

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ
КАФЕДРА ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

ЕЛЕКТРОННИЙ МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

для здобувачів спеціальностей
091 Біологія, 162 Біотехнології та біоінженерія
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

ОДЕСА
ОНУ
2024

УДК 544.01/.07
Ф505

Укладач:

А. Ф. Тимчук, кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Рецензенти:

О. М. Гузенко, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

Т. О. Кіосе, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано вченою радою факультету хімії та фармації
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 7 від 22. травня 2024 р.*

Фізична та колоїдна хімія [Електронний ресурс] : електрон. метод. посіб. для здобув. спец. 091 Біологія, 162 Біотехнології та біоінженерія першого (бакалавр.) рівня вищ. освіти / уклад. А. Ф. Тимчук. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2024. – 52 с. – 1,1 МБ.

Методичний посібник розроблено відповідно до програми дисципліни «Хімія фізична та колоїдна» для здобувачів першого рівня вищої освіти спеціальностей 091 Біологія, 162 Біотехнології та біоінженерія. Дисципліна включає курс лекцій, лабораторний практикум, самостійну роботу студентів. У відповідності з розділами лекційного курсу посібник містить основні теоретичні уявлення; питання для самостійного контролю та підготовки до лабораторних занять, лабораторні роботи.

Методичний посібник може бути використаний також для здобувачів вищої освіти спеціальностей Хімія, Фізика.

УДК 544.01/.07

ЗМІСТ

ВСТУП	4
ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ В ЛАБОРАТОРІЇ	5
ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ	7
ТЕОРЕТИЧНИЙ ЗМІСТ	13
Змістовий модуль 1. Фізична хімія	13
Змістовий модуль 2. Колоїдна хімія	27
ЛАБОРАТОРНІ ЗАНЯТТЯ	31
Заняття № 1	31
Заняття № 2	35
Заняття № 3	38
Заняття № 4	40
Заняття № 5	42
Заняття № 6	45
Заняття № 7	46
ПИТАННЯ ДЛЯ ПІДСУМКОВОГО КОНТРОЛЮ	50
ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА	51

ВСТУП

Курс фізичної та колоїдної хімії відіграє велике значення в підготовці майбутніх спеціалістів біологів. Він є теоретичною основою для вивчення багатьох явищ та процесів, що перебігають у живих організмах і являють собою предмет вивчання біології, біохімії, мікробіології та інших наук. Цей курс також має велике значення для вивчення фізіології людини, рослин та тварин, агрохімії, захисту рослин та тварин.

Мета даного курсу – надати здобувачам вищої освіти чітке уявлення про теоретичні основи, сучасний стан та практичне застосування фізичної та колоїдної хімії, закономірності явищ, що відбуваються у дисперсних системах.

Курс складається з лекційної частини та лабораторного практикуму, що дозволяє надати здобувачам вищої освіти вичерпне уявлення щодо предмету вивчення фізичної та колоїдної хімії, застосувати отримані знання в майбутній навчальній та професійній діяльності здобувачів вищої освіти.

У процесі проходження практикуму студенти вдосконалюють навички користування апаратурою та приладами, обробки результатів фізико-хімічного експерименту за допомогою аналітичних та графічних методів, оформлення експериментальних даних у вигляді наочних цифрових і графічних матеріалів.

Перш ніж приступити до виконання роботи, студент повинен вивчити відповідний розділ теоретичного курсу, ознайомитися із пристроєм, що використовується в роботі, усвідомити мету і завдання роботи та методику експерименту. Перед початком роботи викладач перевіряє готовність студента до практикуму, проводячи співбесіду, і приймає рішення про можливість допуску студента до виконання експерименту.

Виконавши роботу, студент оформлює у робочому журналі звіт про роботу та надає його викладачеві. Звіт повинен містити наступні елементи:

1. Дата проведення лабораторної роботи.
2. Назва та мета роботи; короткий виклад основних теоретичних положень, на яких базується дана робота.
3. Результати експерименту у вигляді таблиць, що містять експериментальні дані, та результати розрахунків.
4. Висновок, відповідний отриманим результатам; якщо виявлені відхилення від теоретичних закономірностей, вказується їхня передбачувана причина.

При виконанні лабораторних робіт студенти зобов'язані строго дотримуватись правил техніки безпеки. Студенти, що не дотримуються правил техніки безпеки, можуть бути відсторонені від виконання лабораторних робіт.

ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТІ В ЛАБОРАТОРІЇ

1. Загальні положення

Робота в лабораторії повинна проводитись тільки в халатах, довге волосся необхідно підібрати; забороняється працювати у верхньому одязі й головних уборах.

Студенти зобов'язані підтримувати в лабораторії чистоту й порядок; під час роботи варто підтримувати тишу. Прийом їжі в лабораторії забороняється.

У випадку якої б то не було події необхідно негайно доповісти про це викладачеві та лаборанту.

Одержавши від викладача дозвіл на виконання роботи, студент повинен звернутися до чергового лаборанта й одержати від нього інструкцію із правил роботи на установці, що використовується, посуд, реактиви; після цього з дозволу лаборанта студент може приступити до самостійної роботи. *Без дозволу викладача та лаборанта працювати на приладах й установках категорично забороняється.*

Робота із леткими речовинами проводиться тільки у витяжній шафі. Особливої обережності необхідно дотримуватися при роботі з

легкозаймистими рідинами (діетиловий етер, спирт, ацетон, вуглеводні та ін.). Роботу з останніми треба проводити вдалині від відкритого полум'я та електронагрівальних приладів.

Робота з концентрованими кислотами та лугами дозволяється тільки під тягою; там же треба зливати використані органічні реактиви у спеціально відведені склянки. При розведенні концентрованих розчинів кислот й лугів, а також зважуванні й розтиранні твердих лугів й інших їдких речовин необхідно надягати захисні окуляри й гумові рукавички.

Необхідно обережно поводитись при роботі із електроприладами й електроустаткуванням; при виявленні несправності треба припинити роботу, звернутися до викладача або лаборанта та відключити прилад від мережі.

По закінченню роботи студенти зобов'язані виключити електроприлади, вимити використаний посуд, закрити водопровідні крани, прибрати своє робоче місце, здати лаборанту використаний посуд і реактиви й одержати дозвіл викладача покинути лабораторію.

2. Надання першої допомоги

При невеликих термічних опіках треба змазати обпалене місце гліцерином або спиртом; при більш значних опіках обпалене місце треба змазати маззю від опіків та накладити пов'язку.

При потраплянні на шкіру кислоти необхідно негайно змити кислоту великою кількістю води, потім промити місце, що постраждало, 3 %-ним розчином соди, змазати маззю від опіків. При опіках лугом обпалене місце необхідно промити водою, потім розчином борної кислоти. При потраплянні кислоти або лугу в око необхідно промити його водою, потім розчином соди або борної кислоти відповідно.

У більш важких випадках треба викликати швидку допомогу.

ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

Змістовий модуль 1. Фізична хімія

Вступ

Предмет фізичної хімії. Основні етапи розвитку фізичної хімії як сучасної теоретичної основи хімії. Роль полуміричних законів хімії в становленні фізичної хімії як науки. Зв'язок з іншими природничими науками.

Тема 1. Основи хімічної термодинаміки

Термодинамічні системи, їх класифікація. Стан системи. Інтенсивні та екстенсивні властивості системи. Термодинамічні параметри. Рівняння стану газів. Термодинамічні процеси, їх види. Тепло та робота як форми передачі енергії. Внутрішня енергія, її властивості. Закон Джоуля.

Перший закон термодинаміки, його формулювання та математичний запис. Теплоємність речовин (середня, істинна, ізохорна, ізобарна, зв'язок між ними). Ентальпія. Термохімія. Закон Гесса та висновки з нього. Ізобарний та ізохорний теплові ефекти, зв'язок між ними для процесів, що протікають в ідеальних газах. Стандартні теплоти утворення та теплоти згорання речовин. Залежність теплового ефекту реакцій від температури. Рівняння Кірхгофа (диференційна та інтегральна форми). Залежність теплоємності від температури та розрахунки теплових ефектів реакцій. Таблиці стандартних термодинамічних величин і їх використання в термодинамічних розрахунках. Застосування першого закону термодинаміки до простіших систем (розрахунок теплоти та роботи) та до біологічних систем.

Другий закон термодинаміки, його формулювання та математичний запис. Рівняння другого закону термодинаміки для зворотних та незворотних процесів. Самодовільні процеси. Максимальна робота процесу. Ентропія як функція стану системи. Зміна ентропії в різних процесах. Зміна ентропії в ізольованій системі

та напрямок процесу. Фізичний зміст ентропії. Термодинамічна імовірність. Рівняння Больцмана. Розрахунок зміни ентропії в різних процесах. Третій закон термодинаміки. Розрахунок абсолютного значення ентропії. Застосування другого закону термодинаміки до біологічних систем.

Фундаментальне рівняння Гіббса. Термодинамічні потенціали. Вільна енергія Гіббса та Гельмгольца. Характеристичні функції та їх значення. Зв'язок між зміною вільної енергії та роботою системи. Величини характеристичних функцій як критерії умов рівноваги та самодовільного перебігу хімічних та біологічних процесів. Розрахунок вказаних величин. Рівняння Гіббса-Гельмгольца та його роль в хімії. Хімічний потенціал, його визначення, розрахунок та властивості. Хімічний потенціал ідеального та неідеального газів. Умови рівноваги та самодовільного перебігу процесів у відкритих системах.

Тема 2. Фазова і хімічна рівноваги

Закон діючих мас. Різні види констант рівноваги та зв'язок між ними. Термодинамічне виведення закону діючих мас. Рівняння ізотерми хімічної реакції. Зміна енергії Гіббса та енергії Гельмгольца при хімічній реакції. Розрахунок констант рівноваги хімічних реакцій з використанням таблиць стандартних величин термодинамічних функцій. Залежність константи рівноваги від температури. Рівняння ізобари та ізохори хімічної реакції. Графічне визначення теплового ефекту реакцій. Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє-Брауна. Гетерогенні хімічні рівноваги та особливості їх термодинамічного описання. Гетерогенні системи. Рівновага фаз. Фаза, компонент, ступінь свободи. Правило фаз Гіббса. Однокомпонентні системи. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса та його застосування до різних фазових переходів. Діаграми стану однокомпонентних систем: сірки, вуглецю, води. Термічний аналіз. Діаграми Гіббса. Фізико-хімічний аналіз. Діаграми стану двокомпонентних систем.

Тема 3. Розчини

Рідкий стан речовини, його природа. Роль води як розчинника в життєдіяльності організму. Розчини, їх утворення. Методи виразу концентрації розчинів. Теплові та об'ємні ефекти при утворенні розчинів. Механізм розчинення. Розбавлені розчини неелектролітів, їх властивості. Ідеальні розчини. Тиск насиченої пари рідких розчинів. Закон Рауля. Відхилення від закону Рауля. Обмежена взаємна розчинність рідин. Рівновага рідина-пара в двокомпонентних системах. Різні види діаграм стану систем. Неідеальні розчини та їх властивості. Метод активностей, коефіцієнти активності.

Колігативні властивості розчинів. Температура кипіння та замерзання розчинів. Процеси, що мають місце в розчинах: дифузія, осмос. Ізотонічні, гіпотонічні та гіпертонічні розчини. Значення осмосу для біологічних систем (клітин тварин та рослин). Мембранні рівноваги в розчинах. Рівновага Доннана. Діаграма стану води. Застосування законів Рауля та Вант-Гоффа для розчинів електролітів. Ізотонічний коефіцієнт, його зв'язок зі ступенем дисоціації електроліту. Константа дисоціації (закон розведення Освальда). Активність.

Тема 4. Електрохімія

Розвиток уявлень про будову розчинів електролітів (Т. Гротгус, М. Фарадей, С. Арреніус). Основні положення теорії Арреніуса. Питома та молярна електричні провідності, їх залежність від концентрації та температури. Практичне застосування методів визначення електричної провідності (знаходження ступеня та константи дисоціації, коефіцієнта електричної провідності, розчинності важкорозчинних електролітів, кондуктометричне титрування та ін.). Електрорушійна сила. Рівноважний та стандартний електродні потенціали. Рівняння Нернста. Класифікація електродів. Застосування вимірювання ЕРС гальванічних елементів для визначення термодинамічних величин. Методи вимірювання рН (водневий, хінгідронний, та скляний електроди). Потенціометричне титрування. Біопотенціали.

Тема 5. Хімічна кінетика та каталіз

Основні поняття хімічної кінетики. Формальна хімічна кінетика. Швидкість хімічних реакцій та біологічних процесів в живих організмах. Основний постулат хімічної кінетики. Кінетична класифікація реакцій. Константа швидкості. Молекулярність і порядок реакції. Час піврозпаду. Методи визначення порядку реакції (диференціальні та інтегральні). Складні реакції (послідовні, паралельні, спряжені). Принцип незалежності елементарних стадій. Вплив температури на швидкість хімічної реакції. Енергія активації. Рівняння Арреніуса. Основні теорії хімічної кінетики: теорія активних зіткнень та теорія перехідного стану. Вплив температури на швидкість біологічних процесів.

Фотохімічні реакції. Елементарні фотохімічні процеси. Закон фотохімічної еквівалентності Штарка-Ейнштейна. Квантовий вихід, класифікація реакцій за квантовим виходом.

Каталіз. Каталізатори. Каталітичні реакції, їх загальні особливості. Каталітична дія. Злітний та стадійний механізми каталітичних реакцій. Гомогенний та гетерогенний каталіз. Ферментативний каталіз. Рівняння Міхаеліса-Ментен.

Змістовий модуль 2. Колоїдна хімія

Предмет колоїдної хімії

Колоїдна хімія як наукова основа оптимізації та інтенсифікації гетерогенних процесів, що протікають з участю дисперсних фаз; значення колоїдної хімії для біології та інших областей науки, техніки та різних галузей господарства. Живі організми як колоїдні системи. Дисперсні системи, їх класифікація.

Тема 6. Утворення дисперсних систем

Методи отримання дисперсних систем: конденсаційні (фізична та хімічна конденсація) та диспергаційні. Процеси диспергування в природі. Очищення колоїдних систем: діаліз, електродіаліз, ультрафільтрація.

Мила та ВМС, що здатні утворювати ліофільні колоїдні системи. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ). Методи її визначення. Основи термодинаміки міцелоутворення, роль гідрофобних взаємодій. Солюбілізація, її роль в технологічних процесах та біологічних системах. Колоїдна хімія миючої дії.

Тема 7. Властивості дисперсних систем

Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем

Універсальність молекулярно-кінетичних властивостей розчинів та дисперсних систем. Теорія броунівського руху за Ейнштейном-Смолуховським, експериментальна перевірка теорії Перреном, Сведбергом. Дифузія в колоїдних системах. Рівняння Ейнштейна. Осмотичні явища в колоїдних системах, їх роль в біологічних процесах.

Седиментація в дисперсних системах. Седиментаційно-дифузійна рівновага. Седиментаційний аналіз дисперсних систем. Інтегральна та диференційна криві розподілу частинок за розміром.

Оптичні властивості колоїдних систем

Розсіювання та поляризація світла в колоїдних системах. Закон Релея та умови його застосування. Поглинання світла в дисперсних системах. Застосування закону Ламберта-Бера до мутних середовищ. Забарвлення колоїдних систем. Нефелометрія та турбідиметрія. Ультрамікроскопія. Застосування електронної мікроскопії та рентгенівських методів для дослідження колоїдних систем.

Електричні властивості дисперсних систем

Електрокінетичні явища: електрофорез, електроосмос, потенціали седиментації та протікання. Будова подвійного електричного шару на межі поділу фаз. Дифузний шар подвійного шару. Електрокінетичний потенціал. Подвійний електричний шар частинок гідрофобних золів, білків та поліелектролітів. Вплив індиферентних та неіндиферентних електролітів та специфічної адсорбції на електрокінетичний потенціал. Перезарядка поверхні.

Ізоелектричний стан. Іонний обмін, роль обмінної адсорбції в живій природі та хімічних способах водоочищення.

Тема 8. Поверхневі явища

Молекулярні взаємодії та особливі властивості поверхонь поділу фаз

Поверхня поділу фаз. Питома поверхнева енергія (поверхневий натяг). Явища капілярності та змочування. Встановлення власної форми рідин. Кількісні характеристики змочування: краєвий кут, робота адгезії, теплота змочування. Вибіркове змочування; ліофільні та ліофобні поверхні.

Адсорбція. Адсорбційне рівняння Гіббса. Поверхнево-активні та поверхнево-інактивні речовини. Правило вирівнювання полярностей Ребіндера.

Органічні поверхнево-активні речовини (ПАР) з діфільними молекулами, їх класифікація за будовою молекул (аніонні, катіонні, амфотерні, неіоногенні) та за механізмом дії (змочувачи, диспергатори, стабілізатори, миючі речовини). Уявлення про гідрофільно-олеофільний баланс молекул ПАР. Залежність поверхневого натягу від концентрації розчину ПАР; поверхнева активність. Рівняння Шишковського. Правило Дюкло-Траубе.

Адсорбція фізична та хімічна. Ізотерми адсорбції газів. Локалізована адсорбція газів на твердій поверхні за теорією Ленгмюра. Теорія полімолекулярної адсорбції Поляні. Теорія БЕТ. Особливості адсорбції молекул та іонів із розчинів на твердій поверхні. Природні ПАР, їх роль в біології та біотехнології.

Стійкість дисперсних систем

Агрегативна та седиментаційна стійкість дисперсних систем. Порушення агрегативної стійкості внаслідок протікання самовільних процесів коагуляції, коалесценції, ізотермічної перегонки.

Золі та емульсії. Коагуляція гідрофобних золів електролітами. Основи теорії ДЛФО. Правило Шульце-Гарді. Кінетика швидкої та повільної коагуляції. Пептизація. Взаємна коагуляція золів.

Флокуляція золів поліелектролітами. Колоїдний захист. Стійкість та коагуляція золів та суспензій в технологічних процесах та в природі.

Піни та емульсії. Аерозолі. Будова та стійкість, способи отримання. Коалесценція в пінах та емульсіях. Стійкість та руйнування пін та емульсій. Піногасіння, деемульгування. Стійкість та руйнування аерозолів в природі.

Тема 9. Реологічні властивості дисперсних систем

Структуроутворення в дисперсних системах. Типи дисперсних структур. Гелеутворення та його закономірності. Властивості гелів: сінерезис, набухання, старіння. Рівняння Ейнштейна; причини аномалії густини дисперсних систем. Фізико-хімічна механіка процесів деформації та порушення твердих тіл. Адсорбційний вплив середовища на механічні властивості (міцність та пластичність) твердих тіл та матеріалів – ефект Ребіндера.

ТЕОРЕТИЧНИЙ ЗМІСТ

Змістовий модуль 1. Фізична хімія

Хімічна термодинаміка

Хімічна термодинаміка вивчає закономірності взаємних переходів різних форм енергії при протіканні хімічних процесів. Основними питаннями, на які дає відповідь хімічна термодинаміка, є співвідношення між теплотою та роботою в хімічних реакціях; встановлення можливості самодовільного протікання хімічного процесу та його напрямку; умови хімічної рівноваги. Термодинаміка базується тільки на експериментально виявлених об'єктивних закономірностях, виражених в основних законах термодинаміки.

Термодинаміка не використовує уявлення про молекулярну будову сполук, не вивчає механізм та швидкість процесів.

Основні поняття термодинаміки

Термодинамічна система – тіло або група тіл, що знаходяться у взаємодії і відділені від навколишнього середовища реальними або умовними поверхнями поділу.

Гомогенна система – система, в середині якої відсутні поверхні поділу між її частинами, які розрізняються за властивостями.

Гетерогенна система – система, в середині якої присутні такі поверхні поділу.

Фаза – сукупність гомогенних частин гетерогенної системи, однакових за фізичними та хімічними властивостями, відокремлених від інших частин системи поверхнею поділу.

Ізольована система – система, що не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією, має постійний об'єм.

Закрита система – система, що обмінюється з навколишнім середовищем енергією, але не обмінюється речовиною.

Відкрита система – система, що обмінюється з навколишнім середовищем і речовиною, і енергією.

Сукупність всіх фізичних та хімічних властивостей системи характеризує її *термодинамічний стан*. *Параметри стану* – всі величини, що характеризують яку-небудь макроскопічну властивість розглянутої системи (тиск, об'єм, температура тощо).

Інтенсивні параметри – параметри, незалежні від маси системи (температура, тиск, питома теплоємність тощо).

Екстенсивні або адитивні параметри – параметри, пропорційні масі системи (об'єм, внутрішня енергія, ентропія, ізохорно-ізотермічний потенціал, ізобарно-ізотермічний потенціал, ентальпія тощо).

Для характеристики стану системи немає необхідності вказувати усі її параметри стану. Дослідним шляхом встановлено, що для однозначної характеристики даної системи необхідно використати деяке число параметрів, які називають *незалежними*; всі інші параметри розглядаються як функції незалежних параметрів. В якості незалежних параметрів стану звичайно вибирають параметри, що

піддаються безпосередньому виміру, наприклад: температура (T), тиск (P) і об'єм (V). Рівняння, які зв'язують між собою основні параметри стану речовини, називають рівняннями стану, наприклад, рівняння Менделєєва-Клапейрона і Ван-дер-Ваальса.

Термодинамічний процес – зміна термодинамічного стану системи, який супроводжується зміною хоча б одного параметру стану.

Круговий процес – процес, при якому термодинамічна система, вирушивши з початкового стану і зазнавши ряд змін, повертається у вихідний стан без того, щоб у навколишньому середовищі або в системі залишилися які-небудь зміни.

Оборотний (рівноважний процес) – процес, при якому система проходить через безперервний ряд рівноважних станів.

Повна енергія системи складається з внутрішньої та зовнішньої енергії.

Під зовнішньою енергією розуміють суму енергії руху системи як цілого і потенціальної енергії системи у полі сил (гравітаційних, електромагнітних тощо).

Внутрішня енергія системи – сума кінетичної й потенціальної енергії всіх частинок, що становлять систему. Потенціальна енергія частинок системи – це енергія взаємодії їх між собою. Кінетична енергія частинок – енергія руху, яка є сумою складових: кінетичної енергії поступального, обертального та коливального руху частинок. У цей час не існує можливості визначити абсолютну величину внутрішньої енергії якої-небудь системи, тому що невідомим залишається значення внутрішньої енергії при $T = 0$ К, тому визначають зміну внутрішньої енергії ($\Delta U = U_2 - U_1$), тобто різницю між внутрішньою енергією у кінцевому та початковому стані.

Розрізняють дві форми передачі енергії від однієї системи до іншої: теплота (Q) та робота (A). *Теплота*, – форма передачі енергії шляхом неупорядкованого руху молекул. *Робота* – форма передачі енергії шляхом упорядкованого руху молекул, тобто це переміщення мас, що охоплюють дуже великі кількості молекул (тобто макроскопічних мас) під дією сил, перехід деякої кількості електрики

від більшого електростатичного потенціалу до меншого та ін.). Теплота й робота виникають тільки тоді, коли виникає процес, і характеризують тільки процес. У статичних умовах теплота й робота не існують. Відмінність теплоти й роботи, яка прийнята термодинамікою як вихідне положення, і протиставлення теплоти роботі має сенс тільки для тіл, що складаються з безлічі молекул, тому що для однієї молекули або для сукупності декількох молекул поняття теплоти й роботи втрачає зміст. Тому термодинаміка розглядає лише тіла, що складаються з великої, але кінцевої кількості молекул, тобто макроскопічні системи.

Перший закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки є постулатом – він не може бути доведений логічним шляхом або отриманий з яких-небудь більш загальних положень. Перший закон термодинаміки є математичною формою виразу закону збереження та перетворення енергії: енергія ізольованої системи тіл є величиною незмінною, яка не залежить від характеру процесів, що протікають в системі, хоча ці процеси можуть супроводжуватися переходом енергії від однієї частини системи до другої. Істинність цього постулату підтверджується тим, що жоден з його висновків не суперечить досліду. Перший закон термодинаміки встановлює співвідношення між теплотою Q , роботою A й зміною внутрішньої енергії системи ΔU .

Постійне еквівалентне співвідношення між теплотою й роботою при їхніх взаємних переходах встановлено в класичних дослідах Джоуля. Теплоту й роботу в циклічному процесі доцільно записати як інтеграл нескінченно малих (елементарних) теплот δQ і нескінченно малих (елементарних) робіт δA ,

$$\oint \delta A = J \cdot \oint \delta Q, \quad (1)$$

де J – коефіцієнт пропорційності, який називається механічним еквівалентом теплоти; його можна прийняти рівним одиниці, виразивши теплоту й роботу в однакових одиницях виміру (Дж).

Рівняння (1) являє собою закон збереження енергії для окремого випадку перетворення роботи у теплоту.

Для некругового процесу рівність (1) не зберігається. Оскільки межі інтегрування в загальному випадку довільні, то різниця $\delta Q - \delta A$ для елементарного термодинамічного процесу буде дорівнювати dU . Величина dU залежить тільки від початкового та кінцевого стану системи, тому вона є повним диференціалом функції стану системи. Отримуємо рівняння, що є математичним записом першого закону термодинаміки в диференційному вигляді:

$$\delta Q = \delta A + dU \quad (2)$$

$$Q = A + \Delta U \quad (3)$$

Рівняння (3) є математичним записом першого закону термодинаміки в інтегральному вигляді.

В термодинаміці прийнята така система знаків: $\Delta U > 0$ – енергія системи зростає; $Q > 0$, коли теплота додається до системи; $A > 0$, коли робота виконується системою.

Формулювання першого закону термодинаміки:

Теплота, підведена до системи, витрачається на здійснення системою роботи проти зовнішніх сил та на зміну внутрішньої енергії системи.

Неможливо побудувати вічний двигун 1-го роду (пристрій, що виконує механічну роботу без витрати енергії).

Розглянемо застосування першого закону термодинаміки для визначення роботи, що здійснюється системою в різних термодинамічних процесах. Робота δA у загальному випадку складається із двох частин: з роботи проти сил зовнішнього тиску P , яка дорівнює PdV (ця робота пов'язана зі зміною об'єму системи V), і нетто (корисної) роботи δW , куди входять усі інші види роботи (робота проти сил хімічної спорідненості, поверхневих, електричних та інших сил):

$$\delta A = PdV + \delta W. \quad (4)$$

Якщо $\delta W = 0$, то $\delta A = PdV$. Будемо розглядати найпростіший випадок – роботу оборотного рівноважного розширення ідеального газу. Робота розширення ідеального газу дорівнює:

$$\delta A = PdV \quad \text{або} \quad A = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (5)$$

Ізохорний процес ($V = \text{const}$; $dV = 0$)

Оскільки робота розширення дорівнює добутку тиску на зміну об'єму, для ізохорного процесу одержуємо:

$$\delta A = PdV = 0 \quad \text{або} \quad A = P\Delta V = 0 \quad (6)$$

Ізотермічний процес ($T = \text{const}$)

З рівняння стану одного моль ідеального газу $PV = RT$ одержуємо:

$$P = \frac{RT}{V} \quad (7)$$

Звідси:

$$\delta A = PdV = RT \frac{dV}{V} \quad (8)$$

Проінтегрував вираз (8) від V_1 до V_2 , одержимо

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (9)$$

Ізобарний процес ($P = \text{const}$)

В ізобарному процесі робота ідеального газу проти зовнішнього тиску дорівнює:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) \quad (10)$$

Застосуємо для виразу (10) рівняння стану 1 моля ідеального газу та одержимо:

$$A = R(T_2 - T_1) \quad (11)$$

Адіабатичний процес ($Q = 0$)

В адіабатичному процесі робота розширення відбувається за рахунок зменшення внутрішньої енергії ідеального газу (охолодження газу):

$$A = -\int_1^2 dU = \int_{T_2}^{T_1} C_V dT, \quad (12)$$

де C_V – ізохорна теплоємність.

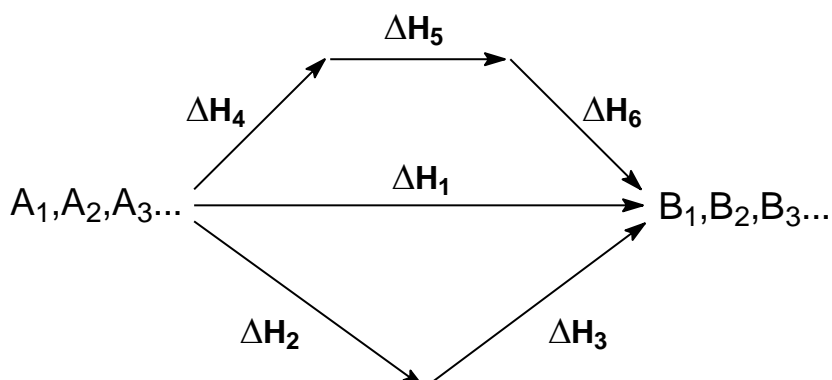
Термохімія. Закон Гесса

Як відомо, більшість хімічних реакцій супроводжується виділенням (екзотермічні реакції) або поглинанням (ендотермічні реакції) теплоти. Тепловий ефект хімічної реакції – кількість теплоти, що виділилася або поглинулася під час реакції.

Перший закон термодинаміки дає можливість розрахувати тепловий ефект хімічної реакції при різних умовах її проведення. Теплові ефекти, що супроводжують протікання хімічних реакцій, є предметом вивчення одного з розділів хімічної термодинаміки – *термохімії*. В термохімії прийнята система знаків, протилежна системі знаків в термодинаміці. Основним законом термохімії є закон Гесса, що є окремим випадком першого закону термодинаміки:

Тепловий ефект хімічної реакції, проведеної в ізобарно-ізотермічних або ізохорно-ізотермічних умовах, залежить тільки від природи вихідних речовин і продуктів реакції, не залежить від характеру і числа проміжних стадій й дорівнює сумі теплових ефектів цих стадій.

Розглянемо деякий узагальнений хімічний процес перетворення вихідних речовин $A_1, A_2, A_3\dots$ у продукти реакції $B_1, B_2, B_3\dots$, що може бути здійснений різними шляхами в одну або кілька стадій:



Відповідно до закону Гесса, теплові ефекти всіх цих реакцій зв'язані наступним співвідношенням:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6. \quad (13)$$

Визначимо деякі поняття, які використовують в термохімії.

Теплота утворення речовини – тепловий ефект реакції утворення 1 моль складної речовини з простих. Теплоти утворення

простих речовин приймаються рівними нулю. Теплоти утворення записуються $\Delta_f H$.

Теплота згоряння речовини – тепловий ефект реакції окислення 1 моль речовини в надлишку кисню до утворення вищих стійких оксидів. Теплоти згоряння записуються $\Delta_c H$.

Теплота розчинення – тепловий ефект процесу розчинення 1 моль речовини в нескінченно великій кількості розчинника. Теплота розчинення складається із двох складових: теплоти руйнування кристалічної ґратки і теплоти сольватації:

$$\Delta H_{роз} = \Delta H_{кр} + \Delta H_{сольв} \quad (14)$$

Оскільки $\Delta H_{кр}$ завжди позитивна (на руйнування кристалічних ґраток необхідно затратити енергію), а $\Delta H_{сольв}$ завжди негативна, знак $\Delta H_{роз}$ визначається співвідношенням абсолютних величин $\Delta H_{кр}$ і $\Delta H_{сольв}$:

$$\Delta H_{роз} = |\Delta H_{кр}| - |\Delta H_{сольв}| \quad (15)$$

Інтегральна теплота розчинення ΔH_m – кількість теплоти, що виділяється або поглинається при розчиненні 1 моль речовини в такій кількості розчинника, щоб вийшов розчин концентрації m .

Практичне значення закону Гесса полягає в тому, що він дозволяє розраховувати теплові ефекти кінцевих хімічних процесів за тепловими ефектами їх проміжних стадій. У термохімічних розрахунках звичайно використовують наслідки зі закону Гесса:

1. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот утворення продуктів реакції й вихідних речовин, помножених на стехіометричні коефіцієнти.

$$\Delta_r H = \sum_{\text{прод}} n_\gamma \Delta_f H - \sum_{\text{вих}} n_i \Delta_f H \quad (16)$$

2. Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці сум теплот згоряння вихідних речовин і продуктів реакції, помножених на стехіометричні коефіцієнти.

$$\Delta_r H = \sum_{\text{вих}} n_i \Delta_c H - \sum_{\text{прод}} n_\gamma \Delta_c H \quad (17)$$

3. Тепловий ефект розкладу якої-небудь хімічної сполуки дорівнює за абсолютною величиною і протилежний за знаком тепловому ефекту утворення цієї сполуки.

$$\Delta H_{\text{розкл}} = -\Delta H_{\text{утв}}. \quad (18)$$

Величини теплових ефектів хімічних реакцій залежать від умов, у яких проводяться реакції. Тому для зрівняння теплових ефектів реакцій їх табличні значення відносять до стандартних умов – температури 298 К и тиску 101325 Па (760 мм. рт. ст.; 1 атм.); величини теплових ефектів за даних умов називають стандартними тепловими ефектами – ΔH_{298}^0 , ΔU_{298}^0 , теплоти утворення та згоряння речовин в стандартних умовах записують відповідно $\Delta_f H_{298}^0$ та $\Delta_c H_{298}^0$. Як приклад розглянемо розрахунок теплового ефекту реакції утворення сульфату алюмінію з α -корунду за стандартними теплотами утворення речовин.

$$\begin{aligned} Al_2O_{3(кр)} + 3SO_{3(г)} &= Al_2(SO_4)_{3(кр)}; \Delta_r H_{298}^0 \text{ -?} \\ \Delta_r H_{298}^0 &= [1 \cdot \Delta_f H_{298}^0(Al_2(SO_4)_3)] - [1 \cdot \Delta_f H_{298}^0(Al_2O_3) + 3 \cdot \Delta_f H_{298}^0(SO_3)] \\ \Delta_r H^0 &= 1 \text{ моль} \cdot \left(-3434,0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) - \left[1 \text{ моль} \cdot \left(-1675,0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) + 3 \text{ моль} \cdot \left(-395,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) \right] \\ &= -573,1 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Теплоємність речовин. Середня, істинна, ізобарна та ізохорна теплоємність

Здатність систем поглинати і виділяти тепло тісно зв'язана з їх теплоємністю. Визначення теплоємності системи є найважливішим етапом будь-якого термодинамічного вивчення системи. Теплоємністю називають кількість тепла, яке необхідно надати тілу, щоб нагріти його на один градус. Під питомою теплоємністю розуміють кількість тепла, необхідне для нагрівання на один градус одного кілограма (кг) або грама (г) речовини, під молярною – одного моль. Таким чином, розмірність теплоємності Дж/(кг·К), Дж/(моль·К). Оскільки теплоємність залежить від температури (із збільшенням температури вона збільшується), то розрізняють

середню теплоємність \bar{C} (в інтервалі температур від T_1 до T_2) та істинну C (при температурі T). Середня теплоємність:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}, \quad (19)$$

де Q – кількість тепла, яке необхідно надати системі, щоб нагріти її від температури T_1 до температури T_2 .

Істинна теплоємність:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (20)$$

де $\frac{\delta Q}{dT}$ – відношення нескінченно малої кількості теплоти, наданої 1 молю речовини, до зміни температури.

Теплоємність речовин визначають або при постійному тиску, або при постійному об'ємі. У зв'язку з цим розрізняють теплоємності при постійному тиску – C_P і при постійному об'ємі – C_V . Першу називають ізобарною теплоємністю, а другу – ізохорною.

Залежність теплового ефекту реакції від температури.

Рівняння Кірхгофа

У загальному випадку тепловий ефект хімічної реакції залежить від температури й тиску, при яких проводиться реакція. Впливом тиску на величину теплового ефекту хімічної реакції звичайно нехтують; вплив температури на величину теплового ефекту визначається за рівнянням Кірхгофа:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT, \quad (21)$$

де ΔH_{T_1} та ΔH_{T_2} – теплові ефекти реакції при температурах T_1 та T_2 ; ΔC_P – зміна ізобарної теплоємності речовини в ході реакції.

Другий закон термодинаміки

Перший закон термодинаміки встановлює існування у кожній системі однозначної функції стану – внутрішньої енергії U , яка не змінюється при будь-яких процесах, що відбуваються всередині термодинамічно замкненої ізольованої системи. Другий закон термодинаміки встановлює існування у кожній системі другої

однозначної функції стану системи – ентропії S , яка при будь-яких самовільних (необоротних) процесах всередині термодинамічно замкненої системи завжди збільшується, а при рівноважних (оборотних) – не змінюється. Таким чином, якщо перший закон термодинаміки являє собою закон про внутрішню енергію системи, то другий являє собою закон про ентропію.

Другий закон термодинаміки має декілька формулювань, які наведені нижче:

Ломоносов (1747) і Клаузіус (1850): “Теплота не може переходити самовільно від тіла з нижчою температурою до тіла з вищою температурою”.

Томсон (1850): “Якщо деяка кількість тепла переходить від тіла більш нагрітого до тіла менш нагрітого, то ніколи ця кількість тепла не може бути націло перетворена в роботу, частина завжди залишається у вигляді тепла”.

Планк (1879): “Неможливо збудувати періодично функціонуючу машину, яка не виробляє нічого, крім підняття вантажу і охолодження теплового резервуару”.

Другий закон термодинаміки відкидає можливість створення вічного двигуна другого роду, під яким мається на увазі пристрій, який повністю перетворює теплоту у роботу (в кожному пристрої частина теплоти, яка передана робочому тілу, переходить до другого тіла (холодильника), яке має більш низьку температуру). Другий закон термодинаміки історично пов’язують з ім’ям Клаузіуса, який одним з перших сформулював цей закон та проаналізував його (1850 р.). До цього відкриття Клаузіус прийшов внаслідок всебічного вивчення робіт Саді Карно. При аналізі роботи теплових машин Карно показав, що коефіцієнт корисної дії (ККД) не залежить від робочої речовини машини, а визначається тільки різницею температур тіл.

Клаузіус показав, що теорема Карно може бути доведена, якщо ввести положення (у вигляді постулату): «Теплота не може самовільно переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого». Тут головний сенс твердження полягає у слові «самовільно».

Розглянемо теплову машину, що перетворює теплоту в роботу (рис. 1):

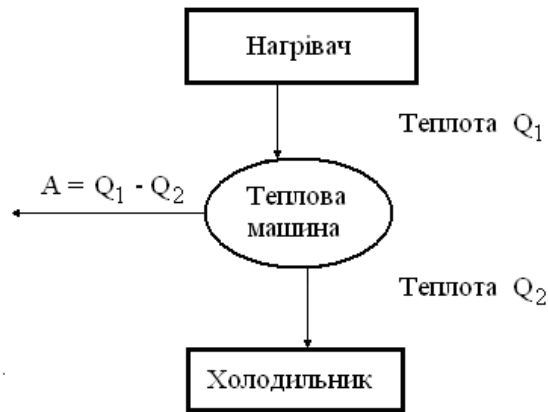


Рис. 1. Схема перетворення теплоти в роботу

Теплова машина буде джерелом роботи, якщо робоче тіло бере участь у круговому процесі між нагрівачем та холодильником, що мають різну температуру. Можна записати таке співвідношення:

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (22)$$

де Q_1 – кількість теплоти, яка взята у нагрівача (тепловіддавача) з температурою T_1 ; Q_2 – кількість теплоти, що віддається холодильнику (теплоприймачу) з температурою T_2 ; $Q_1 - Q_2 = A$ дорівнює роботі, що здійснюється робочим тілом машини. Співвідношення справедливе для оборотних процесів. Для необоротних процесів співвідношення (22) необхідно замінити на нерівність

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (23)$$

У загальному випадку для будь-яких процесів можна записати

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (24)$$

Рівняння (23) можна записати у вигляді:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}. \quad (25)$$

Відношення кількості переданої теплоти до температури нагрівача (тепловіддавача) або холодильника (теплоприймача) має назву *приведеної теплоти*.

Формула (25) означає, що при здійсненні циклу Карно приведені теплоти в процесах ізотермічного розширення та стиску однакові.

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (26)$$

Математичний аналіз показує, що повинна існувати деяка функція, зміна якої не залежить від шляху процесу, тобто вона повинна мати властивості функції стану системи:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (27)$$

Ця функція « S » була введена Клаузіусом і дістала назву *ентропії*. У необоротних процесах при $Q_{\text{необор}} < Q_{\text{обор}}$:

$$\oint \frac{Q_{\text{необор}}}{T} < 0 \quad \text{або} \quad dS > \frac{\delta Q_{\text{необор}}}{T}. \quad (28)$$

У загальному випадку для будь-яких процесів можна записати

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (29)$$

Співвідношення (29) є загальним математичним виразом другого закону термодинаміки і має назву *нерівність Клаузіуса*.

Величини зміни ентропії показує, чи буде процес протікати самовільно за адіабатичних умов, а саме: якщо $\Delta S > 0$, буде; якщо $\Delta S < 0$, не буде; якщо $\Delta S = 0$, у системі настає рівновага, тобто ми маємо справу з оборотним процесом.

Фізичний зміст ентропії

Будь-який стан системи характеризується певною сукупністю значень тиску, температури та об'єму, або як кажуть, макростан системи може бути реалізований значним числом мікростанів, які ми не можемо розрізнити. Для опису мікростану необхідні відомості про положення кожної молекули в просторі та розподіл енергії між ними. Ймовірність кожного макростану пропорційна числу мікростанів, за допомогою яких воно може бути реалізоване. Це число мікростанів

має назву *термодинамічної ймовірності* W . Воно характеризує міру ймовірності стану системи. За фізичним змістом термодинамічна ймовірність більше за одиницю або дорівнює їй. Больцман висунув гіпотезу, згідно з якою у самовільних процесах кінцевий стан більш імовірний, ніж початковий, тому він повинен бути реалізований більшим числом мікростанів, ніж початковий. З іншого боку, самовільний процес в ізольованій системі, як відомо, супроводжується зростанням ентропії. Зв'язок між ентропією та термодинамічною ймовірністю надається у вигляді рівняння Больцмана:

$$S = k_0 \ln W, \quad (30)$$

де $k_0 = \frac{R}{N_A}$ – стала Больцмана ($k_0 = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹).

Співвідношення показує, що збільшення ентропії відповідає переходу до стану з більшою термодинамічною ймовірністю.

Виходячи з формули Больцмана, Планк (1912) постулював, що кристалічні тіла мають найменшу термодинамічну ймовірність при температурі $T = 0$. За Планком, при $T = 0$, $W = 1$ і $S = 0$ (даному макростану відповідає один мікростан, оскільки положення мікрочастинок строго фіксовано). Постулат Планка часто називають третім законом термодинаміки. Він робить принципово можливим обчислення абсолютних значень ентропій систем.

Термодинамічні характеристичні функції – енергія Гіббса та енергія Гельмгольца

Згідно з I законом термодинаміки $\delta Q = \delta A + dU$. Згідно з II законом термодинаміки $\delta Q = TdS$. Узагальнене рівняння I та II законів термодинаміки:

$$TdS = \delta A + dU \quad (31)$$

В умовах $V, T = const$ можна отримати вираз

$$F = U - TS; \quad (32)$$

В умовах $P, T = const$

$$G = H - TS. \quad (33)$$

Величина $-\Delta F$ дорівнює максимальній роботі проти зовнішніх сил, зв'язаних зі зміною об'єму, а величина $-\Delta G$ дорівнює максимально корисній роботі проти зовнішніх сил (сил хімічної спорідненості, електричних, поверхневих сил тощо).

Функція F була введена Гельмгольцем у 1882 р. і тому отримала назву *функції Гельмгольца* або вільної енергії Гельмгольца. Функція G була введена Гібсом у 1875 р. й аналогічно має назву *функції Гібса*, або вільної енергії Гібса. Функції F та G називають ще *ізохорно-ізотермічним* та *ізобарно-ізотермічним потенціалами* відповідно. Вони являють собою функції стану системи; їх зміна не залежить від шляху процесу. Відповідно до цього, значення максимально корисної роботи також не залежить від шляху процесу.

При вивченні цих величин слід звернути увагу на те, що вони можуть виконувати роль термодинамічних потенціалів та характеристичних функцій.

Характеристичною є така функція визначеної пари незалежних змінних, за допомогою якої (або її похідних) за розглядуваними змінними можна виразити всі термодинамічні властивості системи. Такі властивості мають функції $F=f(T,V)$ та $G=f(T,P)$. Зміни термодинамічних потенціалів ΔF та ΔG можуть бути обрані як критерій самовільного протікання процесу в неізольованій системі; причому в самовільних процесах значення ΔF та ΔG менше нуля. Умовою рівноваги термодинамічної системи є умова мінімуму цих значень, тобто рівність нулю значень ΔF та ΔG .

Змістовий модуль 2. Колоїдна хімія

Класифікації дисперсних систем

Залежно від агрегатного стану дисперсної фази та дисперсійного середовища всі дисперсні системи можна розділити на 9 типів (табл.1).

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом

№ типу сис-ми	Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Умовне познач. системи	Тип системи	Приклади
1	Тверде тіло	Газ	Т/Г	Аерозолі	Дими, пил
2	Рідина	Газ	Р/Г	Аерозолі	Тумани
3	Газ	Газ	Г/Г	Не існує	
4	Тверде тіло	Рідина	Т/Р	Ліозолі, суспензії	Бактерії
5	Рідина	Рідина	Р/Р	Емульсії	Нафта
6	Газ	Рідина	Г/Р	Газові емульсії, піни	Мильна піна
7	Тверде тіло	Тверде тіло	Т/Т	Тверді колоїдні розчини	Сплави
8	Рідина	Тверде тіло	Р/Т	Капілярні системи, гелі	Ґрунти
9	Газ	Тверде тіло	Г/Т	Пористі і капілярні системи, ксерогелі	Хліб, силікагель

Класифікація за ступенем структурованості. Всі дисперсні системи можна розділити на два класи: *вільнодисперсні системи*, у яких частинки дисперсної фази здатні вільно переміщуватися в дисперсійному середовищі (ліозолі, розведені суспензії, емульсії, аерозолі). *Зв'язнодисперсні або структуровані системи* – системи, в яких частинки дисперсної фази пов'язані одна з одною за рахунок міжмолекулярних сил і не можуть вільно рухатися, а здійснюють лише коливальні рухи в місцях їх розташування. В результаті міжмолекулярної взаємодії утворюється суцільна просторова сітка – матриця або своєрідний каркас. До структурованих дисперсних систем належать системи з твердим дисперсійним середовищем. Це капілярно-пористі тіла, мембрани, гелі, студені, піни, тверді розчини та ін.

Класифікація за ступенем дисперсності. Системи поділяються на *ультрамикрогетерогенні*, розмір частинок від 10^{-9} до 10^{-7} м (від 1 до 100 нм), *мікрогетерогенні* з розміром частинок від 10^{-7} до 10^{-5} м (від 0,1 до 10 мкм) і *грубодисперсні* з частинками, розмір яких

перевищує 10^{-5} м. Ультрамикрогетерогенні системи часто називають істинно колоїдними або просто колоїдними.

Класифікація за міжфазною взаємодією. У залежності від характеру взаємодії між речовинами дисперсної фази і дисперсійного середовища дисперсні системи можуть бути *ліофільними (розчини поверхнево-активних речовин)* чи *ліофобними (золі металів)*.

Одержання та очистка дисперсних систем

Існують *диспергаційні* і *конденсаційні* методи одержання дисперсних систем. Для одержання дисперсних систем *методом диспергування* використовують *механічне* (дробарки, жорна, ступки, млини різних типів), *ультразвукове* (ультразвукові коливання), *електричне* (вольтова дуга, електрогідравлічний ефект) *диспергування* і *пептизацію*. Суть *пептизації* полягає в тому, що свіжий (пухкий) осад переводять у золь шляхом його обробки пептизатором: розчином електроліту, розчином ПАР або розчинником. Диспергаційні методи не можуть бути використані для одержання дисперсних систем з розміром частинок дисперсної фази меншими за 10^{-7} м.

Конденсаційні методи поділяють на хімічні та фізичні. Хімічна конденсація – це хімічна реакція, що призводить до утворення малорозчинного продукту: *гідроліз, відновлення, окиснення, реакції подвійного обміну*. До фізичних методів одержання дисперсних систем відносяться – *метод конденсації парів і метод заміни розчинника*.

Очистка колоїдних розчинів

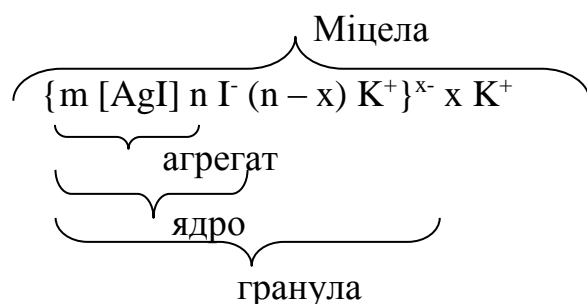
Одержані тим чи іншим способом колоїдні розчини майже завжди забруднені домішками, найчастіше електролітами, що значно знижує їх стійкість. Для отримання стійких систем золі очищають від домішок. Очищення колоїдних розчинів можна проводити за допомогою *діалізу, електродіалізу та ультрафільтрації*.

Діаліз – метод розподілу компонентів розчину, заснований на різній дифузії їх через мембрану. Цей метод використовують в основному для відділення частинок золю, що не проходять через

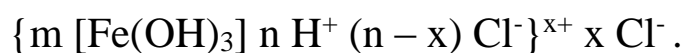
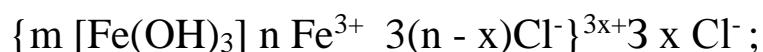
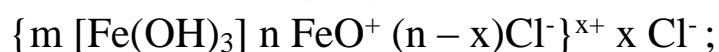
мембрану, від істинно розчинених речовин, які добре дифундують через неї. Більш досконалим є метод очистки колоїдних розчинів, що отримав назву *електродіалізу*. Електродіаліз – це процес діалізу, який проводять в постійному електричному полі.

Ультрафільтрація – очистка під підвищеним тиском чи при розрідженні (вакуумі). Використовуючи мембрани з визначеним діаметром пір, можна розділяти частинки дисперсної фази на фракції. Так було знайдено розміри деяких вірусів та бактерій.

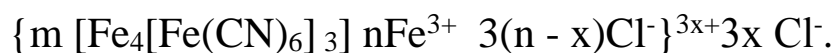
Частинку дисперсної фази ультрамікрогетерогенної системи разом з подвійним електричним шаром (ПЕШ) називають *міцелою*. Внутрішню частину міцели становить електронейтральний *агрегат* основної речовини. На поверхні агрегату розташовані потенціалвизначаючі іони. Агрегат з потенціалвизначаючими іонами називається *ядром* міцели. Ядро разом з адсорбційним шаром протиіонів називається *гранулою*. Гранулу оточують протиіони дифузного шару. Іноді термін «частинка» використовується замість терміну «гранула». Гранула разом з дифузною частиною ПЕШ називається *міцелою*. Міцела на відміну від гранули електронейтральна. Золь AgI, міжміцелярною рідиною якого є розчин KI, має формулу міцели:



Міцела золю Fe(OH)₃ в залежності від умов отримання золю:



Міцела золю берлінської блакиті в залежності від умов отримання золю:



ЛАБОРАТОРНІ ЗАНЯТТЯ

Заняття № 1

Тема: Термодинаміка. Калориметричне визначення інтегральної теплоти розчинення солі у воді.

Мета: Експериментально визначити теплоту розчинення солі у воді.

Лабораторна робота 1

Визначення інтегральної теплоти розчинення солі у воді

Виконання роботи: Робота виконується в калориметрі з використанням термометра Бекмана.

Виконання експерименту йде в два етапи:

- Визначення постійної калориметра;
- Визначення інтегральної теплоти розчинення солі.

Дослід № 1

1. Зважити наважку солі КСl, зазначену викладачем, з точністю до 0,01 г.
2. У посудину Дьюара залити 1000 мл дистильованої води, занурити термометр Бекмана, мішалку і вимірювати температуру з інтервалом 30 сек до встановлення постійного значення (не менш, ніж 3–4 незмінних значення температури).
3. У воду, що знаходиться в посудині Дьюара, ввести сіль КСl, швидко закрити посудину і продовжити вимір температури кожні 30 сек до встановлення постійного значення (зазначити різкий стрибок температури).
4. Побудувати графік зміни температури від часу.
5. Визначити зміну температури Δt графічним шляхом.
6. Розрахувати постійну калориметру, вважаючи, що тепловий ефект розчинення солі КСl дорівнює 17,55 кДж /моль, з рівняння:

$$K = \frac{\Delta H \cdot m}{\Delta t \cdot M}, \quad (1)$$

де K – постійна калориметру, ΔH – теплота розчинення досліджуваної солі (KCl), Дж /моль; m – наважка солі, г; M – молекулярна маса досліджуваної солі; Δt – знайдена зміна температури за графіком.

Дослід № 2. Визначення інтегральної теплоти розчинення солі

1. Зважити сіль за завданням викладача з точністю до 0,01 г.
2. У посудину Дьюара залити 1000 мл дистильованої води, занурити термометр Бекмана, вимірювати температуру з інтервалом 30 сек до встановлення постійного значення.
3. Додати у посудину наважку досліджуваної солі і продовжувати вимірювання температури з інтервалом 30 сек до встановлення постійного значення.
4. Побудувати графік в координатах час-температура і знайти Δt .
5. Визначити тепловий ефект розчинення солі за формулою:

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t \cdot M}{m}. \quad (2)$$

Експериментальні дані записують у вигляді таблиці:

Час, сек	0	30	60	90	120	150		
Відн темп									

Знаходять в довіднику теплоту розчинення відповідної солі. За результатами експериментальних досліджень роблять висновки щодо точності експерименту та характеру досліджуваних реакцій.

Задачі

Задача 1. Один моль ідеального газу при 25 °С та тиску 1 атм, розширюється оборотно та ізотермічно до 5 атм. Розрахуйте роботу, теплоту, зміну внутрішньої енергії, ентальпії.

Задача 2. Ентальпія згоряння глюкози, фруктози та цукрози при 25 °С дорівнюють відповідно -2802, -2810 и -5644 кДж/моль. Розрахуйте теплоту гідролізу цукрози.

Задача 3. Визначити тепловий ефект реакції отримання діетіламіноетанолу (напівпродукт при одержанні новокаїну) в стандартних умовах:

$(C_2H_5)_2NH + (CH_2)_2O = (C_2H_5)_2N(CH_2CH_2OH)$, якщо є стандартні теплоти утворення речовин:

Речовина:	ΔH^0_{298} , кДж/моль
$(C_2H_5)_2NH$	-81,6
$(CH_2)_2O$	-48,8
$(C_2H_5)_2N(CH_2CH_2OH)$	-341,6

Домашнє завдання

1. Термодинамічні параметри. Термодинамічні процеси: самочинні та несамочинні, рівноважні та нерівноважні.
2. Перший закон термодинаміки. Термохімія. Закон Гесса та наслідки. Застосування в біології.
3. Другий закон термодинаміки. Ентропія.
4. Роль фізичної хімії в розвитку хімії та біології.

Контрольні питання

1. Термодинамічна система. Типи термодинамічних систем (відкрита, замкнута, ізольована), (гомогенна, гетерогенна).
2. Внутрішня енергія, теплота, робота.
3. Перший закон термодинаміки. Формулювання. Навести рівняння в інтегральному і диференціальному вигляді.
4. Перший закон термодинаміки для ізобарного, ізохорного та ізотермічного процесів. Назвіть постійні параметри в кожному процесі.
5. Теплоємність. В яких одиницях вимірюється. Види теплоємності: питома, молярна, ізобарна, ізохорна.
6. Тепловий ефект хімічної реакції. Екзо- і ендотермічні реакції.

7. Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури. Рівняння Кірхгофа в інтегральній і диференціальній формах.
8. Що таке внутрішня енергія? Внутрішня енергія як термодинамічна функція.
9. Ентальпія як термодинамічна функція.
10. Наведіть визначення стандартної ентальпії утворення хімічних речовин. Чому дорівнює стандартна ентальпія утворення простих речовин? Назвіть стандартні умови реакції (температура, тиск).
11. Стандартна ентальпія згоряння хімічних речовин. Чому дорівнює стандартна ентальпія згоряння вищих оксидів? Назвіть стандартні умови реакції (температура, тиск).
12. Як за стандартною ентальпією утворення вихідних речовин і продуктів реакції обчислити стандартну ентальпію хімічної реакції?
13. Як за стандартною ентальпією згоряння вихідних речовин і продуктів реакції обчислити стандартну ентальпію хімічної реакції?
14. Теплота розчинення солі. З яких теплових ефектів вона складається?
15. Термохімія. Закон Гесса.
16. Наслідки із закону Гесса. Способи розрахунку ентальпій реакцій з використанням наслідків із закону Гесса.
17. Термодинамічні змінні. Екстенсивні і інтенсивні параметри. Температура, тиск, об'єм.
18. Другий закон термодинаміки, формулювання. Математичний запис.
19. Самовільні та несамовільні процеси. Ентропія як термодинамічна функція.
20. Абсолютне значення ентропії. Способи обчислення стандартної ентропії хімічної реакції.
21. Енергія Гельмгольца як термодинамічна функція. Критерій протікання самовільних процесів в ізохорно-ізотермічних умовах.
22. Енергія Гіббса як термодинамічна функція. Критерій протікання самовільних процесів в ізобарно-ізотермічних умовах.

23. Хімічний потенціал як термодинамічна функція. Вираз хімічного потенціалу.
24. Ізотерма хімічної реакції.
25. Ізобара хімічної реакції. Ізохора хімічної реакції.
26. Константи рівноваги хімічних реакцій. Взаємозв'язок між константами рівноваги, вираженими через концентрацію, тиск.
27. Зрушення хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє. Як впливає на зміщення рівноваги зміна тиску, температури, концентрацій реагуючих речовин.
28. Умови фазової рівноваги. Правило фаз Гіббса. Ступінь свободи, компонент, фаза.
29. Фазова рівновага. Рівняння Клаузіуса-Клапейрона. Фазові переходи. Види фазових переходів.
30. Екстракція. Закон розподілу Нернста-Шилова. Що таке коефіцієнт розподілу, від чого він залежить?

Заняття № 2

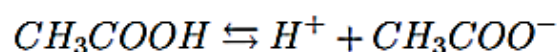
Тема: Розчини неелектролітів та електролітів. Визначення константи дисоціації слабкого електроліту.

Мета: Вивчити властивості розчинів неелектролітів та електролітів. Визначити ступінь дисоціації слабкого електроліту методом електричної провідності.

Лабораторна робота 2

Визначення константи дисоціації слабкого електроліту методом електричної провідності

Процес дисоціації слабких електролітів можна представити як зворотну хімічну реакцію.



$$K = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (1)$$

Для визначення константи дисоціації слабких електролітів вимірюють питому електричну провідність розчинів за допомогою кондуктометра. Згідно із законом розбавлення Оствальда:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad (2)$$

Ступінь дисоціації знаходять зі значень молярної електропровідності:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (3)$$

Молярну електропровідність отримують з експериментальних даних. Для цього вимірюють питому електричну провідність розчинів електролітів різної концентрації:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C} \quad (4)$$

κ – питома електропровідність розчину; C – молярна концентрація.

Молярну провідність при нескінченному розведенні знаходимо згідно із законом Кольрауша:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^- \quad (5)$$

Виконання роботи:

1. Методом послідовного розведення готують розчини слабого електроліту за завданням викладача.
2. Вимірюють величину питомої електропровідності розчинів.
3. Проводять розрахунки за представленими рівняннями.

Отримані дані заносять в таблицю:

Експериментальні дані	Н ₂ О дист.	С _М , моль/л (СН ₃ СООН)			
		0,01	0,05	0,1	0,5
Питома електрична провідність κ , Ом ⁻¹ м ⁻¹					
Молярна електрична провідність λ , м ² /Ом моль	—				
λ_{∞} , м ² /Ом моль	—				
Ступінь дисоціації α , %	—				
Константа дисоціації кислоти, $K_{дис}$ (експерим.)	—				
$K_{дис}$ (експерим.) середня	—				
Константа дисоціації кислоти, $K_{дис}$ (довідк.)	—				

Порівнюють отриману константу дисоціації з довідковими даними, роблять висновок щодо методу дослідження.

Задачі

Задача 1. Визначте молярну концентрацію розчину цукрози, який ізотонічний плазмі крові при 310 К. Осмотичний тиск плазми крові $8 \cdot 10^5$ Па.

Задача 2. Визначити температуру замерзання розчину, що містить 15 г метилового спирту в 1000 г води. Кріоскопічна стала води 1,86 град/моль.

Задача 3. До води масою 0,5 кг, додали 21,66 г етиленгліколю. Обчислити температуру замерзання отриманого розчину. Молярна маса етиленгліколю 62 г/моль. $K_{кр}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$ град/моль.

Контрольні питання

1. Розчини: класифікація, теорії утворення розчинів. Способи вираження концентрації розчинів.
2. Осмос і осмотичний тиск. Рівняння Вант-Гоффа.

3. Відносне зниження тиску пари розчинника над розчином. Закон Рауля.
4. Відхилення від закону Рауля.
5. Підвищення температури кипіння розчинів. Ебуліоскопія.
6. Зниження температури замерзання розчинів. Кріоскопія.
7. Теорія дисоціації Арреніуса.
8. Ступінь дисоціації електролітів у водних розчинах. Сильні і слабкі електроліти.
9. Слабкі електроліти. Константа дисоціації. Закон розведення Оствальда.
10. Ізотонічний коефіцієнт. Його зв'язок зі ступенем дисоціації. Рівняння Вант-Гоффа і Рауля для розчинів електролітів.
11. Сильні електроліти. Активність. Коефіцієнт активності. Термодинамічна константа дисоціації.
12. Іонна сила розчину. Теорія сильних електролітів Дебая-Хюккеля. Сольватація іонів.
13. Електрична провідність розчинів електролітів.

Заняття № 3

Тема: Хімічна кінетика. Вивчення швидкості розкладання пероксиду водню.

Мета: Розглянути теоретичні уявлення хімічної кінетики. Визначити константу швидкості реакції розкладання пероксиду водню.

Хімічна кінетика вивчає швидкості і механізми хімічних реакцій. Швидкість хімічної реакції визначається зміною концентрації реагуючих речовин в одиницю часу (в одиниці об'єму):

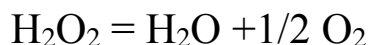
$$v_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (1)$$

Якщо хімічна реакція є елементарною, то за її стехіометричним рівнянням можна записати математичний вираз для швидкості реакції у вигляді:

$$v = kC_A^a C_B^b \quad (2)$$

Для реакції $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ рівняння називають кінетичним рівнянням хімічної реакції. Воно відображує основний постулат хімічної кінетики: швидкість реакції пропорційна концентрації реагуючих речовин у ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів. k – константа швидкості. Розглянемо на прикладі реакції розкладу пероксиду водню газометричним методом, як розрахувати константу швидкості реакції.

Пероксид водню в водних розчинах самочинно розкладається:



Реакція прискорюється в присутності каталізаторів, наприклад, водних розчинів KI, FeCl₃, CuSO₄; MnO₂.

Лабораторна робота 3

Визначення константи розкладання пероксиду водню газометричним методом

Виконання роботи: За розкладанням пероксиду водню спостерігають, фіксуючи зміну рівня води, яку витісняє кисень, що виділяється в результаті реакції в градуйованій скляній трубці, поєднаній з реакційною посудиною – спеціальною пробіркою. Пробірка складається з двох частин, в які поміщають пероксид водню і каталізатор. Періодично перемішуючи їх через рівні проміжки часу (за завданням викладача) фіксують обсяг кисню, що виділяється, тобто зміну рівня води в скляній трубці. Вимірювання проводять, поки значення не стануть постійними.

Отримані дані заносять в таблицю 1. Розраховують різницю об'ємів кисню $V_\infty - V_t$, де V_∞ – об'єм кисню, що виділився після розкладання всього пероксиду водню. Його визначають після того, як реакція пройде до кінця, витримуючи реакційну пробірку в нагрітій водяній бані. Отримані експериментальні дані заносять в таблицю.

Таблиця 1

t, сек	V _t , см ³	(V _∞ - V _t), см ³	V _∞ / (V _∞ - V _t)	ln V _∞ / (V _∞ - V _t)	k
-----------	-------------------------------------	--	---	--	---

Константу швидкості розраховують за рівнянням:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C^0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}. \quad (4)$$

За результатами досліджень роблять висновок щодо можливості застосування запропонованого кінетичного рівняння для розрахунку константи швидкості реакції.

Контрольні питання

1. Що вивчає хімічна кінетика? Швидкість і константа швидкості хімічних реакцій.
2. Молекулярність і порядок хімічних реакцій.
3. Навести кінетичні рівняння реакцій нульового, першого і другого порядку.
4. Що таке період напівперетворення?
5. Методи визначення порядку реакцій. Причини розбіжності порядку і молекулярної реакцій.
6. Кінетика складних реакцій.
7. Залежність швидкості реакцій від температури. Правило Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса.

Заняття № 4

Тема: Електродні потенціали та електрорушійні сили. Потенціометричне титрування.

Мета: Розглянути теоретичні уявлення щодо електродних процесів. Освоїти методику виконання потенціометричного титрування.

Лабораторна робота № 4

Потенціометричне титрування

Потенціометричний метод заснований на вимірюванні потенціалів, що виникають між розчином і зануреним у нього електродом. Розрізняють методи прямої потенціометрії і потенціометричного титрування, за допомогою якого можна визначити загальний вміст електроліту в розчині. Як титрант використовують основи і кислоти.

Виконання роботи:

1. Досліджуваний розчин (за завданням викладача) вносять піпеткою в чисту склянку на 100–150 мл.
2. Склянку з розчином поміщають на підставку для титрування, занурюють індикаторний електрод і електрод порівняння.
3. Бюретку заповнюють розчином титранту і закріплюють в штативі таким чином, щоб кінчик бюретки був у склянці, але не стикався з поверхнею розчину, що титруємо.
4. Вмикають мішалку, додають з бюретки по 0,5–1,0 мл розчину титранту, вимірюють E (рН) після кожної доданої порції.
5. Відлік роблять тільки після досягнення постійного значення. Титрування продовжують, поки зміна ЕРС (ΔE) або рН (ΔpH) не досягне свого максимального значення, а при подальшому збільшенні нових порцій розчину реагенту перестане змінюватися. Результати титрування записують в таблицю:

Об'єм титранту	0	1	2	...									
рН (E , мВ)													
$\Delta \text{pH}(\Delta E, \text{В})$													

За даними титрування будують інтегральну та диференціальну криві титрування в координатах рН - V та $\Delta \text{pH}/\Delta V$ - V . Знаходять точку еквівалентності (об'єм титранту, що витратився на

титрування). Розраховують концентрацію електроліту в аналізованому розчині за рівнянням $C_1V_1 = C_2V_2$. Порівнюють отримані дані з контрольними даними.

Завдання: Привести схематично криві титрування сильної, слабкої кислот та їх суміші. Пояснити, чому вони відрізняються.

Контрольні питання

1. Контактний потенціал. Електродний потенціал. Дифузійний потенціал.
2. Електрорушійна сила (ЕРС).
3. Теорія виникнення стрибка потенціалу. Рівняння Нернста.
4. Термодинаміка гальванічного елемента. Вимірювання ЕРС.
5. Класифікація гальванічних елементів.
6. Класифікація електродів. Електроди першого роду. Водневий газовий електрод.
7. Воднева шкала стандартних електродів.
8. Електроди другого роду. Каломельний і хлорсрібний електроди.
9. Окисно-відновні (редокс) електроди. Рівняння Нернста.
10. Індикаторні електроди і електроди порівняння.
11. Застосування вимірювань ЕРС для визначення різних фізико-хімічних величин. Потенціометрія.
12. Редокс-системи в біохімії. Механізм виникнення біопотенціалів.

Заняття № 5

Тема: Колоїдна хімія. Одержання та очищення дисперсних систем

Мета: Розглянути теоретичні основи колоїдної хімії. Експериментально одержати дисперсні системи, проаналізувати та класифікувати їх, дослідити в прохідному світлі.

Лабораторна робота 5

Одержання, очищення та вивчення оптичних властивостей дисперсних систем

1. Одержання колоїдних систем методом конденсації

Одержання золю сірки або каніфолі. Сірка або каніфоль практично не розчинні у воді, проте розчиняються в етиловому спирті, утворюючи істинний розчин. Тому при додаванні води до спиртового розчину молекули конденсуються в крупніші агрегати. В результаті цього речовина, що диспергується, виділяється з розчину, але за наявності в системі стабілізатора не випадає в осад, а утворює золь.

В конічну колбу, що містить 50 см³ дистильованої води, приливають 5 см³ 2 %-го спиртового розчину каніфолі (сірки) і перемішують. Отримують молочно-білий або жовтуватий опалесцюючий золь.

Одержання золю гідроксиду заліза. Для отримання золю 100 см³ дистильованої води нагрівають до кипіння. Потім в киплячу воду краплями додають 5-10 мл 2 %-го розчину FeCl₃. Одержують колоїдний розчин ферум(III) гідроксиду інтенсивного червоно-коричневого кольору.

Одержання золю "берлінської блакиті". В склянку на 100 см³ наливають 5 см³ 0,005 н розчину ферум(III) хлориду і додають 5 см³ 0,005 н розчину жовтої кров'яної солі K₄[Fe(CN)₆]. Розбавляють одержаний розчин 50 см³ дистильованої води. Одержують прозорий розчин берлінської блакиті інтенсивного синього кольору.

2. Одержання золю алюміній гідроксиду або золю берлінської блакиті методом пептизації

До 1 %-го розчину алюміній хлориду приливають розчин амоній гідроксиду. Одержаний осад алюміній гідроксиду промивають дистильованою водою, спочатку декантацією, а потім на фільтрі. В кінці промивання, коли осад стане дуже в'язким і фільтрування

дуже сповільнюється, його переносять у велику чисту склянку, додають туди 400–500 см³ дистильованої води і нагрівають до кипіння. Час від часу додають в киплячу рідину декілька крапель 0,1 н розчину HCl. Через деякий час майже весь осад пептизується і переходить в колоїдний розчин.

В пробірку до 5 мл 2 % розчину FeCl₃ додають 1 мл насиченого розчину K₄[Fe(CN)₆]. Осад берлінської лазурі, що випав, переносять на фільтр, промивають дистильованою водою і заливають на фільтрі 3 мл 0,1 н розчину щавлевої кислоти. Осад пептизується щавлевою кислотою, і через фільтр проходить золь берлінської лазурі синього кольору. Одержання колоїдного розчину берлінської лазурі методом пептизації полягає у переводі в колоїдний стан осаду Fe₄[Fe(CN)₆]₃, який отримали зливши концентровані розчини: K₄[Fe(CN)₆] і FeCl₃.

3. Очищення дисперсних систем

Для очищення дисперсних систем використовують діаліз: здійснюють у діалізаторі, що складається з двох посудин, розділених напівпроникною мембраною. Процес очищення контролюють за величиною електричної провідності бокової рідини (у нашому випадку дистильована вода), яка змінюється в залежності від концентрації іонів-домішок.

Завдання:

1. Скласти реакції отримання золів.
2. Схематично зобразити будову частинок золю гідроксиду заліза(III) та золю берлінської блакиті.
3. Провести спостереження одержаних золів в прохідному світлі. Надати характеристику оптичним властивостям отриманих дисперсних систем. Навести рівняння, що описує розсіювання світла дисперсними системами.
4. Вказати, від яких іонів очищається золь. Побудувати залежність електричної провідності бокової рідини від часу, пояснити хід кривої.
5. Зробити загальний висновок щодо відмінностей дисперсних систем.

Заняття № 6

Тема: Оптичні властивості дисперсних систем. Визначення розміру частинок синтетичного латексу методом нефелометрії

Мета: Вивчити оптичні властивості дисперсних систем.

Лабораторна робота 6

Визначення розміру частинок синтетичного латексу методом нефелометрії

Виконання роботи:

В роботі вивчають властивості дисперсної системи – синтетичного латексу. Розчини одержують розведенням дистильованою водою вихідного розчину в 2, 4 і 8 разів. Для вимірювань використовують нефелометр. Досліджуваний розчин заливають в циліндричну кювету, яку поміщають в світлову камеру нефелометра, заповнену дистильованою водою. Встановлюють світлофільтр № 5 і розсіювач № 4. Лівий відліковий барабан встановлюють на позначку 100 за шкалою коефіцієнта пропускання світла (чорні цифри шкали). Дивлячись в окуляр, обертають правий барабан і домагаються однакової освітленості обох половинок окуляра. Відлік положення правого барабана (h_p) знімають за шкалою коефіцієнта пропускання (чорні цифри шкали). Для кожного розчину вимірювання повторюють 2–3 рази і обчислюють величину h_p (висоту освітленої частини кювети) як середнє цих вимірів. Для розрахунку мутності використовують формулу:

$$\tau_p = \tau_e \frac{h_p}{h_e}, \quad (1)$$

Величини τ_e та h_e відносять до еталонної призми, вони мають фіксовані значення для досліджуваного об'єкта.

Якщо світлорозсіяння розчину настільки велике, що обертанням правого барабана не вдається досягти однакової освітленості світлових полів, правий барабан встановлюють на мітку 100, а

вирівнювання роблять обертанням лівого барабану. При цьому розрахунок мутності розчину ведуть за формулою:

$$\tau_p = \tau_e \frac{10000}{h_e h'_p}, \quad (2)$$

де h'_p – відлік для розчину за лівим барабаном.

Представлення результатів.

Отримані результати вносять у таблицю. Розраховують середній радіус частинок дисперсної фази. Аналізують тип системи виходячи з розмірів та стану системи.

Таблиця 1

$C, \text{г/см}^3$	h_p	h'_p	$\tau_p, \text{см}^{-1}$	$r, \text{см}$

Завдання. Охарактеризувати наступні оптичні властивості:

1. Розсіяння світла обумовлено...
2. Опалесценція це...
3. Флуоресценція це...
4. Основні оптичні методи дослідження дисперсних систем (назва и сутність методу)

Заняття № 7

Тема: Одержання емульсій та вивчення їх властивостей

Мета: Експериментально одержати дисперсні системи – емульсії, проаналізувати та класифікувати їх, вивчити властивості

Емульсії – це вільно-дисперсні колоїдні системи, які складаються з двох рідин, що не змішуються, одна з яких диспергована у вигляді краплинок у іншій. Емульсії відносять до дисперсних систем з розмірами частинок 10^{-7} – 10^{-5} м. Емульсії відіграють важливу роль у природі, в житті людини. Так, жири, що вживаються з їжею (рослинна олія, тваринний жир) засвоюються

тільки після переведення їх в емульгований стан. Рідини, що утворюють емульсію, повинні відрізнятися полярністю. Однією з рідин найчастіше буває вода (умовно позначають «в»), іншою – будь-яка неполярна органічна рідина (бензен, олія), яку умовно називають олією – «о».

Залежно від того, яка рідина є дисперсною фазою, а яка – дисперсійним середовищем, емульсії поділяють на два типи:

- прямі емульсії о/в (краплинки олії рівномірно розподілені у водному середовищі);
- зворотні емульсії в/о (дисперсною фазою є краплинки води).

Емульсії також класифікують за концентрацією дисперсної фази:

- розведені – з концентрацією дисперсної фази не вище 0,1 % об.;
- концентровані – з концентрацією дисперсної фази 0,1–74 % об.;
- висококонцентровані – з концентрацією дисперсної фази вище 74 % об.

Способи одержання емульсій

- 1) метод диспергування – одержання емульсій шляхом інтенсивного збовтування або перемішування рідин за наявності відповідного емульгатора;
- 2) метод гомогенізації полягає у вторинному зменшенні розмірів краплин емульсії;
- 3) метод конденсації;
- 4) довільне емульгування – емульсія утворюється без зовнішнього перемішування.

Методи визначення типу емульсії:

- кондуктометричний;
- метод зафарбовування емульсій;
- метод розбавлення;
- метод змочування фільтрувального паперу.

Оскільки емульсії є гетерогенними системами з великою питомою поверхнею поділу фаз, вони термодинамічно нестійкі. В емульсіях самочинно відбувається процес злиття краплинок дисперсної фази – коалесценція, що зумовлює розшарування емульсій.

Емульгатори (стабілізатори) емульсій – це розчинні колоїдні поверхнево-активні речовини, ВМС або нерозчинні порошкоподібні речовини, які сприяють процесу емульгування і надають емульсіям стійкості. За природою емульгатори поділяють на гідрофільні і гідрофобні.

Правило Банкрофта: дисперсійним середовищем в емульсії буде та рідина, з якою емульгатор має спорідненість

- гідрофільні емульгатори сприяють утворенню прямих емульсій о/в;
- гідрофобні емульгатори стабілізують зворотні емульсії типу в/о.

Обернення фаз емульсії – це процес перетворення емульсії в емульсію протилежного типу, при якому дисперсна фаза початкової емульсії стає дисперсійним середовищем кінцевої емульсії, і навпаки.

Обернення фаз емульсії можна здійснити:

- додаванням до емульсії емульгатора, що стабілізує протилежний тип емульсій;
- збільшенням концентрації дисперсної фази;
- зміною температури;
- шляхом тривалої механічної дії.

Способи руйнування емульсій

- 1) деемульгування – руйнування адсорбційних оболонок на частинках під час розмішування, збовтування, центрифугування;
- 2) додавання електролітів;
- 3) заморожування, нагрівання;
- 4) застосування електричного поля високої напруги.

Лабораторна робота 6

Одержання емульсій та вивчення їх властивостей

Завдання 1. Дати письмові відповіді на контрольні запитання:

Що називається емульсією? До якої групи дисперсних систем вони відносяться? Яким чином концентрація дисперсної фази впливає на

властивості емульсії? Яка причина нестійкості емульсій? Поясніть механізм дії емульгатора при стабілізації емульсії.

Завдання 2. Одержання емульсій. В пробірку налити 1–2 см³ води і додати 2–3 краплини аполярної речовини, зафарбованої нерозчинним у воді суданом III. Добре збовтати суміш і залишити пробірку в штативі. Записати спостереження. Чи стійка дана емульсія? Чому?

Завдання 3. Стабілізація емульсій. В пробірку налити 1–2 см³ води, додати 3 краплини забарвленого бензолу і 1 см³ емульгатора – олеату натрію (C₁₇H₃₃COONa), що добре розчиняється у воді. Після енергійного збовтування залишити пробірку в штатив поруч з попередньою. Записати свої спостереження. Яка емульсія буде більш стійкою і чому?

Завдання 4. Визначення типу одержаної стійкої емульсії
Підготувати мікроскоп для розгляду на предметному склі краплин емульсії. Енергійно збовтати в пробірці емульсію типу о/в і швидко нанести паличкою краплю на предметне скло. Замалювати в зошиті поле зору мікроскопа, пам'ятаючи, що зафарбовується лише масло. Зробити висновок про тип емульсії. Намалювати схему будови краплин емульсії типу о/в, що стабілізована олеатом натрію (показати дифільну будову олеату C₁₇H₃₃COONa). Емульсію в пробірці залишити для подальших досліджень.

Завдання 5. Обернення фаз емульсій. Емульсію, що одержана в досліді № 3 збовтати і під мікроскопом переконатися в її типі (о/в). У цю ж пробірку додати 0,5 см³ 1 % розчину CaCl₂ та енергійно збовтати і визначити під мікроскопом тип одержаної емульсії. Записати спостереження. Пояснити чому відбулося обернення фаз емульсій.

ПИТАННЯ ДЛЯ ПІДСУМКОВОГО КОНТРОЛЮ

1. Що вивчає фізична та колоїдна хімія? Які задачі вирішує фізична хімія?
2. Що називають процесом в хімічній термодинаміці? Які види процесів ви знаєте? Яка різниця між оборотними та необоротними процесами?
3. Сформулюйте перший закон термодинаміки. Запишіть математичний вираз першого закону термодинаміки в інтегральному та диференціальному вигляді.
4. Що таке теплоємність? Чим відрізняються питома та мольна теплоємності? Одиниці їх вимірювання.
5. Чим відрізняються ізобарна та ізохорна теплоємності? Одиниці їх вимірювання. Напишіть рівняння Майєра для n моль ідеального газу.
6. Що називають тепловим ефектом хімічної реакції? Якими бувають теплові ефекти? Який зв'язок є між ними?
7. У чому суть закону Гесса? Охарактеризуйте його практичне застосування.
8. Які наслідки із закону Гесса вам відомі?
9. Як залежить тепловий ефект хімічної реакції від температури і чим визначається характер цієї залежності?
10. Сформулюйте другий закон термодинаміки. Напишіть математичні вирази другого закону термодинаміки для оборотних і необоротних процесів.
11. За яких умов термодинамічні потенціали стають характеристичними функціями?
12. Що характеризують вільні енергії Гіббса та Гельмгольца?
13. Що виражає константа рівноваги хімічної реакції? Які існують способи виразу константи рівноваги? Від яких факторів залежить величина константи рівноваги?
14. Закони Рауля для розчинів неелектролітів (надати рівняння).
15. Осмотичний тиск (надати визначення та рівняння).
16. Охарактеризувати колігативні властивості розчинів.

17. Теорія електролітичної дисоціації. Закон розбавлення Оствальда.
18. Електрична провідність розчинів електролітів (надати визначення та рівняння питомої, молярної електричних провідностей).
19. Рівняння Нернста.
20. Кінетичні рівняння першого та другого порядку.
21. Вплив температури на швидкість реакції, рівняння Арреніуса.
22. Кінетична стійкість дисперсних систем. Седиментаційний аналіз.
23. Фізична адсорбція. Ізотерма адсорбції. Рівняння Фрейндліха. Мономолекулярна теорія адсорбції Ленгмюра. Теорія БЕТ.
24. Адсорбція на межі розподілу „газ – розчин”. Рівняння Гіббса.
25. Оптичні властивості колоїдних систем. Рівняння Релея.
26. Нефелометрія. Ультрамiкроскопія. Турбiдиметрія.
27. Електрокінетичні явища в дисперсних системах.
28. Будова колоїдної міцели. Електрофорез у медико-біологічних дослідженнях.
29. Емульсії, класифікація та їх властивості.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Тимчук А. Ф., Менчук В. В. Фізична хімія. Навчально-методичний посібник для студентів 2 курсу спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація». Одеса, ОНУ. 2021. 141 с.
2. Волошинець В. А. Фізична та колоїдна хімія. Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч. посібник. Львів: Вид. Львів. політехн., 2013. 200 с.
3. Хімічна термодинаміка. Основні поняття і терміни: навчальний посібник для студентів II курсу фармацевтичного факультету спеціальностей «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів» / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. Запоріжжя : ЗДМУ, 2021. 87 с.
4. Фізична хімія: задачі та вправи : навчальний посібник / В. І. Рубцов. 2-ге вид., випр. X.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. 416 с.
5. Раєвський Ю. А., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Дібрівний В. М. Фізична хімія : навч. посіб. Ч. 1. Львів: Видавництво НУ "Львівська політехніка", 2010. 120 с.

Навчальне видання

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

ЕЛЕКТРОННИЙ МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

для здобувачів спеціальностей
091 Біологія, 162 Біотехнології та біоінженерія
першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

Електронне практичне видання

Укладач:

Тимчук Алла Федорівна

В авторській редакції

Затвердж. авт. 28.08.2024. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним забезпеченням
для читання файлів формату PDF.
Обсяг 1,1 МБ. Зам. № 2858.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Університетська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua