняння,



7. За наведеними вище формулами розраховують питому  $\kappa$  і молярну електропровідність  $\lambda$ , ступінь електролітичної дисоціації  $\alpha$  і константу дисоціації  $K$ . Розраховані дані заносять у табл. 4.3.

**Таблиця 4.4**

**Константи дисоціації деяких слабких кислот і основ  
у водних розчинах за 298 К (25 °С)**

Електроліт	Рівняння дисоціації	$K_d$	$pK$
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COOH $\leftrightarrow$ H <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> $\leftrightarrow$ H <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$4,45 \cdot 10^{-7}$	6,35
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> $\leftrightarrow$ H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$4,69 \cdot 10^{-11}$	10,38
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> $\leftrightarrow$ H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$7,11 \cdot 10^{-3}$	2,15
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> $\leftrightarrow$ H <sup>+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$6,34 \cdot 10^{-8}$	7,20
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> $\leftrightarrow$ H <sup>+</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$1,26 \cdot 10^{-12}$	11,90
NH <sub>4</sub> OH	NH <sub>4</sub> OH $\leftrightarrow$ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	$1,77 \cdot 10^{-5}$	4,75

## Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. Які речовини називаються електролітами?
2. Що таке сильні і слабкі електроліти?
3. Який механізм перенесення електричного струму провідника першого і другого роду?
4. Що таке питома й молярна (еквівалентна) електропровідність?
5. Як змінюється питома електропровідність під час розбавлення розчинів сильних і слабких електролітів?
6. Як змінюється еквівалентна електропровідність під час розбавлення розчинів слабких електролітів?
7. Чи відрізнятимуться електропровідності розчинів KOH, KCl і HCl однакових концентрацій?
8. Що таке абсолютна швидкість і рухливість іонів?
9. Що таке гранична рухливість?
10. Як можна знайти еквівалентну електропровідність за нескінченного розведення?

11. Сформулюйте закон Кольрауша. Які важливі характеристики розчину можна розрахувати, вимірявши його електропровідність?
12. Що таке числа перенесення іонів?
13. Як пов'язані числа перенесення цього іона з абсолютною швидкістю.
14. Як можна експериментально визначити числа перенесення?
15. Чому під час вимірювання електропровідності розчинів електролітів не застосовують постійний струм?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 5

### Визначення константи швидкості гідролізу (інверсії) сахарози

**Мета роботи.** *Ознайомитись з одним з оптичних методів дослідження кінетики реакції, визначити аналітично та графічно середню константу швидкості реакції інверсії сахарози.*

#### Теоретична частина

Швидкість хімічної реакції визначається зміною концентрації речовин, що реагують, або продуктів реакції за одиницю часу. Розрізняють середню та істинну швидкості реакції.

Середня швидкість реакції ( $\bar{r}$ ) за цей проміжок часу визначається як відношення зменшення концентрації речовин, що реагують, або збільшення концентрації продуктів реакції до часу, протягом якого це зменшення або збільшення відбувається:

$$\bar{r} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} . \quad (5.1)$$

Істинною швидкістю реакції в цей момент називається зміна концентрації, що віднесена до нескінченного малого проміжку часу (похідна від концентрації до часу):

$$r = \pm \frac{dC}{dt} . \quad (5.2)$$

Швидкість реакції завжди є величиною позитивною, тоді як відношення  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$  і похідна  $\frac{dC}{dt}$  можуть бути як позитивними, так і негативними величинами залежно від того, чи є величина  $\Delta C$  чи  $dC$  зміною концентрації одного з реагентів чи продуктів реакції.

Якщо враховується зміна концентрації реагенту, то з часом його концентрація зменшується ( $C_2 < C_1$ ). Тоді  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$  та  $\frac{dC}{dt} < 0$ , і тому, щоб швидкість мала позитивні значення, у правій частині рівнянь (5.1) і (5.2) ставиться знак "мінус".

Якщо швидкість реакції визначається за зміною концентрації одного із продуктів реакції ( $C_2 > C_1$ ), то ця концентрація збільшується і  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$  та  $\frac{dC}{dt} > 0$ . Тому у правій частині рівнянь (8.1) і (8.2) ставиться знак "плюс".

На рис. 5.1 наведені залежності концентрації речовин (реагенту А ( $C_A$ ) і продукту В ( $C_B$ )) від часу. Такі залежності  $C = f(t)$  називаються **кінетичними кривими**.

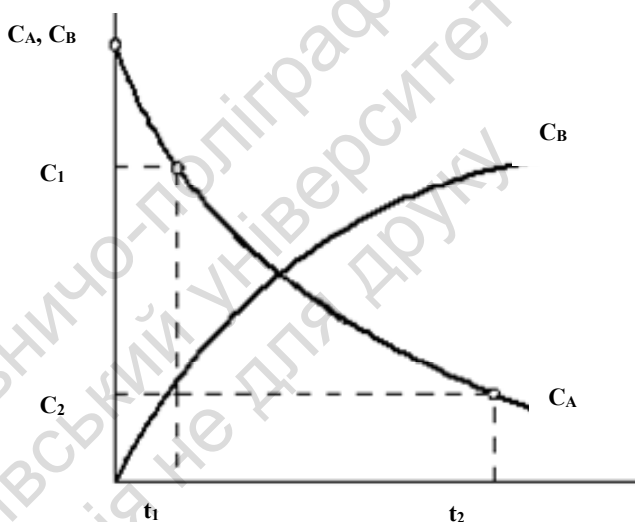


Рис. 5.1. Зміна в часі концентрації реагенту ( $C_A$ ) і продукту ( $C_B$ ) реакції

Розрізняють порядок реакції та молекулярність. **Молекулярність** – це кількість молекул, що бере участь в одному елементарному акті хімічної реакції. Молекулярність може набувати значення лише 1, 2 і 3. Тобто, за кількістю молекул, що беруть

участь в одному елементарному акті, хімічні реакції поділяються на мономолекулярні, бімолекулярні та тримолекулярні.

За кінетичною теорією умовою взаємодії молекул є їхнє одночасне зіткнення. Імовірність одночасного зіткнення деяких молекул певного виду надзвичайно мала, тому навіть тримолекулярних реакцій дуже мало, а тетрамолекулярні взагалі не зустрічаються.

За теорією ймовірності, чим більше молекул міститься в одиниці об'єму, тим більше зіткнень між ними за цієї температури, і тим швидше відбуватиметься реакція. Отже, швидкість реакції повинна бути пропорційна концентрації реагуючих речовин.

Згідно із **законом діючих мас** для схематичної узагальненої реакції



швидкість хімічної реакції за постійної температури пропорційна добутку концентрацій реагентів у ступенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам:

$$r = k C_A^a \cdot C_B^b \quad (5.4)$$

де  $C$  – концентрація реагуючих речовин;  $a$  та  $b$  – стехіометричні коефіцієнти рівняння реакції;  $k$  – коефіцієнт пропорційності, який називається **константою швидкості реакції**. Константа швидкості хімічної реакції  $k$  – це швидкість реакції при одиничних концентраціях реагентів ( $c = 1$  моль/л).

У кінетичному рівнянні показники ступенів  $a$  та  $b$  дуже рідко збігаються зі стехіометричними коефіцієнтами рівняння хімічної реакції. Показники в реальному кінетичному рівнянні називають порядком реакції за кожною з речовин, що реагують, і знаходять експериментально. Наприклад, у схематичній реакції (5.3), стехіометричний коефіцієнт  $a$  – це порядок реакції, що визначений за речовиною А. Порядок реакції може набувати будь-яких значень – цілі, дробові числа, додатні та від'ємні.

Сума порядків за реагентами відповідає загальному порядку реакції  $n$ , тобто для реакції (5.3) порядок реакції дорівнює  $n = a + b$ .

Варто зазначити, що порядок реакції та молекулярність збігаються лише для **простих реакцій**, тобто для реакцій, що перебігають в одну стадію. Мономолекулярні елементарні реакції є реакціями першого порядку, бімолекулярні – другого порядку,

тримолекулярні – третього порядку. У складних реакціях молекулярність і порядок реакції, зазвичай не збігаються.

Швидкість реакції першого порядку виражається рівнянням:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC. \quad (5.5)$$

Нехай  $c_0$  – кількість вихідної речовини, а  $c$  – кількість речовини в момент часу  $t$ . Після розділення змінних диференціальне рівняння можна записати так:

$$-\frac{dC}{C} = kt. \quad (5.6)$$

Після інтегрування рівняння (5.6), одержуємо рівняння для визначення константи швидкості реакції першого порядку:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (5.7)$$

Рівняння (5.7) можна записати і з врахуванням кількості продукту ( $x$ ), що утворився в реакції в певний момент часу  $t$ . У цьому випадку константу швидкості реакції першого порядку можна знайти за рівнянням:

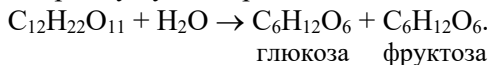
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x}. \quad (5.8)$$

Розмірність константи швидкості реакції 1-го порядку [час<sup>-1</sup>], а саме с<sup>-1</sup>, хв<sup>-1</sup> та ін. Якщо концентрація в певний момент дорівнює  $c = c_0/2$ , то час, за який прореагувала половина початкової кількості речовини (час напівперетворення ( $\tau_{1/2}$ ) або період напівперетворення) для реакції першого порядку з рівняння (5.7) можна записати так:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (5.9)$$

Отже, для реакції першого порядку час, за який прореагує половина речовини (період напівперетворення), не залежить від початкової концентрації речовини.

Реакція інверсії цукру є процесом гідролітичного розщеплення сахарози C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> на глюкозу і фруктозу та супроводжується зміною напрямку кута обертання площини поляризації:



Ця реакція є практично необоротною та за своїм механізмом належить до бімолекулярних реакцій. Тобто швидкість реакції інверсії цукру можна записати так:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot C_{H_2O} \quad (5.10)$$

Оскільки інверсія цукру проходить у водному розчині, де концентрація води значно більша за концентрацію сахарози, то зменшення концентрації води за рахунок реакції дуже мале порівняно із загальною кількістю води в системі і вміст води в розчинах можна вважати постійним. Тому рівняння (5.10) можна записати так:

$$-\frac{dC}{dt} = k' C_{C_{12}H_{22}O_{11}} \quad (5.11)$$

Отже, швидкість інверсії залежить лише від концентрації цукру й описується кінетичним рівнянням першого порядку, тобто реакція має псевдоперший порядок. Константу швидкості інверсії цукру можна розрахувати за рівнянням (5.7).

Інверсія цукру в нейтральному водному середовищі перебігає надзвичайно повільно. Реакцію можна пришвидчити, якщо додати каталізатор – сильну кислоту, наприклад, HCl. Водночас швидкість інверсії пропорційна концентрації іонів водню в розчині.

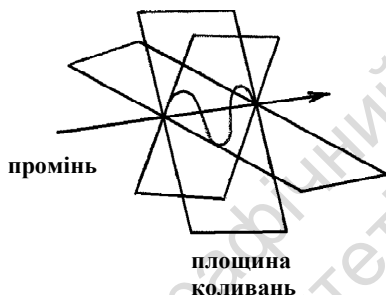
#### ***Оптичні властивості розчинів сахарози***

Цукор і продукти його розкладу (глюкоза і фруктоза) завдяки наявності в них асиметричних атомів вуглецю належать до оптично активних речовин із дією на них поляризованого світла.

Варто зазначити, що електричні коливання природного світла відбуваються у всіх площинах, які проходять через промінь світла (рис. 5.2). Коливання поляризованого світла відбуваються лише в одній із таких площин. Площина, яка перпендикулярна до площини електричних коливань поляризованого променя і яка проходить через промінь, називається ***площиною поляризації***.

Оптично активні речовини – це речовини, що здатні змінювати положення площини поляризації поляризованого світла, що проходить через них (поляризоване світло – це світло, у якому коливання відбуваються в певній площині). Оптичні ізомери за своєю будовою відрізняються один від одного як несиметричний

предмет відрізняється від свого дзеркального зображення. Такі ізомери мають однакові фізичні й хімічні властивості і відрізняються лише різним за напрямком, але однаковим за величиною зміщення площини поляризації світла. Кут зміщення площини коливань поляризованого променя називається **кутом обертання площини поляризації**.



**Рис. 5.2. Розповсюдження електромагнітних коливань**

Кут обертання площини поляризації  $\alpha$  прямо пропорційний товщині шару  $l$  і концентрації оптично активної речовини  $C$  (*правило Біо*):

$$\alpha = \pm [\alpha] \cdot l \cdot C, \quad (5.12)$$

де  $[\alpha]$  – стала поляризації або питоме обертання, яке дорівнює куту обертання площини поляризації під час проходження променя певної довжини хвилі через розчин із товщиною шару  $l$  дм, що містить 1 г речовини в 1 мл за 20 °С. Знаки (+) і (–) відповідають правому та лівому обертанню, відповідно.

Питоме обертання залежить від природи речовини, довжини хвилі, температури і природи розчинника. Знаючи кут обертання, концентрацію й товщину шару розчину можна знайти питоме обертання  $[\alpha]$ . Питоме обертання площини поляризації у водних розчинах тростинного цукру є постійним і може служити для визначення концентрації розчину цукру.

Сахароза повертає площину поляризації вправо  $[\alpha] = +66,55^\circ$ , глюкоза – також вправо  $[\alpha] = +52,56^\circ$ , а фруктоза – вліво  $[\alpha] = -91,9^\circ$ . Кути обертання оптично активних речовин – це алгебраїчна сума

кутів обертання окремих речовин (властивість адитивності кутів обертання суміші). Під час реакції праве обертання поступово падає до нуля, а потім обертання стає від'ємним, оскільки кут обертання суміші є алгебраїчною сумою кутів обертання глюкози і фруктози  $(+52,56^\circ + (-91,9) = -39,4^\circ)$ . Абсолютна величина від'ємного кута зростає, наближаючись до кінцевого його значення  $\alpha_\infty$ , що відповідає закінченню реакції гідролізу.

Знаючи кут обертання, питоме обертання й товщину шару розчину з рівняння (5.12) можна виразити концентрацію оптичного ізомеру та визначити її за рівнянням (5.13):

$$C = \frac{\alpha}{[\alpha] \cdot l}. \quad (5.13)$$

Концентрацію сахарози в початковий момент часу ( $C_0$ ) і концентрацію продуктів реакції в певний момент часу  $\tau$  у ході реакції ( $x$ ) можна записати враховуючи, що в початковий момент часу кут обертання площини поляризованого світла становить  $\alpha_0$ , кут обертання площини поляризованого світла в певний момент часу проходження реакції –  $\alpha_\tau$ , а в кінці реакції інверсії –  $\alpha_\infty$ . З адитивністю кута обертання, отримаємо:

$$C_0 = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{[\alpha] \cdot l}, \quad x = \frac{\alpha_\tau - \alpha_\infty}{[\alpha] \cdot l}. \quad (5.14)$$

Після підстановки отриманих значень  $C_0$  і  $x$  згідно з (5.14) у рівняння (5.8), отримаємо рівняння для визначення константи швидкості реакції:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}. \quad (5.15)$$

Співставлення рівнянь (5.15) і (5.7) показує, що початковій концентрації тростинного цукру ( $C_0$ ) пропорційна різниця кутів обертання площини поляризованого світла ( $\alpha_0 - \alpha_\infty$ ), а концентрації цукру в певний момент часу  $t$  ( $C = C_0 - x$ ) пропорційна різниця кутів обертання площини поляризованого світла ( $\alpha_\tau - \alpha_\infty$ ).

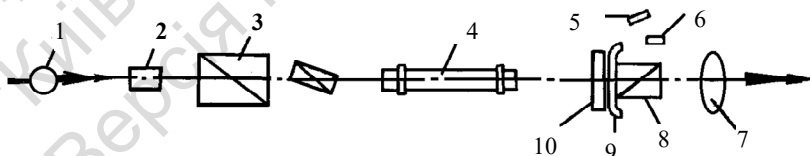
Для вимірювання кута обертання площин поляризації світла користуються спеціальним оптичним приладом – поляриметром, зовнішній вигляд якого наведений на рис. 5.3.

Схема напівтіньового поляриметра наведена на рис. 5.4. Напівтіньовий поляриметр містить дві основних частини: поляризатор 3, який поляризує світловий промінь (тобто, промінь після проходження через поляризатор стає поляризованим), і аналізатор 5, який дозволяє визначити кут обертання площини поляризації світла.



**Рис. 5.3. Зовнішній вигляд лабораторного поляриметра-сахариметра СУ-4**

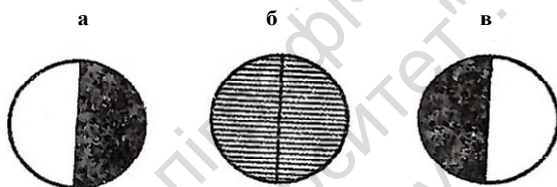
Поляризатор 3 в напівтіньовому поляризаторі складається із двох призм Ніколя, водночас менша призма Ніколя прикриває половину поля зору. Площини поляризації призм поляризатора заходяться під певним кутом одна відносно до іншої й тому поле зору в окулярі 7, де міститься аналізатор, розділено на дві частини, що відрізняються кольором і ступенем освітлення. У поляриметрі поляризатор 3 є нерухомим, а призма Ніколя в аналізаторі 7 може обертатися навколо оптичної осі приладу.



**Рис. 5.4. Схема поляриметра:**

- 1 – джерело світла; 2 – світлофільтр; 3 – поляризатор;
- 4 – поляриметрична трубка; 5 – дзеркало; 6 – лупа; 7 – окуляр;
- 8 – аналізатор; 9 – ноніус (показчик); 10 – лімба

У поляризаторі користуються монохроматичним світлом, для чого застосовують фільтри 2. Якщо під час повороту аналізатора призми Ніколя й аналізатора та поляризатора схрещуються, то світло, що проходить, гаситься і в полі зору окуляра спостерігається рівне слабке освітлення (рис. 5.5, б). За відсутності поляриметричної трубки 4 у жолобі поляризатора, напівтіньове положення відповідає нулю на відліковій шкалі. Із внесенням до приладу поляриметричної трубки 4 з оптично активною речовиною, площина поляризації світла, що падає на призму поляризатора, повертається на певний кут, схрещена призма вже не гаситиме світло, що проходить, і рівна освітленість поля в окулярі порушується (рис. 5.5, а; рис. 5.5, в).



**Рис. 5.5.** Поле зору в окулярі напівтіньового поляриметра

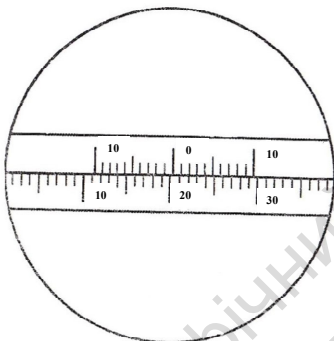
Обертаючи аналізатор, добиваються відновлення рівної освітленості. Кут повороту аналізатора при цьому відповідає куту обертання площини поляризації світла " $\alpha$ " розчину, і відмічається по лімбу (шкалі) 6 і ноніусу 7 (див. рис. 5.6). Десяті долі визначаються по правій шкалі ноніусу за поділкою, яка збігається з якою-небудь поділкою шкали лімба.

**Реактиви та обладнання:** поляриметр; 20 %-й розчин сахарози; 3 н розчин соляної кислоти; 1 мірна колби на 50 мл; 2 мірні колби на 25 мл (або 2 мірні циліндри на 25 мл).

### **Хід виконання роботи з визначення константи швидкості інверсії цукру**

**1.** Розраховують кількість цукру, яку необхідно взяти для приготування 20 %-го водного розчину цукру в мірній колбі на 25 мл. Для приготування розчину зважують необхідну кількість цукру

на аналітичних терезах, переносять наважку в мірну колбу й додають дистильовану воду. Якщо одержаний розчин є мутним, то його відфільтрують.



**Рис. 5.6. Відлік кута обертання площини поляризації світла за шкалою напівтіньового поляриметра**

2. У чисту суху колбу на 50 мл відбирають по 25 мл розчинів 3н HCl і 20 %-го водного розчину цукру, перемішують позначивши момент змішування за годинником із точністю до 1 хв.

3. Чисту поляриметричну трубку заповнюють розчином, який вивчається. Для цього обережно над столом треба викрутити штуцер, що притискає покривне скло до торця трубки, промити її декілька разів спочатку дистильованою водою, а потім 2–3 рази дослідженим розчином.

4. Потім трубку треба поставити вертикально (можна у штатив) і заповнити розчином, поступово доливаючи його по стінці до утворення випуклого меніску над торцем поляриметричної трубки. Потім збоку обережно треба насунути сухе покривне скло так, щоб у трубці не з'явилися бульбашки повітря й закрити штуцером.

5. Наповнену поляриметричну трубку витерти фільтрувальним папером, особливо звернувши увагу на чистоту, сухість і прозорість скла, що закриває її кінці.

6. Встановити окуляр на максимальну різкість, всовуючи або висовуючи його до появи чіткої границі між полями, одночасно регулюючи положення лампи на відповідній відстані та висоті від

поляризатора. Обертаючи аналізатор треба домогтися рівного слабкого освітлення полів і відрахувати за шкалою показання кута обертання  $\alpha$  розчину (він додатний).

7. Виміряти кут обертання  $\alpha_\tau$  в різні моменти часу  $\tau$  проходження реакції. Вимірювання кута обертання проводять через 5 хв, наступне – через 10 хв і т. д. через кожні 5 хв і так до 40–60 хв від початку реакції. Після закінчення досліду трубку необхідно ретельно вимити й висушити. Усього необхідно зробити 10–15 вимірювань, записуючи показання шкали приладу у відповідний час за годинником.

8. Одержані дані вимірювань занести в табл. 5.1.

**Таблиця 5.1**

**Результати дослідження кінетики інверсії цукру  
(приклад заповнення таблиці й розрахунку константи швидкості)**

№ п/п	Час відліку за годинником	Час початку реакції	$\alpha_\tau$	$\alpha_\tau - \alpha_\infty$	$\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}$	$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}$	$k$	$k_{\text{сеп}}$
1	11 год 30 хв	0	20,1 ( $\alpha_0$ )	0				$3,9 \cdot 10^{-3}$
2	11 год 35 хв	5	19,6	25,9	1,02	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	
3	11 год 40 хв	10	19,1	25,4	1,04	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	
4	11 год 50 хв	20	18,2	24,5	1,08	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	
5	12 год 00 хв	30	17,3	23,6	1,12	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	
6	12 год 10 хв	40	16,0	22,3	1,18	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	
7	12 год 20 хв	50	15,3	21,5	1,23	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								

	кінець реакції	$\infty$	-12,8					
--	-------------------	----------	-------	--	--	--	--	--

9. Оскільки реакція інверсії цукру триває досить довго, то можна скористатися відомим значенням кута обертання площини поляризованого світла в кінці реакції  $\alpha_{\infty}$ , що дорівнює  $-12,8^{\circ}$ . Для експериментального визначення кута обертання площини поляризованого світла  $\alpha_{\infty}$  порцію реакційної суміші можна попередньо нагріти в термостаті 30–40 хв за температури 50–60  $^{\circ}\text{C}$ , а потім охолодити, налити у трубку поляриметра і провести вимірювання. Нагрівання є необхідним тому, що за кімнатної температури навіть у присутності каталізатора реакція інверсії цукру закінчується більше, ніж за добу. Величина  $\alpha_{\infty}$  матиме від'ємне значення, оскільки після розкладу сахарози в розчині міститься глюкоза і фруктоза, і сумарний кут обертання площини поляризації буде від'ємним. Після закінчення досліду трубку необхідно ретельно вимити й висушити.

10. Кут обертання площини поляризованого світла  $\alpha_0$ , що відповідає початку реакції, практично виміряти не вдається, оскільки від початку реакції до першого вимірювання проходить певний час. Тому можна побудувавши графік у координатах  $\ln(\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty}) = f(\tau)$  (рис. 5.7), визначити значення  $\ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$  графічно. Екстраполюючи пряму лінію на вісь ординат до початкового моменту часу  $\tau = 0$ , визначають  $\ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$ , а потім  $\alpha_0$ .

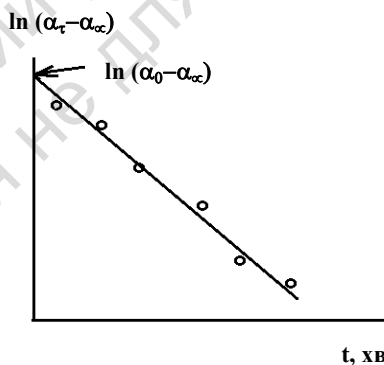


Рис. 5.7. Графік залежності  $\ln(\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty}) = f(\tau)$  для визначення  $\ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$  і розрахунку  $\alpha_0$

11. Використовуючи всі отримані дані, розрахувати константу швидкості інверсії цукру за формулою (5.15) для кожного моменту часу  $\tau$  і середнє арифметичне значення константи швидкості.

12. Визначити значення константи швидкості реакції інверсії сахарози за тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис на графіку залежності  $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = f(\tau)$ . Константа швидкості реакції дорівнює тангенсу кута, узятим із знаком "-".

13. Порівняти значення констант швидкості, що отримані аналітичним і графічним методом.

14. Використовуючи середнє значення константи швидкості інверсії цукру, за формулою (5.9) розрахувати час напівперетворення  $\tau_{1/2}$ .

## Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки

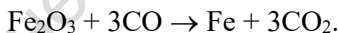
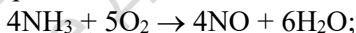
1. Що називається швидкістю хімічної реакції? Що таке середня й істинна швидкість реакції?

2. Як можна графічно визначити швидкість хімічної реакції?

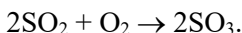
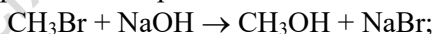
3. Зобразити кінетичні криві для реагенту і продукту.

4. Від яких факторів залежить швидкість хімічної реакції?

Закон діючих мас. Напишіть математичний вираз закону діючих мас для швидкості реакцій



5. Що таке молекулярність і порядок реакції? Вкажіть молекулярність і порядок таких реакцій



6. Який фізичний зміст має молекулярність?

7. Чи є фізичний зміст у порядку реакції?

8. Які значення можуть мати порядок реакції й молекулярність?

9. Чи можуть збігатися значення порядку та молекулярності для хімічної реакції? Відповідь обґрунтувати.

10. У чому причина незбігання значень порядку реакції та її молекулярності у випадку гідролізу сахарози.

11. Чому некоректно порівнювати значення швидкостей реакції? Значення яких величин для цього використовують?

12. Що таке час напівперетворення?

13. Поясніть вплив температури на швидкість хімічних реакцій і проаналізуйте правило Вант-Гоффа й рівняння Арреніуса.

14. Як можна визначити енергію активації ( $E$ ) і передекспоненційний множник  $k_0$ ?

15. Як впливає температура на швидкість біологічних процесів?

Видавничо-поліграфічний центр  
"Київський університет".  
Версія не для друку

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 6

### Вивчення адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі

**Мета роботи.** *Вивчити процес адсорбції оцтової кислоти ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) із водних розчинів на активованому вугіллі й обчислити питому поверхню адсорбенту.*

#### Теоретична частина

Тверді тіла з досить великою поверхнею, що перебувають у контакті з газоподібною або рідкою фазами, здатні поглинати газоподібні речовини з газової фази або ті речовини, що розчинені в рідині. Таке поглинання не завжди має однаковий характер, зокрема речовина, що поглинається, може дифундувати всередину твердого тіла, начебто розчиняючись у його об'ємі. Явище поглинання об'ємом однієї речовини інших речовин називається *сорбцією*. До того ж, поглинання речовини може відбуватися виключно на поверхні твердого тіла. Сорбція, яка відбувається лише на поверхні тіла, на відміну від поглинання в об'ємі, називається *адсорбцією*.

**Адсорбція** – це процес концентрування молекул речовини на поверхні твердого тіла. *Адсорбцією* також називають збільшення концентрації речовини на межі поділу фаз. Та речовина, на поверхні якої відбувається адсорбція, називається *адсорбентом*, а речовина, яка адсорбується – *адсорбатом*.

Адсорбція виникає на поверхні розділу таких фаз: тверде тіло – газ, тверде тіло – розчин, розчин – газ.

Серед процесів адсорбції можна розрізнити два основних типи: фізичну адсорбцію та хімічну адсорбцію (хемосорбцію). Фізична адсорбція перебігає самочинно й виникає за рахунок сил міжмолекулярної ван дер Ваальсової взаємодії. Це динамічний процес – разом з адсорбцією відбувається зворотний процес –

десорбція. Адсорбція – це рівноважний процес і для кожної температури існує свій стан рівноваги. Зі збільшенням концентрації адсорбату фізична адсорбція збільшується, а зі збільшенням температури – зменшується.

Фізична адсорбція подібна до процесу конденсації пари з утворенням рідини або процесу зрідження газу.

Хімічна адсорбція (хемосорбція) здійснюється шляхом хімічної взаємодії адсорбенту й адсорбату. Хемосорбція є практично незворотною. Тепловий ефект хімічної адсорбції значно більший, ніж фізичної адсорбції, і приблизно дорівнює енергії утворення хімічних сполук.

Натепер не існує загальної теорії, яка б досить ґрунтовно описувала всі види адсорбції на різних адсорбентах і на різних поверхнях розділу фаз.

Кількісна закономірність адсорбції з розчинів твердим адсорбентом часто досліджується за допомогою емпіричного рівняння Фрейндліха, яке має такий вигляд:

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^{1/n}, \quad (6.1)$$

де  $x$  – кількість моль речовини, що адсорбувалась (кількість моль адсорбату);  $m$  – кількість адсорбенту, г;  $c$  – рівноважна концентрація розчиненої речовини;  $k$  і  $1/n$  – емпіричні константи (сталі величини, які знаходять експериментальним шляхом).

Із урахуванням величини адсорбції, тобто відношення кількості моль речовини, що адсорбувалась, до маси адсорбенту, на якому відбувається процес адсорбції, рівняння Фрейндліха можна записати так:

$$a = k \cdot c^{1/n}. \quad (6.2)$$

Використовуючи рівняння Фрейндліха в логарифмічній формі (6.3) можна знайти емпіричні константи цього рівняння ( $k$  і  $1/n$ ):

$$\ln a = \ln k + 1/n \ln c. \quad (6.3)$$

Для цього на основі експериментальних даних будують залежність  $\ln a = f(\ln c)$ , яка має бути прямою. За тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис знаходять константу  $1/n$ , яка залежить від температури і природи адсорбату, а її значення містяться в межах від 0,1 до 1. За відрізком, який відтинає отримана пряма на осі ординат, можна знайти  $\ln k$ , а звідти і константу  $k$ , яка залежить

від природи адсорбату й адсорбенту. Як бачимо з рівняння Фрейндліха, константа  $k$  за фізичним змістом є величиною адсорбції за одиничної рівноважної концентрації. Тому рівняння Фрейндліха зручно використовувати для порівняння різних ізотерм адсорбції, але розраховувати питому поверхню адсорбента за отриманими експериментальними даними і знайденими константами рівняння Фрейндліха не можна.

Натомість таку можливість дає рівняння ізотерми Ленгмюра, яке було одержане на основі теорії мономолекулярної адсорбції, розробленої Ленгмюром у 1916 р.

В основі цієї теорії лежать такі припущення:

1. Адсорбція молекул адсорбату відбувається на активних центрах, які завжди існують на поверхні адсорбенту. Такими центрами можуть бути дефекти й нерівності, виступи на будь-якій поверхні. Молекули адсорбату зв'язані з адсорбентом фізичними силами й не можуть рухатися його поверхнею.

2. Активні центри характеризуються великою ненасиченістю силового поля, завдяки чому молекули рідини або газу, що потрапляють на цю поверхню, затримуються нею.

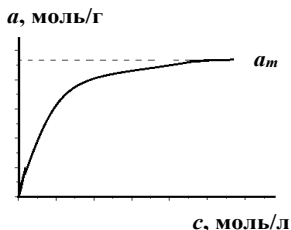
3. Кожен активний центр може взаємодіяти лише з однією молекулою адсорбату. Унаслідок цього на поверхні останнього може утворитися лише один (мономолекулярний) шар.

4. Адсорбовані молекули утримуються активними центрами лише протягом певного проміжку часу, після чого вони десорбуються. Отже, адсорбція – процес динамічний. В умовах рівноваги швидкість адсорбції дорівнює швидкості десорбції.

5. Сили взаємодії між адсорбованими молекулами не враховуються.

Теорія Ленгмюра значною мірою ідеалізує і спрощує дійсну картину адсорбції. Насправді поверхня більшості адсорбентів неоднорідна, між адсорбованими частинками відбувається взаємодія, і адсорбція часто не обмежується утворенням мономолекулярного шару. Проте разом із тим рівняння Ленгмюра досить добре описує переважну більшість експериментальних ізотерм мономолекулярної адсорбції.

Залежність величини адсорбції від концентрації адсорбату в розчині за відповідної температури (ізотерма мономолекулярної адсорбції) наведена на рис. 6.1.



**Рис. 6.1.** Ізотерма мономолекулярної адсорбції Ленгмюра

Залежність молекулярної рівноважної адсорбції з розчину на твердому тілі від концентрації адсорбату характеризується ізотермою мономолекулярної адсорбції і для достатньо розведених розчинів описується рівнянням Ленгмюра:

$$a = a_m \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (6.4)$$

де  $a$  – кількість моль речовини, що адсорбувалась;  $a_m$  – ємність моношару;  $c$  – рівноважна концентрація розчиненої речовини;  $K$  – константа адсорбційної рівноваги.

Рівняння (6.4) можна привести до лінійної форми

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{c}{a_m}. \quad (6.5)$$

За графіком в координатах лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра  $c/a = f(c)$  (6.5) можна знайти параметри рівняння Ленгмюра  $a_m$  і  $K$  (де  $1/a_m$  дорівнює тангенсу нахилу прямої до осі абсцис, а на осі ординат пряма відсікає відрізок  $1/a_m K$ ).

Величину адсорбції на межі поділу тверде тіло – розчин (активоване вугілля – розчин оцтової кислоти) визначають за зміною концентрації оцтової кислоти в розчині до та після проведення процесу адсорбції. Вихідні та рівноважні концентрації  $\text{CH}_3\text{COOH}$  у розчинах визначали титруванням оцтової кислоти лугом у присутності фенолфталеїну.

**Реактиви й обладнання:** 0,5 М розчин оцтової кислоти, попередньо прожарене за 250–300 °С активоване вугілля, 0,1н NaOH, розчин фенолфталеїну, 20 конічних колб, 5 лійок із паперовим фільтром, бюретки.

## Хід роботи для визначення адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі

1. Використовуючи розчин оцтової кислоти з концентрацією 0,5 моль/л методом послідовного розведення у 2, 4, 8, 16 разів готують по 100 мл розчинів  $\text{CH}_3\text{COOH}$  різних концентрацій (0,25 моль/л, 0,125 моль/л, 0,0625 моль/л і 0,03125 моль/л). Активоване вугілля попередньо прожарюють за 250–300 °С протягом 2–3 год для того, щоб десорбувалися всі речовини із його поверхні. Зважують по 1 г активованого вугілля. У п'ять колбочок наливають по 50 мл приготованих розчинів оцтової кислоти різної концентрації (0,5, 0,25, 0,125, 0,0625, 0,03125 моль/л), додають у кожну з них по 1 г активованого вугілля й закривають. Потім вміст у колбах перемішують протягом 50–60 хв за допомогою спеціального апарату для безперервного струшування з метою встановлення адсорбційної рівноваги.

2. За той час поки відбувається адсорбція, визначають точну початкову концентрацію вихідних розчинів оцтової кислоти ( $c_0$ ), що були приготовлені для вивчення процесу адсорбції. Для цього проводять титрування розчинів оцтової кислоти розчином  $\text{NaOH}$  відомої концентрації у присутності фенолфталеїну до появи в розчині стійкого слабко-рожевого забарвлення. Таке титрування повторюють тричі для кожного з розчинів оцтової кислоти, що використовувався під час вивчення адсорбції.

3. Оскільки відомо, що

$$c_{\text{кислоти}} \cdot V_{\text{кислоти}} = c_{\text{лугу}} \cdot V_{\text{лугу}},$$

де  $c_{\text{кислоти}}$  і  $c_{\text{лугу}}$  – відповідно концентрації кислоти і лугу, який пішов на титрування розчину кислоти,  $V_{\text{кислоти}}$  – об'єм розчину кислоти, що взятий для титрування,  $V_{\text{лугу}}$  – об'єм лугу, що пішов на титрування взятого об'єму кислоти, то початкові концентрації оцтової кислоти  $c_0$  "до адсорбції" у приготованих розчинах можна визначити за формулою (6.6):

$$c_0 = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (6.6)$$

де  $c_{\text{NaOH}}$  і  $V_{\text{NaOH}}$  – відповідно концентрація й об'єм розчину  $\text{NaOH}$ , який витратили на титрування розчину оцтової кислоти,  $V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  – об'єм розчину оцтової кислоти, узятий для титрування.

4. Розрахувати середнє арифметичне визначених об'ємів луѓу, що пішли на титрування, для кожного з вихідних розчинів оцтової кислоти та на їхній основі обчислити початкову концентрацію оцтової кислоти для кожного розчину.

5. Після закінчення процесу адсорбції і встановлення адсорбційної рівноваги відфільтровують розчини оцтової кислоти від вугілля. Водночас перші порції фільтрату (5 ... 10 мл) потрібно відкинути, оскільки волокна фільтрувального паперу також адсорбують молекули оцтової кислоти.

6. В отриманому фільтраті концентрацію  $\text{CH}_3\text{COOH}$  визначають титруванням розчинів оцтової кислоти розчином  $\text{NaOH}$  відомої концентрації у присутності фенолфталеїну. Титрування повторюють тричі та визначають рівноважну концентрацію оцтової кислоти  $c$  "після адсорбції" за формулою (6.6), використовуючи середнє арифметичне значення об'єму, що пішов на титрування, аналогічно до п. 3 і 4.

7. Результати титрування ( $c_0$  та  $c$ ) записують до табл. 6.1.

8. Кількість молів оцтової кислоти ( $a$ ), що адсорбувалася на 1 г вугілля, визначають за різницею концентрацій кислоти до й після адсорбції відповідно до формули:

$$a = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{1000 \cdot g} \text{ моль/г}, \quad (6.7)$$

де  $c_0$  – початкова концентрація оцтової кислоти, моль/л;  $c$  – рівноважна концентрація оцтової кислоти, моль/л;  $V$  – об'єм розчину, із якого відбувається адсорбція;  $g$  – наважка вугілля, г.

9. За розрахованими значеннями величин адсорбції та рівноважних концентрацій оцтової кислоти будують експериментальну ізотерму адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі в координатах  $a = f(c)$ .

10. Треба розрахувати  $\lg a$  та  $\lg c$  і записати їх у табл. 6.1.

11. За одержаними даними ( $\lg a$  та  $\lg c$ ) побудувати ізотерму адсорбції Фрейндліха в лінеаризованій формі, відклавши по осі абсцис логарифм рівноважної концентрації оцтової кислоти після адсорбції ( $\lg c$ ), а по осі ординат – відповідні їм значення  $\lg a$  (аналогічно до рис. 6.2). За отриманою прямолінійною залежністю графічно визначають константи  $K$  і  $1/n$  у рівнянні Фрейндліха.

**12.** Кількість молів оцтової кислоти ( $a$ ), що адсорбувалася на 1 г вугілля, визначають за різницею концентрацій кислоти до й після адсорбції відповідно до формули:

$$a = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{1000 \cdot g} \text{ моль/г}, \quad (6.7)$$

де  $c_0$  – початкова концентрація оцтової кислоти, моль/л;  $c$  – рівноважна концентрації оцтової кислоти, моль/л;  $V$  – об'єм розчину, із якого відбувається адсорбція;  $g$  – наважка вугілля, г.

**13.** За розрахованими значеннями величин адсорбції та рівноважних концентрацій оцтової кислоти будують експериментальну ізотерму адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі в координатах  $a = f(c)$ .

**14.** Треба розрахувати  $\ln a$  та  $\ln c$  і записати їх у табл. 6.1.

**15.** За одержаними даними ( $\ln a$  та  $\ln c$ ) побудувати ізотерму адсорбції Фрейндліха в лінеаризованій формі, відклавши по осі абсцис логарифм рівноважної концентрації оцтової кислоти після адсорбції ( $\ln c$ ), а по осі ординат – відповідні їм значення  $\ln a$  (аналогічно до рис. 6.2). За отриманою прямолінійною залежністю графічно визначають константи  $K$  і  $1/n$  у рівнянні Фрейндліха.

**16.** Оскільки рівноважні концентрації  $c$  оцтової кислоти були менші за одиницю, то всі значення рівноважних концентрацій  $c$  будуть від'ємні. Тому під час побудови графіка  $\ln a = f(\ln c)$  усі значення  $\ln c$  розміщуватимуться ліворуч від початку координат. Відклавши проти них значення  $\ln a$  і провівши пряму лінію через одержані точки, продовжимо її до перетину з ординатою. Значення, що вона відтинає на ординаті, дорівнює  $\ln k$ , оскільки за рівняння  $v$  (6.3), а  $\ln c = 0$ , тому увесь вираз  $1/n \cdot \ln c = 0$ . За знайденим значенням  $\ln k$  знаходять величину  $K$ . Константа  $1/n$  дорівнює тангенсу кута нахилу  $\alpha$  прямої до осі абсцис.

**17.** Її можна також знайти за відношенням абсолютних величин відрізків  $CD$  і  $AD$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{CD}{AD} = \frac{1}{n}.$$

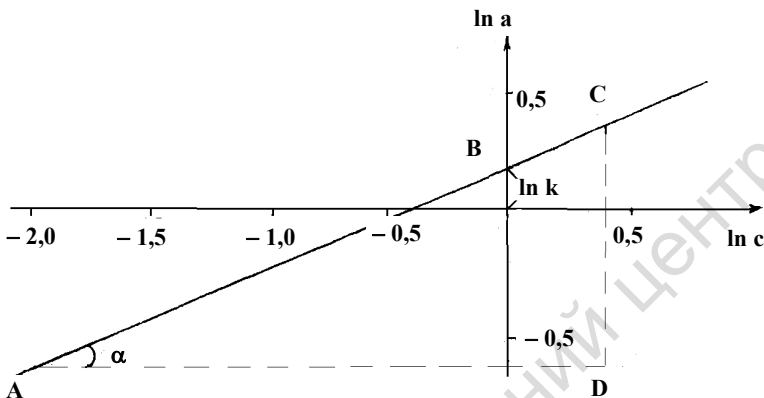
Одержані значення  $K$  і  $1/n$  підставляють у рівняння Фрейндліха.

Таблиця 6.1

## Адсорбція оцтової кислоти на активованому вугіллі

Наважка вугілля, г	Додано до вугілля CH <sub>3</sub> COOH	Концентрація оцтової кислоти						$a = (C_0 - C)V/1000$ моль/г	lg a	lg c
		До адсорбції			Після адсорбції					
		Взято на титрування	Пішло на титрування	Концентрація CH <sub>3</sub> COOH	Взято на титрування	Пішло на титрування	Концентрація CH <sub>3</sub> COOH			
1,0	50 мл 0,5 М	10,0	V <sub>1</sub> V <sub>2</sub> V <sub>3</sub> V <sub>сер</sub>		10,0	V <sub>1</sub> V <sub>2</sub> V <sub>3</sub> V <sub>сер</sub>				
1,0	50 мл 0,25М	10,0	V <sub>1</sub> V <sub>2</sub> V <sub>3</sub> V <sub>сер</sub>		10,0	V <sub>1</sub> V <sub>2</sub> V <sub>3</sub> V <sub>сер</sub>				
1,0	50 мл 0,125М	10,0	V <sub>1</sub> V <sub>2</sub> V <sub>3</sub> V <sub>сер</sub>		10,0	V <sub>1</sub> V <sub>2</sub> V <sub>3</sub> V <sub>сер</sub>				
1,0	50 мл 0,0625М	10,0	V <sub>1</sub> V <sub>2</sub> V <sub>3</sub> V <sub>сер</sub>		10,0	V <sub>1</sub> V <sub>2</sub> V <sub>3</sub> V <sub>сер</sub>				
1,0	50 мл 0,03125М	10,0	V <sub>1</sub> V <sub>2</sub> V <sub>3</sub> V <sub>сер</sub>		10,0	V <sub>1</sub> V <sub>2</sub> V <sub>3</sub> V <sub>сер</sub>				

18. Для описання рівнянням Ленгмюра отриманих експериментальних даних з адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллем і для визначення питомої поверхні активованого вугілля необхідно розрахувати значення співвідношень  $c/a$ . Записати розраховані значення в табл. 6.2.



**Рис. 6.2.** Ізотерма адсорбції оцтової кислоти на вугіллі в логарифмічних координатах рівняння Фрейндліха

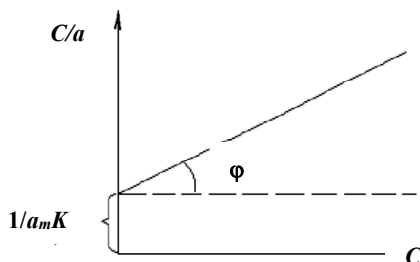
19. Побудувати графік у координатах лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра (6.5), а саме,  $c/a = f(c)$ .

20. За графіком  $c/a = f(c)$  знаходять тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис, який дорівнює  $1/a_m$  відповідно до рівняння (6.5) і, використовуючи значення тангенсу кута, розраховують ємність моношару ( $a_m$ ), що дорівнює  $a_m = 1/\text{tg } \alpha$  (див. рис. 6.3). За відрізком, що відтинається прямою на осі ординат, і знайденою величиною ємності моно шару, розрахувати константу адсорбційної рівноваги  $K$ . Записати розраховані величини  $a_m$  та  $K$  у табл. 6.2.

21. Питому поверхню твердого тіла розраховують за рівнянням

$$S_{\text{num}} = a_m \cdot N_A \cdot \varpi,$$

де  $a_m$  – ємність моношару, що визначена графічно (моль/г), і відповідає кількості молів адсорбату, що вкриває 1 г адсорбенту суцільним мономолекулярним шаром;  $N_A$  – число Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ );  $\varpi$  – посадкова площадка однієї молекули адсорбату в суцільному мономолекулярному шарі. Можна врахувати, що площа, яку займає одна молекула для більшості карбонових кислот дорівнює  $\varpi = 25 \cdot 10^{-20}$  м $^2$ . Варто зазначити, що якщо величина ємності моно шару визначається у ммоль/г, то необхідно використовувати число Авогадро у ммоль ( $6,02 \cdot 10^{26}$  ммоль $^{-1}$ ).



**Рис.6.3. Ізотерма мономолекулярної адсорбції в координатах лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра**

22. Посадкова площадка молекули адсорбату розраховується зі значення мольного об'єму

$$\varpi = V_m^{2/3} = \left( \frac{M}{\rho \cdot N_A} \right)^{2/3},$$

де  $M$  – молекулярна маса оцтової кислоти (60 г/моль);  $\rho$  – густина оцтової кислоти (1,0491 г/см<sup>3</sup>). Із урахуванням усіх величин, питому поверхню адсорбенту можна розрахувати за формулою:

$$S_{\text{пит}} = \frac{a_m \cdot N_A^{1/3} \cdot M^{2/3}}{\rho^{2/3}}$$

або після підстановки числових значень

$$S_{\text{пит}} = 1,25 \cdot 10^5 \cdot a_m, \text{ м}^2/\text{Г}.$$

23. Використовуючи визначене експериментально значення  $a_m$  (моль/Г), обраховують питому поверхню вугілля  $S_{\text{пит}}$  за величиною адсорбції на ньому оцтової кислоти з розчину.

**Таблиця 6.2**

**Адсорбція оцтової кислоти з водного розчину на активованому вугіллі**

№	$C$ , моль/л	$a$ , моль/Г	$C/a$ , Г/л	$a_m$	$K$
1					
2					
3					
4					

24. Порівняти отримані дані за лінеаризованими графічними залежностями ізотерми адсорбції і зробити висновок із використання рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для описання ізотерми адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям на основі обробки відповідних графічних залежностей за допомогою методу найменших квадратів.

## **Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки**

1. Що таке адсорбція?
2. Що таке сорбція і абсорбція?
3. Чим відрізняються процеси адсорбції та абсорбції?
4. За якими критеріями можна розрізнити фізичну адсорбцію та хемосорбцію?
5. Що таке адсорбент і адсорбат?
6. Якими рівняннями описується процес адсорбції газів і пари на твердих адсорбентах за постійної температури?
7. Викладіть основні положення теорії фізичної адсорбції, що розроблена Ленгмюром.
8. Запишіть рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра.
9. Покажіть як можна визначити сталі рівняння Ленгмюра.
10. Що таке ємність моношару? Дати визначення й показати графічно на ізотермі адсорбції Ленгмюра.
11. Що таке ступінь заповнення поверхні?
12. Як можна знайти питому поверхню адсорбента, якщо відома ємність його моношару?
13. Запишіть лінеаризовану форму рівняння Ленгмюра.
14. Як можна знайти сталі рівняння Ленгмюра графічним методом?
15. У яких координатах треба побудувати графік, щоб знайти сталі рівняння Фрейндліха?
16. Сформулюйте основні положення теорії Ленгмюра.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 7

### Одержання й очищення колоїдних систем

**Мета роботи.** *Одержати гідрозолі методами хімічної конденсації та заміни розчинника, очистити гідрозоль гідроксиду заліза методом електродіалізу. Визначити знак заряду часточок і написати формули міцел гідрозолів.*

#### Теоретична частина

Колоїдні системи відіграють важливу роль у хімії, матеріалознавстві, біології, ґрунтознавстві, медицині й техніці. Багато лікарських речовин у медицині й ветеринарії застосовують як колоїдні розчини. Цитоплазма клітин рослинних і тваринних організмів – це складний колоїд. Ґрунти і всі процеси, що відбуваються в них, геологічні породи і процеси їхнього формування здебільшого колоїдного походження.

На відміну від істинних розчинів, які є однофазними (*гомогенними*) системами, колоїдні розчини складаються з двох або більшої кількості фаз (системи *гетерогенні*). Одна з них завжди переважає за своєю масою (чи об'ємом) і називається **дисперсійним середовищем**. Інша фаза (або кілька фаз), яка має диспергований (подрібнений) вигляд і перебуває в завислому стані в дисперсійному середовищі, називається **дисперсною фазою**.

Дисперсні системи розрізняються за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища. Наприклад, якщо тверде тіло подрібнене в рідині, то умовно таку систему позначають Т–Р; якщо рідина подрібнена в газі, то систему позначають Р–Г. Можливі такі комбінації гетерогенних дисперсних систем: Т–Р – суспензії, колоїдні розчини; Р–Р – емульсії; Г–Р – піни; Т–Т – затверділі суспензії, або колоїдні розчини; Р–Т – включення рідин

у твердих тілах; Г–Т – затверділі піни; Т–Г – дим, пил; Р–Г – туман. До того ж, дисперсні системи класифікують за розміром частинок дисперсної фази (табл. 7.1).

Таблиця 7.1

Класифікація дисперсних систем

Системи	Діаметр частинок, м
Грубодисперсні системи	$10^{-7} \dots 10^{-4}$
Колоїдні системи	$10^{-9} \dots 10^{-7}$
Істинні (іонно-молекулярні) розчини	$<10^{-9}$

Грубодисперсні системи мають дисперсну фазу, розмір частинок якої більший за  $10^{-7}$  м. До цих систем належать суспензії й емульсії. Вони кінетично нестійкі. У цих системах частинки, маючи відносно великі розміри, не залишаються довго в завислому стані в рідкому середовищі, а осідають або піднімаються на поверхню. Зменшення розміру частинок до розміру молекул та іонів ( $<10^{-9}$  м) супроводжується різкою зміною властивостей системи. У таких системах частинки дисперсної фази перебувають в однаковому стані з частинками дисперсійного середовища. Ці системи називаються *істинними*, або *іонно-молекулярними*. В істинних розчинах між їхніми компонентами немає поверхні поділу. Такі системи належать до гомогенних (однофазних).

Системи, у яких розмір частинок дисперсної фази лежить у межах від  $10^{-7}$  до  $10^{-9}$  м (0,1...0,001 мкм), називають *колоїдними*. Рідкі колоїдні системи називають також *золями*. У цих системах дисперсні частинки перебувають у безперервному хаотичному русі. Через малу величину колоїдних частинок гетерогенність колоїдної системи можна виявити лише за допомогою ультрамікроскопа або електронного мікроскопа. Завдяки гетерогенності колоїдний розчин розсіює світло. Якщо спостерігати колоїдні речовини у пройденому світлі, то вони здаються зовсім прозорими. Проте під час освітлення збоку утворюється яскравий світлий конус, який називається конусом Тиндаля, а явище – ефектом Тиндаля. Таким чином різні властивості грубодисперсних, колоїдних систем і істинних розчинів зумовлені ступенем дисперсності їхніх частинок.

Виходячи з того, що колоїдні системи за ступенем дисперсності частинок займають проміжне місце між істинними розчинами, з одного боку, і грубодисперсними системами, з іншого, розрізняють дві основні групи методів переведення речовин у колоїдний стан: методи диспергування та конденсаційні методи.

До **дисперсійних методів** вдаються тоді, коли розмір частинок речовини, із якої потрібно утворити частинки дисперсної колоїдної фази, більший від  $10^{-7}$  м, до **конденсаційних** – коли речовина, із якої треба утворити колоїдні частинки, подрібнена на іони або молекули, тобто є істинним розчином.

Одночасно з доведенням частинок дисперсної фази до зазначених розмірів стежать також за їхнім зв'язком із середовищем. У системі необхідно мати ще третій компонент, який, адсорбуючись на поверхні частинок, утворював би захисний шар і протидіяв би цим злипанню частинок. Такі речовини називаються **стабілізаторами**.

Отже, щоб одержати колоїдний розчин, необхідно дотримуватися таких умов:

1. Частинки дисперсної фази мають бути малорозчинними у середовищі.

2. У дисперсійному середовищі необхідна присутність стабілізатора, який захищає частки від злипання. Ним може бути один із реагентів, узятих у надлишку під час проведення процесу одержання колоїдного розчину, а також молекули й іони неорганічних речовин, поверхнево-активних речовин, високомолекулярних сполук тощо. За наявності стабілізатора на поверхні твердих частинок утворюється **подвійний електричний шар** (ПЕШ) (рис. 7.1).

Дисперсійні методи поділяються на **фізичні та хімічні**. Механічне подрібнення твердої фази до частинок, які мають колоїдний розмір, проводять за допомогою спеціальних млинів, ультразвуку тощо. Одержаний порошок змішують із рідиною, яка містить стабілізатор.

Фізико-хімічний метод подрібнення осаду називають **пептизацією**. Розрізняють **адсорбційну** й **дисолюційну** пептизацію. У першому випадку в систему, яка містить маточний розчин і осад, додають електроліт-пептизатор. Останній повинен мати іон, однойменний з одним із іонів осаду. Однойменні іони добре адсорбуються, оскільки вони добудовують кристалічну решітку

твердого тіла, утворюючи шар потенціал-визначальних іонів. Надалі утворюється подвійний електричний шар, грубодисперсні частки, що містяться в осаді подрібнюються й над осадом виникає шар прозорого колоїдного розчину.

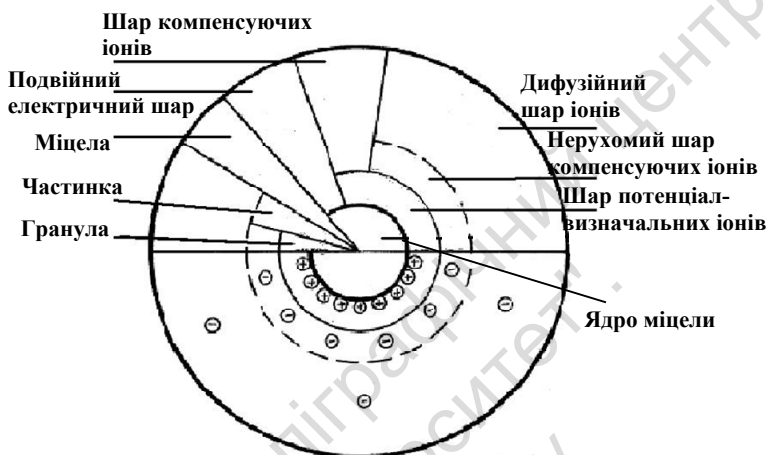


Рис. 7.1. Схема будови колоїдної міцели

Суть дисольюційної пептизації полягає в тому, що електроліт, який додають до осаду, не містить іона, однойменного із кристалами осаду, але він хімічно взаємодіє з осадом, утворюючи пептизатор.

Пептизація може виникати під час промивання осаду водою. Вона спостерігається в тому випадку, коли на поверхні частинок осаду є подвійний електричний шар, але він дуже стиснений через велику концентрацію електроліту. Під час промивання такого осаду водою концентрація електроліту зменшується, а розмір подвійного електричного шару збільшується, що приводить до утворення колоїдного розчину.

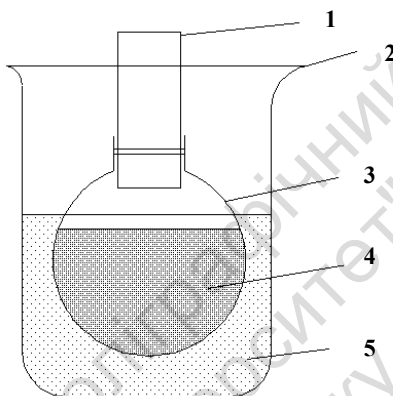
Є фізичні й хімічні методи конденсації молекул, атомів або іонів у гомогенному середовищі. Прикладом фізичної конденсації є утворення туману з пари води. В основі методу хімічної конденсації лежить процес виділення твердої фази з розчинів. На відміну від фізичних методів у цьому разі утворюється дисперсна фаза внаслідок хімічної реакції між двома істинними розчинами.



Очистка колоїдних систем від грубодисперсних часток проводиться за допомогою фільтрування, а від домішкових іонів – діалізом або електродіалізом.

Діаліз означає розподіл, оскільки під час нього можна виділити із золь частинки, що менші від міцел (тобто, молекули й іони). Ґрунтується метод діалізу на явищі дифузії.

Діаліз проводять у діалізаторах (рис. 7.3).



**Рис. 7.3. Діалізатор:**

- 1 – трубка; 2 – стакан; 3 – напівпроникна мембрана;  
4 – золь, 5 – дистильована вода

Діалізатор складається із зовнішньої посудини, куди наливають дистильовану воду. У це середовище підвішують посудину, яка має вигляд циліндра. На нижній отвір посудини щільно прикріплюють відповідну мембрану, яка має пропускати частинки, менші від колоїдних (тобто, молекули й іони розчинених речовин).

Через те, що розмір колоїдних частинок міститься в межах  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  м, пори мембрани мусять бути трохи меншими від  $10^{-9}$  м. Фільтрувальний папір для діалізу не підходить, оскільки розмір пор фільтрів значно більший від розміру міцели. Більш придатними для цього є мембрани з пергаментного паперу або кальки.

Для очищення золь циліндричну посудину з мембраною 3 (рис. 7.3) підвішують на штативі, наливають у неї золь та опускають її в дистильовану воду зовнішньої посудини. Час від часу змінюючи дистильовану воду в посудині, проводять діаліз доки вже

не можна буде виявити молекул чи іонів, від яких очищують золь. Наприклад, якщо золь очищують від іонів хлору, то роблять якісну пробу на кількох мілілітрах рідини, узятих піпеткою та перенесених у пробірку з розчином азотнокислого срібла.

## 7.1. Одержання золю діоксиду марганцю

### Хід роботи

Золь діоксиду марганцю одержують методом хімічної конденсації, використовуючи реакцію відновлення. У конічну колбу з 50 мл дистильованої води доливають 5 мл 1,5 %-го розчину марганцевокислого калію. Потім у колбу поступово по краплинам (1,5–2 мл) додають 1 %-го розчину тіосульфату натрію. Унаслідок перебігу окисно-відновної реакції одержують вишнево-червоний золь  $MnO_2$ .



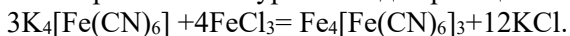
Визначають знак заряду часточок отриманого діоксиду марганцю. Записують формулу міцели одержаного золю.

## 7.2. Одержання золю берлінської лазури

### Хід роботи

Золь берлінської лазури одержують *методом хімічної конденсації*, використовуючи реакцію обміну.

**7.2.1.** У конічну колбу зі 100 мл дистильованої води доливають 0,5 мл 20 %-го розчину гексаціаноферрату (II) калію  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Потім під час перемішування в колбу додають 1 краплю насиченого розчину хлориду заліза  $FeCl_3$ . Одержують прозорий золь берлінської лазури внаслідок реакції



**7.2.2.** Золь берлінської лазури можна також одержати *пентизацією* осаду. Для цього беруть 1,5 мл 20 %-го розчину

гексаціаноферрату (II) калію  $K_4[Fe(CN)_6]$  і розводять його дистильованою водою до 100 мл. Потім до цього розчину додають 0,5 мл насиченого розчину хлориду заліза (III)  $FeCl_3$ . Випадає осад, який переносять на фільтр. Утворений осад промивають водою й заливають на фільтрі 0,05 М розчином шавлевої кислоти. Осад швидко пептизується шавлевою кислотою, через фільтр проходить золь берлінської лазурі. Визначають знак заряду його часточок. Записують формулу міцели одержаного золю.

### 7.3. Одержання золю гексаціаноферрату (II) міді

#### Хід роботи

У конічну колбу зі 100 мл дистильованої води приливають 0,5 мл 20 %-го розчину гексаціаноферрату (II) калію  $K_4[Fe(CN)_6]$ . За постійного перемішування в колбу додають 3–4 краплі розчину сульфату міді  $CuSO_4$ . Після проходження реакції одержують золь гексаціаноферрату (II) міді червоно-бурого кольору

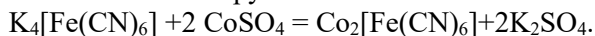


Визначають знак заряду часточок отриманого золю. Записують формулу міцели одержаного золю.

### 7.4. Одержання золю гексаціаноферрату (II) кобальту

#### Хід роботи

У конічну колбу зі 100 мл дистильованої води приливають 2 мл 20 %-го розчину гексаціаноферрату (II) калію  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Потім повільно під час перемішування в колбу додають 6–7 мл 0,1 % розчину сульфату кобальта  $CoSO_4$ . Унаслідок реакції одержують золь зеленого кольору



Визначають знак заряду часточок отриманого золю. Записують формулу міцели одержаного золю.

## 7.5. Одержання золів каніфолі та сірки у воді

### Хід роботи

Золі каніфолі та сірки у воді одержують *методом заміни розчинника*.

**7.5.1.** У конічну колбу наливають 50 мл чистої дистильованої води. Потім до 50 мл води за безперервного перемішування по краплинам додають 5 мл 25 %-го розчину каніфолі в етиловому спирті. Унаслідок чого утворюється "білий" золь каніфолі. Визначають знак заряду його часточок.

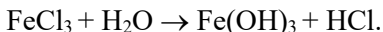
**7.5.2.** У конічну колбу, що містить 25 мл дистильованої води, по краплинам додають декілька мілілітрів насиченого розчину сірки в етиловому спирті. Суміш ретельно перемішують. Утворюється білий гідрозоль сірки. Визначають знак заряду його часточок. Записують формулу міцели одержаного золю.

## 7.6. Одержання та очищення золю гідроксиду заліза

### Хід роботи

Золь гідроксиду заліза одержують методом хімічної конденсації Креке, використовуючи реакцію гідролізу. Для цього 250 мл дистильованої води нагрівають у конічній колбі ємністю 0,5 л до кипіння. Потім за постійного перемішування до дистильованої води поступово по декілька мілілітрів (2–3 мл) додають 50 мл 2 %-го розчину  $\text{FeCl}_3$ .

Отриманий розчин кип'ятять декілька хвилин. Унаслідок перебігу реакції гідролізу утворюється червоно-коричневий золь гідроксиду заліза.



Золь охолоджують до кімнатної температури й очищають його методом електродіалізу.

## 7.7. Очищення колоїдного розчину методом електродіалізу

Для очищення колоїдних золей використовують електродіалізатор. Схема електродіалізатора наведена на рис. 7.4. Електродіалізатор для очищення золей складається із трьох камер: внутрішньої (В) і двох бічних (Б). Внутрішня камера електродіалізатора відокремлена від бічних камер напівпроникливими мембранами (М), які виготовлені зі спеціально обробленого целофану. До суцільних стінок бічних камер із внутрішнього боку прикріплені платинові електроди, які виведено на клеми, що розташовані на зовнішньому боці стінок електродіалізатора. Усі частини діалізатора з'єднані між собою спеціальними болтами.

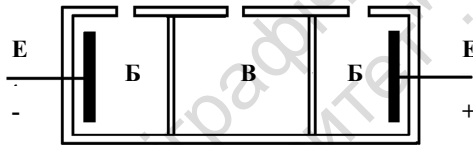


Рис. 7.4. Схема електродіалізатора

### Хід роботи

Для роботи золь гідроксиду заліза, який треба очистити, наливають у внутрішню камеру електродіалізатора. Чисту дистильовану воду наливають у бічні камери електродіалізатора. Електродіалізатор (ЕД) вмикають до ланцюга постійного струму (рис. 7.5). Електродіаліз зазвичай проводять із градієнтами потенціалу від  $10^3$  до  $2 \cdot 10^3$  В/м і густині струму не більше  $10^2$  А/м<sup>2</sup>, періодично змінюючи воду в бічних камерах.

Очищення золю гідроксиду заліза в електродіалізаторі проводять протягом трьох годин, змінюючи воду в бічних камерах щоразу, коли сила струму в системі досягатиме 70 мкА.

Перед початком діалізу й через кожні 20 хв діалізу із вимкненим джерелом струму із внутрішньої камери електродіалізатора відбирають 50 мл золю та вимірюють його електричний опір, після чого цю порцію золю повертають назад у діалізатор. Будують залежність електричного опору золю від часу проведення електродіалізу.

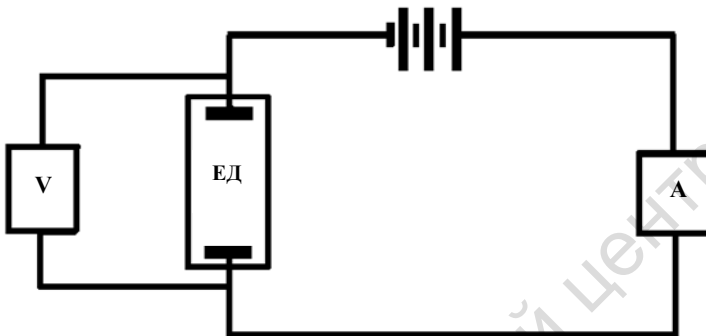


Рис. 7.5. Електрична схема установки для проведення електродіалізу

## 7.8. Визначення знаку заряду часточок золю

### Хід роботи

Знак заряду часточок очищеного гідрозоллю визначають у пристрої, який являє собою U-подібну трубку, в обидва коліна якої введені металеві електроди. Заливши в трубку золь, вмикають джерело постійного струму та проводять електрофорез протягом 5 хв із градієнтом потенціалу  $10^3 - 2 \cdot 10^3$  В/м. Часточки золю переміщуються до одного з електродів, знак заряду якого протилежний заряду часточок. Знак заряду часточок золю визначають із процесу просвітлення золю біля одного з електродів і накопичення часточок на другому електроді.

## 7.9. Опалесценція золей

### Хід роботи

Опалесценцію золей спостерігають на установці, схема якої зображена на рис. 7.6. Досліджуваний золь наливають у кювету із плоскопаралельними стінками та поміщають на предметний

столік 4. Світло від джерела 1, пройшовши через конденсор 2, щільну діафрагму 3, потрапляє в кювету із золам і розсіюється на часточках дисперсної фази, утворюючи конус Тиндаля.

Для порівняння проводять контрольні спостереження з чистим дисперсійним середовищем (дистильованою водою).

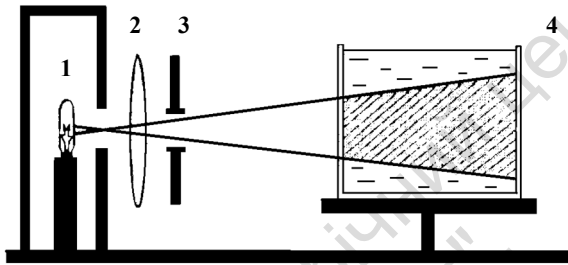


Рис. 7.6. Схема установки для спостереження опалесценції

## Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. Як класифікують дисперсні системи за агрегатним станом і за розміром частинок дисперсної фази?

2. Що таке дисперсна фаза та дисперсійне середовище?

3. Чим відрізняються колоїдні розчини (золі) від істинних розчинів і від суспензій?

4. За допомогою якого простого фізичного досліду можна відрізнити істинний розчин від колоїдного?

5. Часточки якого розміру містяться в колоїдних системах?

6. Що таке ступінь дисперсності та з якою характеристикою часточки він пов'язаний?

7. Як пов'язані ступінь дисперсності й питома поверхня систем, що містять часточки сферичної форми?

8. Навести класифікацію дисперсних систем за розміром частинок дисперсної фази або за ступенем дисперсності.

9. Якими двома головними факторами визначаються умови існування колоїдних систем?

10. Що таке стабілізатор колоїдних систем?
11. Яка роль відводиться стабілізаторам?
12. Назвіть основні підходи в диспергаційних методах одержання колоїдних систем.
13. У чому суть конденсаційних методів одержання колоїдних систем.
14. Як на поверхні дисперсних частинок утворюється подвійний електричний шар? Яка його будова?
15. Які іони, що містяться в розчині, адсорбуються на поверхні дисперсних частинок, утворюючи шар потенціал-визначальних іонів?
16. Які методи застосовують для одержання колоїдних систем?
17. За яким принципом підбирають стабілізатори колоїдних систем?
18. Що таке пептизація? Які розчини можна використати як пептизатори осаду  $\text{AgCl}$ ?
19. Наведіть приклади фізичних і хімічних методів конденсації.
20. Накресліть схему будови міцели золю  $\text{AgI}$ , одержаного методом пептизації осаду  $\text{AgI}$  розчином  $\text{KI}$ ?
21. Які типи хімічних реакцій можна використати для одержання колоїдних розчинів (золів) методом конденсації?
22. За яких умов можна одержати колоїдну систему методом конденсації?
23. Для чого використовується фільтрування колоїдних систем?
24. Що таке діаліз і електродіаліз?
25. Опишіть будову діалізатора. Які вимоги висуваються до мембран діалізаторів.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 8

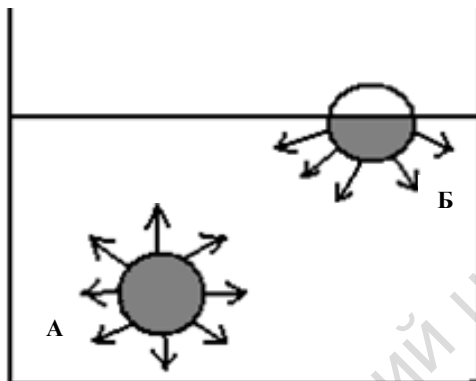
### Вимірювання поверхневого натягу та вивчення адсорбції поверхнево-активних речовин на межі поділу рідина – газ

**Мета роботи.** *Виміряти поверхневий натяг поверхнево-активної речовини методом максимального тиску бульбашки повітря, вивчити адсорбцію поверхнево-активної речовини на межі поділу розчин – повітря, розрахувати площу перерізу та довжину молекули поверхнево-активної речовини, розрахувати питому поверхню адсорбенту.*

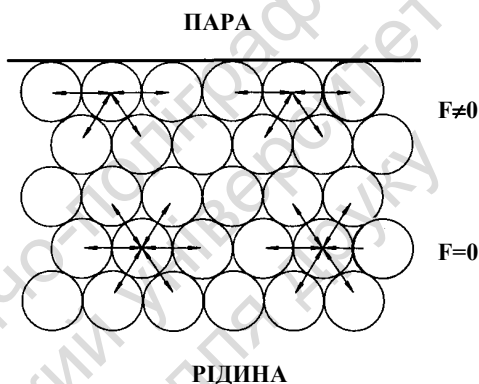
#### Теоретична частина

**Адсорбція на поверхні поділу розчин – газ.** Адсорбція розчинених речовин на поверхні розділу фаз рідина – газ (або рідина – пара) пов'язана зі зміною поверхневого натягу. Появу поверхневого натягу на поверхні рідини можна пояснити відмінністю у станах молекули, що міститься в об'ємі рідини, і молекули, що розміщені в поверхневому шарі. Нехай в об'ємі рідини міститься молекула А, а в поверхневому шарі (або біля поверхні поділу фаз) – молекула Б (рис. 8.1).

Сфери навколо цих молекул – це сфери міжмолекулярної взаємодії, тобто відстані, на які поширюються сили міжмолекулярного притягання сусідніх молекул. На молекулу А, що міститься всередині рідини рівномірно діють міжмолекулярні сили взаємного притягування з сусідніми молекулами рідини, що її оточують. Унаслідок того, що ці рівні сили діють за всіма напрямками симетрично, тому сили міжмолекулярної взаємодії компенсуються, і рівнодіюча цих сил дорівнює нулю ( $F = 0$ ) (рис. 8.2).



**Рис. 8.1.** Сфери міжмолекулярної взаємодії для об'ємної молекули (А) і молекули на поверхні поділу фаз рідина – газ (Б)



**Рис. 8.2.** Дія міжмолекулярних сил на поверхні поділу фаз рідина – пара та всередині рідини

В іншому положенні перебуває молекула *Б* на поверхні рідини, яка межує із фазою пари (рис. 8.1). Узагалі стан молекул, що перебувають у поверхневому шарі, скажімо біля поверхні поділу рідина – газ (або пара), істотно відрізняється від стану молекул у глибині рідини. Це легко пояснити, якщо врахувати, що густина пари значно менша за густину рідини, оскільки молекули віддалені одна від одної на більші відстані. Тому молекули, що перебувають у поверхневому шарі або на поверхні поділу рідина – пара, майже не зазнають дії міжмолекулярних сил із боку пари.

На них в основному діють сили притягання з боку молекул, що перебувають у рідині. Сили притягання, що діють на поверхневу молекулу з боку рідини набагато більші сил, що діють із боку газової фази, унаслідок чого виникає незкомпенсованість сил міжмолекулярної взаємодії у молекули Б, що містяться в поверхневому шарі або на межі поділу фаз. Рівнодіюча всіх цих сил спрямовуватиметься всередину рідини, тому поверхня рідини завжди прагне скоротитися. Наявність у поверхневому шарі молекул рідини з незкомпенсованими силами приводить до створення надлишкової поверхневої енергії, що також прагне зменшитися.

Отже, поверхневі молекули рідини, що утворюють поверхневий шар, перебувають у нерівноважному стані. Наявність на поверхні рідини нерівноважених молекул обумовлює появу в поверхневому шарі вільної поверхневої енергії. На поверхні рідини наче утворюється плівка з певним поверхневим натягом. Щоб збільшити площу поверхні рідини, необхідно подолати поверхневий натяг, тобто здійснити певну роботу. Робота, що необхідна для збільшення поверхні поділу  $S$  на  $1 \text{ м}^2$  є мірою поверхневої енергії й називається поверхневим натягом  $\sigma$  (сигма).

Можна розглядати поверхневий натяг і як силу, що діє на одиницю довжини лінії, що обмежує поверхню, і намагається її скоротити. Залежно від того, як визначається поверхневий натяг, одиницею визначення може бути "Дж/м<sup>2</sup>" або "н/м" (Дж/м<sup>2</sup> = Н·м/м<sup>2</sup> = Н/м).

Отже, поверхневий натяг – це результат незкомпенсованості міжмолекулярних сил у поверхневому шарі (8.1):

$$\sigma = \frac{E}{S}, \quad (8.1)$$

де  $E$  – поверхнева енергія.

Завдяки наявності поверхневого натягу речовина, що витікає з капілярного отвору, набуває форму шару. Форма шару має найменшу поверхню, а відповідно, і найменшу поверхневу енергію. Відрив краплі настає тоді, коли її маса перевищує силу поверхневого натягу. Поверхневим натягом обумовлено підняття рідини в капілярі, якщо вона змочує його стінки. Таке підняття пояснюється тим, що рідина, змочуючи стінки, збільшує поверхневий натяг. Зменшення поверхневого натягу, у цьому випадку,

досягається тим, що рідина піднімається в капілярі вслід за шаром, що змочується. Висота підняття рідини визначається масою стовпчика рідини, що врівноважує поверхневий натяг. Знаючи діаметр капіляра, висоту рідини, що піднімається в капілярі її густину, можна визначити величину поверхневого натягу.

Існує багато методів визначення поверхневого натягу, зокрема *сталагмометричний метод* і метод *найбільшого тиску газових бульбашок*. Найбільш поширеним методом визначення поверхневого натягу є метод максимального тиску бульбашки повітря.

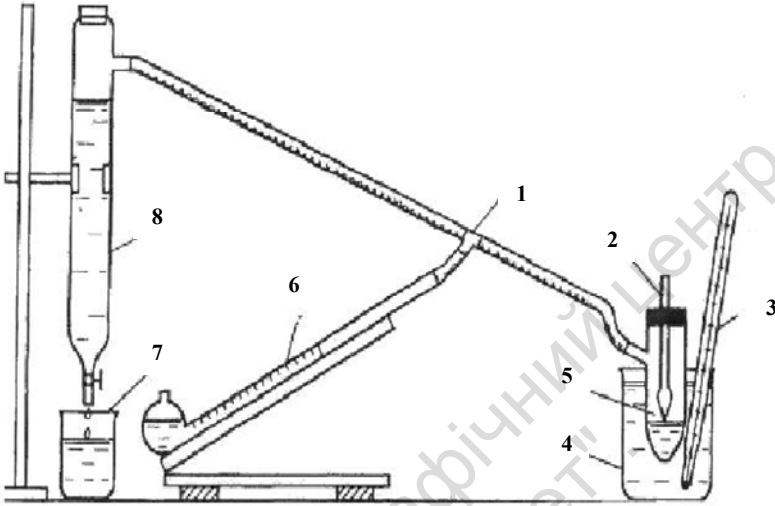
**Метод найбільшого тиску газових бульбашок.** Цей метод є універсальним. Особливо зручний він під час визначення поверхневого натягу рідини за різних температур. Принцип методу визначення поверхневого натягу методом максимального тиску бульбашки повітря базується на вимірюванні тиску, який необхідний для виходу та відриву бульбашки повітря (газу), що утворюється на кінчику капіляра з радіусом  $r$ , який занурений у досліджувану рідину. Цей тиск пропорційний поверхневому натягу. Чим більше поверхневий натяг досліджуваної рідини, тим більший тиск потрібний для утворення та відриву бульбашки. Визначення поверхневого натягу методом найбільшого тиску бульбашок проводять на приладі П. А. Ребіндера (рис. 8.3).

Основною частиною приладу Ребіндера є трубочка 2 з капілярним кінчиком, опущена у пробірку 5 із патрубком. Під час роботи приладу у пробірці над поверхнею рідини за допомогою аспіратора 8 створюється вакуум (аспіратор наповнюється водою, щільно закривається пробкою, вода витікає з нього у склянку 7). Над трубкою 2 атмосферний тиск, у пробірці 5 повітря поступово розріджується. Найбільша різниця тисків забезпечує відрив бульбашки, яка утворилася. Цей тиск пропорційний поверхневому натягу рідини згідно з рівнянням (8.2):

$$\sigma = k \cdot p, \quad (8.2)$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг;  $p$  – тиск;  $k$  – постійна приладу, що залежить від радіуса капіляра.

Вимірюють тиск за допомогою манометра 6, у якого один кінець стикається з атмосферою, а другий – через трійник 1 із вакуумною системою (тобто умови точно такі ж, як і у пробірці 5).



**Рис. 8.3. Прилад П. А. Ребіндера  
для визначення поверхневого натягу**

Для визначення константи приладу беруть рідину, із відомим поверхневим натягом (зазвичай використовують дистильовану воду). Тоді, константу приладу можна розрахувати за рівнянням (8.3):

$$k = \frac{\sigma_t}{p_0}, \quad (8.3)$$

де  $\sigma_t$  – поверхневий натяг води за температури дослід, Н/м:

$$\sigma_t = 72,75 + 0,15(20 - t) \cdot 10^{-3},$$

$p_0$  – тиск у момент відриву бульбашки на межі поділу дистильована вода - повітря.

Обчисливши константу приладу  $k$ , можна визначити поверхневий натяг різних рідин, вимірюючи для кожної з них тиск ( $p$ ).

Для поверхневого натягу води можна записати рівняння (8.4)

$$\sigma_0 = \frac{r}{2} P_0, \quad (8.4)$$

а, відповідно, для поверхневого натягу досліджуваного розчину справедливим є рівняння (8.5)

$$\sigma = \frac{r}{2} P. \quad (8.5)$$

Якщо розділити рівняння (8.4) на рівняння (8.5), то можна записати співвідношення

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{P_0}{P}. \quad (8.6)$$

Оскільки тиск  $P$  пропорційний висоті ( $h$ ) підйому рідини в нахиленому манометрі, то результуюче співвідношення записується так:

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{h_0}{h}. \quad (8.7)$$

Використовуючи рівняння (8.7) можна записати рівняння (8.8) для розрахунку поверхневого натягу

$$\sigma = \sigma_0 (h / h_0). \quad (8.8)$$

Метод визначення поверхневого натягу за найбільшого тиску може використовуватись під час визначення поверхневого натягу на межі двох рідин – спочатку наливається більш важка рідина, потім більш легка. У цьому випадку за максимального тиску відбувається відрив краплі рідини.

Розчинені речовини змінюють структуру поверхневого шару. Молекули одних розчинених речовин виштовхуються з поверхневого шару, а інші, навпаки, накопичуються в ньому. Накопичення розчиненої речовини в поверхневому шарі розчину порівняно із його концентрацією в об'ємі називається **адсорбцією**. Розчинені речовини змінюють поверхневий натяг рідини. Ті речовини, що знижують поверхневий натяг називаються **поверхнево-активними** (ПАР), а ті речовини, які збільшують поверхневий натяг – **поверхнево-неактивними** (інактивними). До поверхнево-неактивних речовин, які збільшують поверхневий натяг, належать переважно розчини неорганічних солей. Процеси, які відбуваються в цей час у розчині, пояснюються тим, що сили взаємодії іонів солей із молекулами розчинника більші, порівняно із силою взаємодії між самими молекулами розчинника. Коли такі іони під дією дифузних процесів потрапляють у поверхневий шар, то вони виштовхуються з нього в рідину, оскільки підвищення поверхневого натягу термодинамічно не вигідний

процес. Концентрація в поверхневому шарі іонів солей, при цьому, менша ніж в об'ємі розчину.

Інша картина спостерігається під час розчинення у воді органічних речовин, що мають неполярну гідрофобну вуглеводну частину та гідрофільну полярну групу  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NO}$  й ін. Такі молекули називають *дифільними*. Взаємодія таких молекул із молекулами води менша, ніж взаємодія молекул води між собою. Тому, ці молекули виштовхуватимуться з об'єму розчину в поверхневий шар, де їхня концентрація буде більшою ніж в об'ємі. Міжмолекулярна взаємодія в поверхневому шарі, при цьому, зменшуватиметься, і відповідно, зменшуватиметься поверхневий натяг. Таким процес термодинамічно вигідний, є екзотермічним і відбувається самовільно.

За своїми фізико-хімічними властивостями ПАР поділяються на молекулярні й іоногенні. Органічні речовини, які у водних розчинах не дисоціюють або ступінь дисоціації яких незначний належать до молекулярних ПАР. Якщо речовини у водному розчині дисоціюють на іони та в поверхневому шарі накопичуються катіони, то такі речовини називають *катіоноактивними*, якщо накопичуються аніони – *аніоноактивними*. До катіоноактивних ПАР належать органічні азотовмісні основи та їхні солі, до аніоноактивних ПАР – мила, сульфокислоти та їх солі й ін. Під час розчинення у воді ПАР гідрофільна частина їхніх молекул або іонів занурена у воду, тоді як вуглеводневий ланцюг виштовхується на поверхню, тим самим зменшуючи поверхневий натяг розчину (рис. 8.4).

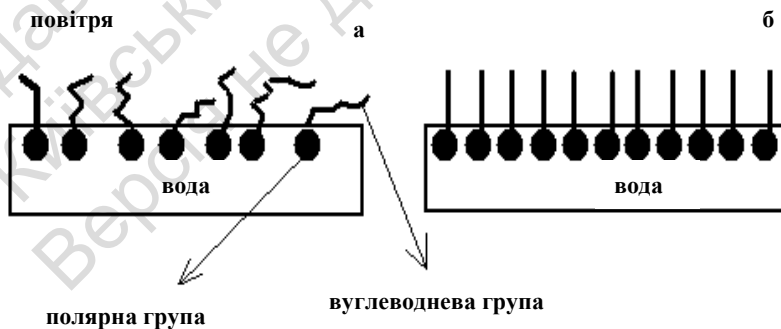


Рис. 8.4. Розміщення молекул ПАР на поверхні воді:  
а – у ненасиченому шарі, б – у насиченому шарі

Рівняння, яке визначає взаємозв'язок між кількістю адсорбованої на поверхні речовини (величиною адсорбції  $\Gamma$ ), поверхневим натягом  $\sigma$  і концентрацією поверхнево-активної речовини  $C$  було виведено Гіббсом:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \left( \frac{d\sigma}{dC} \right), \quad (8.9)$$

де  $\Gamma$  – концентрація розчиненої речовини на поверхні рідини;  $C$  – об'ємна концентрація розчиненої речовини;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – температура (К), за якої відбувається процес адсорбції;  $\sigma$  – поверхневий натяг,  $\frac{d\sigma}{dC}$  – градієнт (зміна) поверхневого натягу зі зміною концентрації розчиненої речовини.

Як бачимо з рівняння (8.9), коли поверхневий натяг розчину збільшується зі збільшенням концентрації розчиненої речовини ( $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ ), то величина адсорбції  $\Gamma < 0$ , отже, розчинена речовина виштовхується з поверхневого шару, вона є поверхнево-інеривною.

Якщо зі збільшенням концентрації розчиненої речовини зменшується поверхневий натяг розчину ( $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ ), то спостерігається додатна адсорбція, тобто ( $\Gamma > 0$ ), речовина накопичується на поверхні рідини і вона є поверхнево-активною (рис. 8.4, а). Зі збільшенням концентрації ПАР на поверхні рідини поступово утворюється мономолекулярний шар (рис. 8.4, б) і адсорбція в цьому випадку наближається до максимуму ( $\Gamma \rightarrow \Gamma_{\infty}$ ) (рис. 8.5).

Залежність поверхневого натягу від концентрації поверхнево-активної речовини за сталої температури (ізотерма поверхневого натягу) (рис. 8.6, крива 1) описується рівнянням Шишковського

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln \frac{C}{A} + 1, \quad (8.10)$$

де  $\sigma_0$  – поверхневий натяг чистої води, поверхневий натяг розчину поверхнево-активної речовини з концентрацією  $C$ , а  $B$  і  $1/A$  – константи,  $B$  – стала, яка не залежить від довжини вуглеводневого радикала ПАР і в умовах досліду дорівнює 0,2;  $1/A$  – константа, яка залежить від довжини вуглеводневого радикала поверхнево-активної речовини, і називається питомою капілярною сталою.

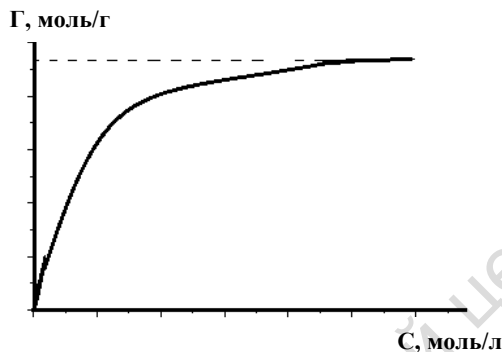


Рис. 8.5. Ізотерма адсорбції поверхнево-активної речовини

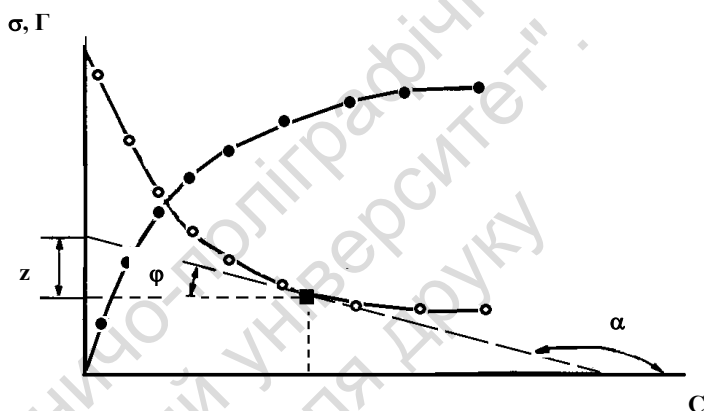


Рис. 8.6. Ізотерми поверхневого натягу розчинів поверхнево-активної речовини (ПАР) (1) та адсорбції ПАР (2) на межі поділу розчин – газ

Поверхнева активність  $G$  поверхнево-активної речовини, яку можна записати як

$$G = - \left( \frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}$$

залежить від довжини вуглеводневого ланцюга дифільної молекули, а саме зростає зі збільшенням його довжини. Така залежність за невеликих концентрацій поверхнево-активних речовин у межах одного гомологічного ряду описується правилом Траубе:

*поверхнева активність речовин у гомологічних рядах на межі поділу розчин – газ за кімнатної температури збільшується у 3 ... 3,5 рази (у середньому у 3,2 рази) за збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга на одну –CH<sub>2</sub>– групу.*

Величина поверхневого натягу залежить не лише від природи речовини, а також від температури. Зі збільшенням температури поверхневий натяг зменшується.

Використовуючи ізотерму поверхневого натягу (залежність  $\sigma = f(c)$  за сталої температури), за допомогою графічного методу можна розрахувати величину адсорбції на поверхні поділу рідина – газ. Водночас у різних точках ізотерми поверхневого натягу (кривої  $\sigma = f(c)$ ) проводять дотичні та продовжують їх до перетину з віссю ординат. Через точки, до яких побудовані дотичні, проводять прямі, які є паралельними вісі абсцис, до перетину з віссю ординат. З отриманих графічних залежностей поверхневого натягу поверхнево-активної речовини визначають відрізки  $z$  на вісі ординат між дотичною та горизонтальною прямою (див. рис. 8.6) за тангенсом кута нахилу кривої до вісі абсцис:

$$d\sigma / dC = \operatorname{tg}\alpha = -\operatorname{tg}\phi . \quad (8.11)$$

Оскільки графіком ізотерми поверхневого натягу тангенс кута дорівнює:

$$\operatorname{tg}\phi = z / C , \quad (8.12)$$

то зміну поверхневого натягу зі зміною концентрації можна записати так:

$$-d\sigma / dC = z / C . \quad (8.13)$$

Якщо підставити знайдене значення  $-d\sigma / dC$  у рівняння Гіббса (8.9), то одержимо:

$$\Gamma = \frac{z}{RT} . \quad (8.14)$$

Ізотерму адсорбції поверхнево-активної речовини можна побудувати використовуючи розраховані за формулою (8.14) величини адсорбції для ряду концентрацій. Ізотерма адсорбції поверхнево-активної речовини наведена на рис. 8.6 (крива 2).

Ізотерма адсорбції (залежність величини адсорбції від концентрації) поверхнево-активної речовини на межі поділу розчин – газ описується рівнянням Ленгмюра

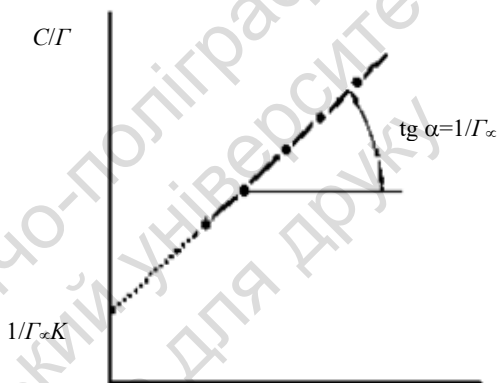
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (8.15)$$

де  $K$  – константа адсорбційної рівноваги, яка характеризує енергію адсорбції й дорівнює  $1/A$ ,  $\Gamma_{\infty}$  – ємність моношару (максимальна кількість поверхнево-активної речовини, яка відповідає заповненню суцільного мономолекулярного шару).

Використовуючи лінеаризовану форму рівняння Ленгмюра (8.16)

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}C, \quad (8.16)$$

можна графічним методом визначити сталі рівняння Ленгмюра ( $\Gamma_{\infty}$  і  $K$ ). Згідно з рівнянням лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра (8.16) у координатах  $C/\Gamma - C$  експериментальні дані описуються прямою лінією (рис. 8.7).



**Рис. 8.7.** Ізотерма мономолекулярної адсорбції в координатах лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра

Тангенс кута нахилу цієї прямої до осі абсцис дорівнює  $1/\Gamma_{\infty}$  (рис. 8.7), а відрізок, що відтинається прямою на осі ординат за  $C = 0$ , дорівнює  $1/\Gamma_{\infty}K$ . Розв'язуючи одержані два рівняння, що пов'язують дві невідомі величини, можна знайти окремо кожен з них ( $\Gamma_{\infty}$  і  $K$ ).

За величиною ємності моношару  $\Gamma_\infty$  розраховують площу  $S_0$ , яку займає одна молекула поверхнево-активної речовини в поверхневому шарі

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A}, \quad (8.17)$$

де  $N_A$  – число Авогадро.

Товщину адсорбційного шару  $\delta$ , яка відповідає довжині молекули, можна розрахувати за рівнянням (8.18), використовуючи відому величину густини  $\rho$  поверхнево-активної речовини та молекулярну масу  $M$ :

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{\rho}. \quad (8.18)$$

**Молекулярна адсорбція розчину.** Адсорбція розчиненої речовини з розчину неелектроліту здебільшого підпорядковується якісним і кількісним закономірностям, що відбуваються під час адсорбції з газоподібної фази. Проте молекулярна адсорбція розчину має складніший характер, який зумовлений насамперед тим, що поряд з адсорбцією розчиненої речовини (адсорбату) на поверхні адсорбенту може відбуватись і адсорбція самого розчинника. Адсорбція неелектролітів і слабких електролітів здійснюється за рахунок фізичних сил міжмолекулярної взаємодії Ван дер Ваальса. Під час адсорбції молекул з рідини твердим адсорбентом виділяється теплота, яка називається теплою змочування та визначається кількістю джоулів, які виділяються під час адсорбції молекул на 1 кг твердого адсорбенту.

Якщо розчинник слабо змочує поверхню тіла, то він погано адсорбується, але адсорбція розчинених у цьому розчиннику речовин буде досить значною й навпаки.

Якщо крапля води поверхню твердого тіла й розтікається по ній, то такі адсорбенти називаються *гідрофільними*. Якщо крапля води не змочує поверхні й залишається у вигляді кульки, то такі тверді тіла називаються *гідрофобними*. Типові гідрофільні адсорбенти – силікагель, глини, гідрофобні – вугілля, тальк. Залежність адсорбції від будови молекули адсорбату дуже складна. Як вже зазначалося вище, багато молекул органічних речовин (кислот, спиртів, амінів) складаються із двох частин: полярної групи

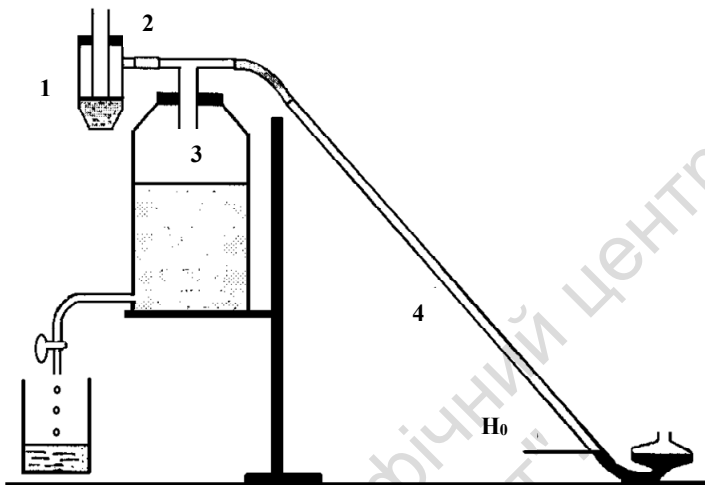
й неполярного вуглеводневого радикала. Полярні групи за взаємодії з водою добре гідратуються (гідрофільні). На відміну від них вуглеводневі радикали не взаємодіють із водою (*гідрофобні*), але сольватуються молекулами неполярних розчинників. Під час адсорбції дифільних молекул на твердому адсорбенті молекули орієнтуються так, щоб полярна частина була звернена до полярної фази, а неполярна – до неполярної. Так, під час адсорбції органічної кислоти з водного розчину на неполярному адсорбенті – вугіллі, молекули кислоти орієнтуватимуться своїми неполярними групами до адсорбенту. Під час адсорбції цієї ж кислоти з розчину в бензолі (неполярний розчинник) на полярному адсорбенті – силікагелі – молекули орієнтуватимуться до поверхні – полярними групами (рис. 8.4). На цих рисунках дифільні молекули схематично зображають у вигляді символів: пряма лінія – неполярний радикал, а кільце – полярна група.

За малих концентрацій ПАР вуглеводневі ланцюги "лежать" на поверхні води. Зі збільшенням концентрації адсорбовані молекули займають всі місця на поверхні рідини. Як бачимо з рис. 8.4, б, такий шар утворює мономолекулярну плівку товщиною в одну молекулу адсорбованої речовини.

### **Хід роботи з вимірювання максимального тиску бульбашок повітря та визначення адсорбції поверхнево-активної речовини**

1. Зібрати прилад Ребіндера, аналогічний до наведеного на рис. 8.7.

2. Для виконання роботи в окремих колбах готують шляхом послідовних розведень розчини поверхнево-активної речовини (бутилового або амілового спирту) в об'ємі 50 мл кожний ( $M = \text{моль/л} = \text{кмоль/м}^3$ ).



**Рис. 8.7. Схема пристрою для вимірювання поверхневого натягу на межі поділу рідина – газ:**

- 1 – вакуумна пробірка; 2 – капіляр; 3 – аспіратор;  
4 – нахилений манометр

3. Перед початком роботи ретельно промивають дистильованою водою пробірку із патрубком і трубочку з капіляром. Вимірювання проводять, починаючи з чистої води та переходячи до більш концентрованих розчинів.

4. У вакуумну пробірку (1) дистильовану воду наливають так, щоб капілярний кінчик торкався до поверхні рідини, при цьому вакуумна пробірка має бути заповнена приблизно на 1/3 висоти до бічного патрубка. Щільно прискаючи, вставляють у пробірку гумовий корок з капіляром з радіусом  $r$  так, щоб він лише торкався поверхні рідини, злегка підіймаючи її (рис. 8.8). На патрубок вакуумної пробірки щільно надягають гумову трубку, що з'єднує її з аспіратором (3) і нахиленим манометром (4).

5. Аспіратор заповнюють дистильованою водою й також щільно закривають його корком.

6. Щоб визначити тиск за манометром, встановлюють нульове положення на шкалі нахиленого манометра (4), відкривши пробку аспіратора та манометра (меніск повинен бути встановлений на початку шкали). Встановивши нульове положення на шкалі й

закривши пробкою аспіратор, починають створювати у системі розрідження. Для цього дуже повільно відкривають кран аспіратора. Як результат, під час витікання води поступово збільшується різниця тисків на кінцях капіляра, унаслідок чого на нижньому кінці капіляра, що торкається рідини, з'являється бульбашка повітря.

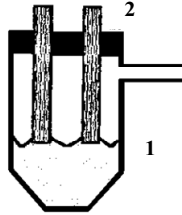


Рис. 8.8. Схема занурення капіляра в рідину

7. За допомогою крану аспіратора розрідження у пробірці регулюють так, щоб можна було вільно рахувати бульбашки, які проходять крізь капіляр.

8. Зі збільшенням різниці тисків ця бульбашка росте, змінюючи свою форму й радіус кривизни – бульбашка стає більш опуклою. Коли радіус кривизни досягає мінімального розміру, він дорівнює радіусу капіляра  $r$ . Тиск повітря всередині сферичної бульбашки досягає максимального значення, яке згідно із законом Лапласа, дорівнює  $P_{max}$ :

$$P_{max} = \frac{2\sigma}{r}. \quad (8.5)$$

Із подальшим збільшенням різниці тисків на кінцях капіляра радіус кривизни збільшується, тиск із боку стінки бульбашки зменшується, він не може врівноважити тиск повітря всередині бульбашки, яка переходить до нестійкого стану й тому швидко розширюється та відривається від капіляра. Тобто, під час утворення бульбашки тиск поступово зростає, досягає максимуму, а з відривом різко падає і знову повільно зростає. На манометрі цей процес реєструється так: рідина у трубці поступово піднімається, досягає максимального рівня, після чого різко падає та знову повільно піднімається; піднімання відповідає утворенню та збільшенню в об'ємі нової бульбашки. Обережно регулюючи ступінь відкриття крану аспіратора, досягають того, щоб бульбашки повітря проникали в розчин одна за одною з інтервалом не менше 10–20 с. Результат записують за показником максимального підняття меніска.

9. Зазвичай роблять 3–5 вимірювань і потім беруть середнє значення (окремі спостереження не повинні відрізнитись більше ніж на 1–2 мм). Вимірювання поверхневого натягу розчинів проводять аналогічним методом, а для визначення поверхневого натягу використовують відносний метод, порівнюючи досліджуваній розчин поверхнево-активної величини зі стандартною речовиною (в цій роботі – це дистильована вода). Поверхневий натяг води ( $\sigma_0$ ) визначається з табл. 8.1 для тієї температури, за якої проводяться вимірювання.

Таблиця 8.1

Поверхневий натяг води (Дж/м<sup>2</sup>)

T, °C	18	19	20	21	22	23	24	25
$\sigma \cdot 10^3$	73,05	72,90	72,75	72,59	72,44	72,28	72,13	71,97

10. Під час вимірів необхідно стежити, щоб капіляр лише торкався поверхні рідини, не занурюючись у неї. Із закінченням вимірювань серії розчинів поверхнево-активної речовини старанно промивають вакуумну пробірку й капіляр.

11. Використовуючи одержані дані, розраховують поверхневий натяг розчинів поверхнево-активної речовини різної концентрації за рівнянням (8.8). Під час розрахунків у отримані значення  $h$  і  $h_0$  варто вводити поправку на нульове положення рідини в манометрі  $H_0$  (рис. 8.6), що визначається перед початком вимірювань і віднімається від значень  $h$  і  $h_0$ . Результати вимірювань і розрахунків записують до табл. 8.2.

Таблиця 8.2

Результати вимірювань поверхневого натягу розчинів поверхнево-активної речовини

T =      K; $\sigma_0 =$ Дж/м <sup>2</sup> ; H =      м							
ПАР							
C, кмоль/м <sup>3</sup>	0	1	2	3	4	5	6
$h_1$ , мм							
$h_2$ , мм							
$h_3$ , мм							
$h_{\text{сер}}$ , мм							
$H_{\text{сер}} - H_0$ , мм							
$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>							

12. Будують ізотерму поверхневого натягу (рис. 8.6, крива 1) для вивченої поверхнево-активної речовини.

13. Графічно за рівнянням (8.14) визначають величини адсорбції на межі поділу розчин – газ для ряду концентрацій ПАР (не менше 6 концентрацій). Будують ізотерму адсорбції поверхнево-активної речовини в координатах рівняння Ленгмюра (рівняння 8.15 і 8.16).

14. Розраховують величини  $K$ ,  $\Gamma_{\infty}$ , площу, яку займає одна молекула поверхнево-активної речовини  $S_0$  і товщину адсорбційного шару  $\delta$  поверхнево-активної речовини. У розрахунках використовують густину ПАР, що наведена в табл. 8.3.

Таблиця 8.3

Густина поверхнево-активних речовин

Спирт	Густина, кг/м <sup>3</sup>
Бутиловий	810
Аміловий	814
ізо-бутиловий	803
ізо-аміловий	812

Розраховують питому капілярну сталу  $1/A$  і поверхневу активність вивченої поверхнево-активної речовини. Результати записують у табл. 8.4.

Таблиця 8.4

Розрахунок ізотерми адсорбції на границі поділу розчин поверхнево-активної речовини (ПАР) – повітря

ПАР			
Концентрація, кмоль/м <sup>3</sup>	$\Gamma$ , кмоль/м <sup>2</sup>	$C/\Gamma$ , м <sup>-1</sup>	Результати
$C_1$			$K =$ м <sup>3</sup> ·кмоль <sup>-1</sup>
$C_2$			$\Gamma_{\infty} =$ кмоль/м <sup>2</sup>
$C_3$			$S_0 =$ м <sup>2</sup>
$C_4$			$\delta =$ м
$C_5$			
$C_6$			

## Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. Дати визначення поверхневого натягу.
2. Які причини виникнення поверхневого натягу ви знаєте?
3. Які методи визначення поверхневого натягу ви знаєте?
4. На чому базується метод максимального тиску бульбашок повітря?
5. Який прилад використовується для визначення поверхневого натягу методом максимального тиску газових бульбашок?
6. Як можна визначити сталу приладу Ребіндера?
7. Яким рівнянням користуються для розрахунку поверхневого натягу?
8. Яку залежність називають ізотермою поверхневого натягу?
9. Які речовини називають поверхнево-активними? Назвіть характерні особливості будови цих молекул?
10. Запишіть рівняння Гіббса.
11. Як можна за ізотермою поверхневого натягу отримати ізотерму адсорбції?
12. Запишіть рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра.
13. Покажіть як можна графічним методом визначити сталі рівняння Ленгмюра.
14. Дати визначення ємності моношару та показати графічно на ізотермі адсорбції Ленгмюра.
15. Як можна знайти питому поверхню адсорбента, якщо відома ємність його моношару?
16. Які поверхні твердих тіл називають гідрофільними, а які – гідрофобними? Як можна поліпшити змочуваний гідрофобної поверхні водним розчином?

## Статистична обробка результатів повторних вимірювань

Під час проведення будь-яких досліджень, зазвичай виконують не одне, а декілька вимірювань, результати яких будуть придатні для подальшої статистичної обробки. Окремі вимірювання завжди відрізнятимуться одне від одного, тобто матимуть випадкові похибки, а величина цих похибок визначає точність методу.

### Оцінювання відтворюваності результатів вимірювань

Нехай  $x_1, x_2, \dots, x_n$  – отримані внаслідок вимірювань  $n$  значень певної величини. Під час виконання нормального закону розподілу, *середнє арифметичне*  $\bar{x}$  із результатів усіх вимірювань є найбільш імовірним і найкращим значенням вимірюваної величини:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i. \quad (1)$$

Окремі значення відрізнятимуться від середнього на *одиничне відхилення*:

$$d_i = X_i - \bar{X}. \quad (2)$$

Алгебраїчна сума одиничних відхилень дорівнює нулю:

$$\sum_{i=1}^n d_i = 0.$$

Тому розсіювання результатів вимірювань відносно середнього характеризують *дисперсією*  $s^2$ :

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n d_i^2, \quad (3)$$

або *стандартним відхиленням*  $s$ :

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = \sqrt{s^2}, \quad (4)$$

або стандартним відхиленням середнього значення  $s_x$  :

$$s_x = \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (5)$$

які характеризують їхню відтворюваність.

Довірча ймовірність або **надійність  $P$**  – це ймовірність того, що за цього числа визначень середнє (арифметичне) значення лежатиме в певних межах. Довірчий інтервал пов'язаний із двосторонньою – верхньою й нижньою – межами відхилень середнього значення. Зазвичай, на практиці використовують довірчий інтервал  $P = 0,95$  (95 %), іноді, за потреби, більше чи менше його значення.

## Визначення та виключення грубих похибок

**За  $Q$ -критерієм.** За малої кількості вимірювань ( $n < 10$ ) визначення грубих похибок іноді проводять, визначаючи *ширину варіювання* за  $Q$ -критерієм. Для цього розраховують співвідношення:

$$Q = \frac{|x_1 - x_2|}{R}, \quad (6)$$

де  $x_1$  – підозріла точка набору даних ( $x_{\max}$  або  $x_{\min}$ );  $x_2$  – найближча за значенням до  $x_1$  точка;  $R$  – ширина варіювання,  $R = x_{\max} - x_{\min}$  – різниця між найбільшим і найменшим значенням набору даних.

Розраховане значення  $Q$  порівнюють із табличними значеннями  $Q(P, n)$  (табл. 1). Похибка вважається грубою, якщо

$$Q > Q(P, n). \quad (7)$$

Таблиця 1

Значення  $Q$ -критерію залежно від кількості вимірювань  $n$  і надійності  $P$

$n$	Надійність, $P$		
	0,90	0,95	0,99
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

За стандартним відхиленням середнього значення. Похибка вважається грубою, якщо

$$|d_{\text{груб}}| > 3s_x. \quad (8)$$

Цей метод через свою простоту набув широкого поширення.

## Визначення точності прямого вимірювання

Після того, як проведена перевірка грубих похибок і їхні виключення, проводять оцінку точності прямого вимірювання  $\Delta x$ . Для цього задаються певним значенням надійності  $P$  і розраховують  $\Delta x$  за формулою:

$$\Delta x = t_{P,\nu} \cdot s_x, \quad (9)$$

де  $t_{P,\nu}$  – коефіцієнт нормованих відхилень або **критерій Стюдента**, величину якого знаходять за таблицями (табл. 2) залежно від надійності  $P$  і кількості ступенів свободи  $\nu = n - 1$ .

Таблиця 2

Значення коефіцієнтів Стюдента  $t_{P,\nu}$

$\nu = n - 1$	Надійність, $P$	
	0,95	0,99
1	12,7	63,7
2	4,30	9,92
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,36	3,50
8	2,31	3,36
9	2,26	3,25
10	2,23	3,17
11	2,20	3,11
12	2,18	3,05
13	2,16	3,01
14	2,14	2,98
15	2,13	2,95
$\infty$	1,96	2,58

Точність прямого вимірювання  $\Delta x$  може виражатись як абсолютною величиною  $\Delta x$  у тих одиницях, у яких виражено результат аналізу, так і відносною похибкою, вираженою у відсотках від результатів аналізу:

$$\frac{\Delta X}{\bar{X}} \cdot 100, [\%]. \quad (10)$$

Отже, можна скласти поетапну схему обробки результатів вимірювань:

1. Визначення середнього значення вимірюваної величини за (1).
2. Розрахунок відхилень окремих вимірювань за (2).
3. Розрахунок дисперсії за (3), стандартного відхилення за (4) і стандартного відхилення середнього значення за (5).
4. Визначення та виключення грубих похибок за одним із  $x$  критеріїв.
5. Після виключення грубих похибок знову розраховують дисперсію, стандартне відхилення і стандартне відхилення середнього значення.
6. Розрахунок точності прямого вимірювання за (8).

Кінцевий запис результатів статистичної обробки матиме вигляд:

$$X = \bar{X} + \Delta X.$$

## Приклади розв'язування задач

Визначаючи вміст нітратів у картоплі (наважка 10 г на 25 мл розчину) за допомогою іоноселективного електрода отримали такі значення  $pNO_3$ : 4,03; 4,01; 3,99; 4,05; 4,06; 4,03; 4,10; 4,05. Провести статистичну обробку даних і розрахувати вміст нітратів у картоплі в мг/кг.

**Розв'язок.** Статистичну обробку даних повторних вимірювань зручно проводити за допомогою таблиці.

Виконуємо спочатку первинну обробку для виявлення грубих похибок.

Середнє арифметичне за (1) дорівнює

$$\bar{X} = \frac{32,32}{8} = 4,04.$$

Розраховуємо одиничні відхилення від середнього  $d_i$  за (2), їхні квадрати  $d_i^2$  і записуємо отримані числа в таблицю.

№ п/п	Первинна обробка		
	$x_i$	$d_i$	$d_i^2$
1	4,03	-0,01	0,0001
2	4,01	-0,03	0,0009
3	3,99	-0,05	0,0025
4	4,05	0,01	0,0001
5	4,06	0,02	0,0004
6	4,03	-0,01	0,0001
7	4,1	0,06	0,0036
8	4,05	0,01	0,0001
<b>Сума</b>	<b>32,32</b>	<b>0</b>	<b>0,0078</b>

Проводимо розрахунок:  
дисперсії  $s^2$  за (3):

$$s^2 = \frac{0,078}{7} = 0,001144;$$

стандартного відхилення  $s$  за (4):

$$s = (0,001144)^{1/2} = 0,033381;$$

стандартного відхилення середнього  $s_x$  за (5):

$$s_x = \frac{0,033381}{8^{1/2}} = 0,011802.$$

Для визначення грубих похибок використовуємо критерій стандартного відхилення середнього (рівняння (8))

$$|d_{зуб} | > 3s_x = 0,0354.$$

Порівнюючи отримане значення 0,0354 із колонкою одиничних відхилень  $d_i$  таблиці, виявляємо два промахи – третя і сьома точки набору даних.

Відкидаємо їх і проводимо вторинну обробку для знаходження точності прямого вимірювання  $\Delta x$ . Знову розраховуємо середнє

$$\bar{x} = \frac{24,23}{6} = 4,0383.$$

З округленням чисел під час проведення розрахунків для зменшення розрахункової похибки додаємо дві значущі цифри до формату вихідних даних.

Знову розраховуємо одиничні відхилення від середнього  $d_i$ , їхні квадрати  $d_i^2$  й записуємо отримані числа в таблицю вторинної обробки.

№ п/п	Вторинна обробка		
	$x_i$	$d_i$	$d_i^2$
1	4,03	-0,0083	0,00006944
2	4,01	-0,0283	0,00080278
3	4,05	0,0117	0,00013611
4	4,06	0,0217	0,00046944
5	4,03	-0,0083	0,00006944
6	4,05	0,0117	0,00013611
<b>Сума</b>	<b>24,23</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,00168333</b>

Розраховуємо:  
дисперсію  $s^2$ :

$$s^2 = \frac{0,00168333}{5} = 0,000336666;$$

стандартну відхилення  $s$ :

$$s = (0,000336666)^{1/2} = 0,01834846;$$

стандартне відхилення середнього  $s_x$ :

$$s_x = \frac{0,01834846}{6^{1/2}} = 0,0074907.$$

Задаємось надійністю  $P = 95 \%$ , знаходимо значення коефіцієнта Стюдента для  $\nu = 6 - 1 = 5$ :  $t_{P,\nu} = 2,57$  і за (9) визначаємо точність прямого вимірювання  $\Delta x$

$$\Delta x = 2,57 \cdot 0,0074907 = 0,019251.$$

Отже, за результатами проведеної статистичної обробки (округлюючи кінцевий результат до необхідної точності) маємо

$$pNO_3 = 4,04 \pm 0,02.$$

За перерахунковою таблицею з довідника для переведення величини  $pNO_3$  в масову концентрацію нітратів (у мг/кг ґрунту):

$$\text{для } pNO_3 = 4,00 \text{ знаходимо } 3,4 \text{ мг/кг,}$$

для  $p\text{NO}_3 = 4,05$  — 3,1 мг/кг,

для  $p\text{NO}_3 = 4,10$  — 2,8 мг/кг.

За очевидними пропорціями розраховуємо вміст нітратів у ґрунті:

$$3,2 \pm 0,1 \text{ мг/кг ґрунту.}$$

## Застосування методу найменших квадратів (МНК) на прикладі даних фотометричного аналізу

Якщо внаслідок фотометрування розчинів відомої концентрації отримали набір пар даних  $(c_i, A_i)$ ,  $i=1 \dots N$ , де  $c_i$  – концентрація,  $A_i$  – оптична густина,  $N$  – кількість точок. У припущенні, що цей набір даних описується прямою лінією

$$A = A_0 + K \cdot c,$$

поетапна схема розрахунків за МНК така:

1. Заповнюємо таблицю:

№	$c_i$	$A_i$	$c^2$	$A^2$	$c \cdot A_i$
1	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...
КСума	$[c]$	$[A]$	$[c^2]$	$[A^2]$	$[cA]$

2. Розраховуємо коефіцієнти  $A_0$  та  $K$  за формулами:

$$x = [c^2] \cdot [A] - [c] \cdot [cA];$$

$$y = N \cdot [cA] - [c] \cdot A;$$

$$z = N \cdot [c^2] - ([c])^2;$$

$$A_0 = \frac{x}{z};$$

$$K = \frac{y}{z}.$$

3. Розраховуємо дисперсію  $s^2$ :

$$s^2 = \{ [A^2] - A_0 \cdot [A] - K \cdot [cA] \} / (N - 2).$$

4. Розраховуємо інтервальні значення коефіцієнтів  $\Delta A_0$  та  $\Delta K$  за формулами:

$$s_A^2 = s^2 \cdot \frac{[c^2]}{z};$$

$$s_K^2 = s^2 \cdot \frac{N}{z};$$

$$\Delta A_0 = t_{P,v} \cdot s_A;$$

$$\Delta K = t_{P,v} \cdot s_K,$$

де  $t_{P,v}$  – коефіцієнт Стюдента для надійності  $P=0,95$  і кількості ступенів свободи  $v=N-2$ .

5. Розраховуємо коефіцієнт кореляції  $R$ :

$$W = N \cdot [A^2] - ([A])^2;$$

$$R = \frac{y}{\sqrt{zW}}.$$

Коефіцієнт кореляції  $R$  – це величина, яка характеризує тісноту зв'язку (кореляцію) параметрів  $c$  і  $A$  у регресійному аналізі. Коефіцієнт кореляції може змінюватись від 0 до 1. Чим ближче значення  $R$  до 1, тим ближча ця залежність до рівняння прямої. Якщо  $R = 0$ , то дані абсолютно не пов'язані між собою (відсутній кореляційний зв'язок). На практиці вважається, що опис даних рівнянням задовільний, якщо  $R > 0,96$ .

Під час проведення аналізу методом калібрувального графіка отримане рівняння регресії використовують для того, щоб за величиною аналітичного сигналу  $A_{ан}$  досліджуваного розчину знайти його концентрацію  $c_{ан}$ . Використовуючи вищенаведені міркування, легко отримати з деякими спрощеннями, що

$$c_{ан} = (A_{ан} - A_0) / K,$$

$$\Delta c_{ан} = t_{P,v} \cdot \frac{s}{K} \sqrt{\frac{N+1}{N}},$$

або, під час проведення  $M$  вимірювань оптичної густини  $A_{ан1}, A_{ан2}, \dots, A_{анM}$ :

$$\Delta c_{ан} = t_{P,v} \cdot \frac{s}{K} \sqrt{\frac{N+M}{NM}},$$

і кінцевий запис результатів аналізу матиме вигляд  $c_{ан} \pm \Delta c_{ан}$ .

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Вовкотруб М. П., Олексенко Л. П., Вовкотруб Ю. М. Фізична та колоїдна хімія. Практикум. Київ : ВПЦ "Київський університет", 2014. 335 с.

2. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. В. К. Яцимирський, Б. В. Єременко, В. С. Судавцова та ін. Київ : ВПЦ "Київський університет", 1999. 148 с.

3. Павліщук А. В., Олексенко Л. П., Пенкова Л. В. Фізична хімія. Практикум і тестові завдання. Київ : ВПЦ "Київський університет", 2014. 224 с.

4. Яцимирський В. К. Фізична хімія. Київ ; Ірпінь : ВТФ "Перун", 2007. 512 с.

5. Колоїдна хімія з основами фізичної хімії високомолекулярних сполук / І. О. Усков та ін. Київ : "Вища школа", 1995. 142 с.

6. Методичні вказівки до лабораторного практикуму з фізичної і колоїдної хімії для студентів біологічного факультету / Б. В. Єременко та ін. Київ : ВПЦ "Київський університет", 1994. 64 с.

7. Практикум з фізичної та колоїдної хімії / М. П. Вовкотруб, та ін. Київ : Арістей, 2008. 256 с.

8. Практикум із фізичної хімії процесів для студентів хімічного факультету / упоряд. О. В. Іщенко та ін. Київ : ВПЦ "Київський університет", 2018. 82 с.

9. Методичні вказівки до лабораторних занять із колоїдної хімії для студентів хімічного факультету / упоряд. М. Л. Малишева. Київ : ВПЦ "Київський університет", 2014. 54 с.



## ДОДАТОК 2. Основні фізичні константи

Назва	Позначення	Числове значення	
		у системі СІ	у раніше прийнятих системах
Стала Авогадро	$N_A$	$6,022045 \cdot 10^{26}$ кмоль <sup>-1</sup>	$6,022045 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Універсальна газова стала	$R$	$8,31441 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К)	8,31441 Дж/(моль·К)
			1,987 кал/(моль·К)
			0,08206 (л·атм)/(моль·К)
Стала Фарадея	$F$	96487 Кл/моль	96487 Кл/г·екв
Об'єм ідеального газу при н.у.	$V_0$	22,41383 м <sup>3</sup> /кмоль	22,41383 л/моль
Калорія термохімічна	кал	4,1840 Дж	1 кал
1 атмосфера (фізична)	атм	101325 Па	760 мм рт.ст.
1 бар	бар	$1 \cdot 10^5$ Па	
1 тор	тор	133,322 Па	1 мм рт.ст.
Стала Больцмана	$k = R/N_A$	$1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К	
Стала Планка	$h$	$6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с	
	$\hbar = h/2\pi$	$1,0545887 \cdot 10^{-34}$ Дж·с	
Заряд електрона	$e$	$1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл	
Атомна одиниця маси	а.о.м.	$1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг	$1,66057 \cdot 10^{-24}$ г
Швидкість світла у вакуумі	$c$	$2,997925 \cdot 10^8$ м/с	$2,997925 \cdot 10^{10}$ см/с

### ДОДАТОК 3. Міжнародна система множників

Множник	Префікс	Скорочення	Множник	Префікс	Скорочення
$10^{18}$	екза	Е	$10^{-1}$	деци	д
$10^{15}$	пета	Р	$10^{-2}$	санти	с
$10^{12}$	тера	Т	$10^{-3}$	мілі	м
$10^9$	гіга	Г	$10^{-6}$	мікро	мк
$10^6$	мега	М	$10^{-9}$	нано	н
$10^3$	кіло	к	$10^{-12}$	піко	п
$10^2$	гекто	г	$10^{-15}$	фемто	ф
$10^1$	дека	да	$10^{-18}$	атто	а

### ДОДАТОК 4. Поверхневий натяг речовин (298,15 К)

Речовина	Поверхневий натяг $\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	Речовина	Поверхневий натяг $\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$
$\text{CHCl}_3$	27,28	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	21,6
$\text{CH}_3\text{CHO}$	21,2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	36,34
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	42,2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	33,2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	22,75	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	42,9
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	23,7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	39,8
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	24,6	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	38,7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	23,78	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	29,2
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	23,9	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	45,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	16,6	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	46,1
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	24,6	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$	24,95
$\text{C}_6\text{H}_6$	28,89	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	28,20
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	18,43	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$	37,3

**ДОДАТОК 5. Ентальпія розчинення****деяких солей у воді****(25 °С, молярне співвідношення сіль : вода = 1 : 400)**

<b>Розчинена речовина</b>	<b>Стандартна ентальпія розчинення, кДж/моль</b>
BaCl <sub>2</sub>	-8,66
BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	+18,49
CaCl <sub>2</sub>	-80,88
CuSO <sub>4</sub>	-66,53
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	+11,72
KCl	+17,00
KNO <sub>3</sub>	+34,94
MgSO <sub>4</sub>	-84,94
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	+16,11
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-23,45
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	+67,30
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-23,64
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	+95,40
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	+25,75
ZnSO <sub>4</sub>	-77,57
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	+17,70

**ДОДАТОК 6. Термодинамічні властивості деяких речовин**

Речовина	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К
С (графіт)	–	–	5,74
С (алмаз)	1,83	2,83	2,37
H <sub>2</sub> (г)	–	–	130,66
I <sub>2</sub> (к)	–	–	116,23
I <sub>2</sub> (г)	62,47	–	260,77
СО (г)	–110,60	–137,24	197,68
СО <sub>2</sub> (г)	–393,78	–394,64	213,82
СаСО <sub>3</sub> (к)	–1207,93	–1128,55	88,80
СаО (к)	–635,51	–604,45	39,77
Са(ОН) <sub>2</sub> (к)	–986,75	–899,16	83,44
Fe(ОН) <sub>2</sub> (к)	–562,06	–480,06	88,00
Fe(ОН) <sub>3</sub> (к)	–827,18	–700,12	105,00
Fe <sub>2</sub> О <sub>3</sub> (к)	–822,7	–740,83	87,5
НСІ (г)	–92,3	–95,36	186,92
H <sub>2</sub> О (р)	–286,02	–237,40	70,40
H <sub>2</sub> О (г)	–241,98	–228,76	188,85
D <sub>2</sub> О (р)	–294,80	–243,64	75,95
D <sub>2</sub> О (г)	–249,77	–234,71	198,38
NH <sub>3</sub> (г)	–45,80	–16,29	192,79
NH <sub>4</sub> СІ (к)	–314,40	–203,30	95,90
NaСІ (к)	–411,39	–384,30	72,16
СН <sub>4</sub> (г)	–74,86	–50,85	186,44
С <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> (г)	266,17	208,62	200,97
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub> (г)	52,50	68,39	219,43
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> (г)	–84,78	–33,01	229,65
С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН (г)	–234,75	–168,18	282,60
СН <sub>3</sub> СООН (г)	–432,1	–373,86	282,60

**ДОДАТОК 7. Стандартні значення теплоємностей ( $C_p^0$ ) хімічних сполук**

Неорганічна сполука	$C_p$ , Дж/моль · К	Органічна сполука	$C_p$ , Дж/моль · К
C(тв, графіт)	8,527	CH <sub>4</sub> (г)	35,31
C(тв, алмазт)	6,113	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	43,93
CO (г)	29,14	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	43,56
HCl (г)	29,12	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	52,63
HF (г)	29,13	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г), пропен	63,89
H <sub>2</sub> O(г)	33,58	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г), циклопропан	55,94
H <sub>2</sub> O(р)	75,29	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г), пропан	73,50
N <sub>2</sub> (г)	29,125	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г), 1-бутен	85,65
NH <sub>3</sub> (г)	35,06	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г), бутан	97,45
Cl <sub>2</sub> (г)	33,91	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (г), пентан	120,2
CO <sub>2</sub> (г)	37,11	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (г), гексан	143,09
CaCO <sub>3</sub> (тв, кальцит)	81,88	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (г)	108,40
Br <sub>2</sub> (р)	75,689	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (г), толуол	103,64
Br <sub>2</sub> (г)	36,02	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г)	81,67
HBr (г)	29,142	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> (г), стирол	122,09
CaO (тв)	42,80	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (г), октан	188,87
F <sub>2</sub> (г)	31,30	HCOOH (р)	99,04
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (тв, магнетит)	143,48	CH <sub>3</sub> COOH (р)	124,30
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (тв, гематит)	103,85	HCHO (г)	35,40
H <sub>2</sub> (г)	28,824	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (г)	74,90
I <sub>2</sub> (тв)	54,44	CH <sub>3</sub> CHO(г)	57,30
I <sub>2</sub> (г)	36,90	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH (тв)	146,8
HI (г)	29,158	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH (тв)	134,70
KOH (тв)	64,9	CH <sub>3</sub> OH (р)	81,6
NO (г)	29,844	CH <sub>3</sub> OH (г)	43,89

**ДОДАТОК 7. Стандартні електродні потенціали  
у водних розчинах за 298,15 К**

Електрод	Електродна реакція	$E^0, \text{В}$
<b>Електроди першого роду</b>		
$\text{Li}^+/\text{Li}$	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
$\text{K}^+/\text{K}$	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,906
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714
$\text{La}^{3+}/\text{La}$	$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La}$	-2,522
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,363
$\text{Be}^{2+}/\text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,847
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662
$\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}$	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1,628
$\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}$	$\text{Zr}^{4+} + 4e = \text{Zr}$	-1,529
$\text{V}^{2+}/\text{V}$	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$	-1,186
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,180
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Cu}^+/\text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0,521
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,854
$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,498
<b>Електроди другого роду</b>		
$\text{Br}^-/\text{PbBr}_2, \text{Pb}$	$\text{PbI}_2 + 2e = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0,365
$\text{OH}^-/\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Mg}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,69
$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-/\text{HgO}, \text{Hg}$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0,098
<b>Газові електроди</b>		
$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,8279
$\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,0
$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+/\text{O}_2, \text{Pt}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,360
$\text{F}^-/\text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	+2,870

Електрод	Електродна реакція	E <sup>0</sup> , В
Окисно-відновні електроди		
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> , Pt	Fe <sup>3+</sup> + e = Fe <sup>2+</sup>	+0,771
Cr <sup>3+</sup> /Cr <sup>2+</sup> , Pt	Cr <sup>3+</sup> + e = Cr <sup>2+</sup>	-0,408
V <sup>3+</sup> /V <sup>2+</sup> , Pt	V <sup>3+</sup> + e = V <sup>2+</sup>	-0,255
H <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> /Pt	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e = H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	-0,276
Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> /Pt	Cu <sup>2+</sup> + e = Cu <sup>+</sup>	+0,153
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> /Pt	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> + e = Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	+0,360
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ClO <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> /Pt	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e = ClO <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,660
H <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , MnO <sub>2</sub> /Pt	MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e = Mn <sup>2+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O	+1,230
Tl <sup>3+</sup> , Tl <sup>+</sup> /Pt	Tl <sup>3+</sup> + 2e = Tl <sup>+</sup>	+1,250
Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup> /Pt	Sn <sup>4+</sup> + 2e = Sn <sup>2+</sup>	+0,15
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> /Pt	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e = ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,360
ClO <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> /Pt	ClO <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e = Cl <sup>-</sup> + 2OH <sup>-</sup>	+0,890
H <sup>+</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Mn <sup>2+</sup> /Pt	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e = Mn <sup>2+</sup> + 4 H <sub>2</sub> O	+1,510
H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Pt	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e = 2 H <sub>2</sub> O	+1,776
Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup> , Pt	Co <sup>3+</sup> + e = Co <sup>2+</sup>	+1,810

### ДОДАТОК 8. Константи дисоціації деяких слабких кислот і основ у водних розчинах за 298 К (25 °С)

Електроліт	Рівняння дисоціації	K <sub>д</sub>	pK
Оцтова кислота	CH <sub>3</sub> COOH ↔ H <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1,75 · 10 <sup>-5</sup>	4,76
Вугільна кислота	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↔ H <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,45 · 10 <sup>-7</sup>	6,35
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ↔ H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4,69 · 10 <sup>-11</sup>	10,38
Фосфорна кислота	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ↔ H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,11 · 10 <sup>-3</sup>	2,15
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ↔ H <sup>+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6,34 · 10 <sup>-8</sup>	7,20
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↔ H <sup>+</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,26 · 10 <sup>-12</sup>	11,90
Гідроксид амонію	NH <sub>4</sub> OH ↔ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	1,77 · 10 <sup>-5</sup>	4,75

# ЗМІСТ

<b>Передмова</b> .....	3
Загальні правила роботи й техніка безпеки під час роботи в навчальних лабораторіях із фізичної та колоїдної хімії .....	4
Правила надання першої медичної допомоги.....	8
Порядок виконання й оформлення лабораторних робіт .....	9
<b>Лабораторна робота 1</b>	
Визначення сталої калориметра.....	11
<i>Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки</i> .....	20
<b>Лабораторна робота 2</b>	
Визначення теплоти реакції нейтралізації .....	22
<i>Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки</i> .....	30
<b>Лабораторна робота 3</b>	
Визначення електрорушійної сили (ЕРС) гальванічних елементів і електродних потенціалів компенсаційним методом .....	32
<i>Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки</i> .....	43
<b>Лабораторна робота 4</b>	
Визначення залежності питомої та молярної електропровідності, ступеня і константи дисоціації оцтової кислоти від ступеня її розведення.....	45
<i>Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки</i> .....	54
<b>Лабораторна робота 5</b>	
Визначення константи швидкості гідролізу (інверсії) сахарози .....	56
<i>Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки</i> .....	68

## **Лабораторна робота 6**

Вивчення адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі.....	70
<i>Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки.....</i>	80

## **Лабораторна робота 7**

Одержання й очищення колоїдних систем .....	81
7.1. Одержання золю діоксиду марганцю .....	87
7.2. Одержання золю берлінської лазури .....	87
7.3. Одержання золю гексаціаноферрату (II) міді .....	88
7.4. Одержання золю гексаціаноферрату (II) кобальту.....	88
7.5. Одержання золів каніфолі та сірки у воді .....	89
7.6. Одержання й очищення золю гідроксиду заліза .....	89
7.7. Очищення колоїдного розчину методом електродіалізу .....	90
7.8. Визначення знаку заряду часточок золю .....	91
7.9. Опалесценція золей .....	91
<i>Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки.....</i>	92

## **Лабораторна робота 8**

Вимірювання поверхневого натягу та вивчення адсорбції поверхнево-активних речовин на межі поділу рідина – газ.....	94
<i>Запитання для самостійного опрацювання та самоперевірки.....</i>	111
Статистична обробка результатів повторних вимірювань .....	112
Оцінювання відтворюваності результатів вимірювань .....	112
Визначення та виключення грубих похибок.....	113
Визначення точності прямого вимірювання.....	114
Застосування методу найменших квадратів (МНК) на прикладі даних фотометричного аналізу .....	118
<b>Список рекомендованої літератури .....</b>	<b>120</b>

## Додатки

Додаток 1. Періодична система Д.І. Менделєєва .....	121
Додаток 2. Основні фізичні константи .....	122
Додаток 3. Міжнародна система множників .....	123
Додаток 4. Поверхневий натяг речовин (298,15 К).....	123
Додаток 5. Ентальпія розчинення деяких солей у воді.....	124
Додаток 6. Термодинамічні властивості деяких речовин .....	125
Додаток 6. Стандартні значення теплоємностей хімічних сполук .....	126
Додаток 7. Стандартні електродні потенціали у водних розчинах за 298,15 К .....	127
Додаток 8. Константи дисоціації деяких слабких кислот і основ у водних розчинах за 298 К.....	128

**Навчальне видання**

**ОЛЕКСЕНКО Людмила Петрівна**

**ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ  
ПРАКТИКУМ**

**Навчальний посібник**

**Редактор О. Грицаюк**

Оригінал-макет виготовлено ВПЦ "Київський університет"



Формат 60x84<sup>1/16</sup>. Обл.-вид. арк. 4,16. Ум. друк. арк. 7,7. Наклад 100. Зам. № 225-11250.  
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний. Друк офсетний. Вид. № ХЗ.  
Підписано до друку 17.03.25

**Видавець і виготовлювач**  
**ВПЦ "Київський університет"**

Б-р Тараса Шевченка, 14, м. Київ, 01601, Україна  
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 58; (38044) 239 31 28  
e-mail: vpc@knu.ua; vpc\_div.chief@univ.net.ua; redaktor@univ.net.ua  
[http: vpc.knu.ua](http://vpc.knu.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02