

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ
З ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИЧНА І КОЛОЇДНА ХІМІЯ»
ДЛЯ СТУДЕНТІВ II-III КУРСІВ
СПЕЦІАЛЬНОСТІ 226 – ФАРМАЦІЯ

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії

Протокол № 9 від 08.06.17.

Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2017

Методичні вказівки до лабораторного практикуму з дисципліни «Фізична і колоїдна хімія» для студентів II-III курсів спеціальності 226 – Фармація. / Укл.: Б.В. Мурашевич, Д.В. Гиренко. – Д.: ДВНЗ УДХТУ, 2017. – 52 с.

Укладачі: Д.В. Гиренко, канд. хім. наук
Б.В. Мурашевіч, канд. хім. наук

Відповідальний за випуск О.Б. Веліченко, д-р хім. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки

до лабораторного практикуму з дисципліни «Фізична і колоїдна хімія» для студентів II-III курсів спеціальності 226 – Фармація.

Укладачі: ГИРЕНКО Дмитро Вадимович
МУРАШЕВІЧ Богдан Валерійович

Редактор О.Г. Нефедова
Комп'ютерна верстка О.Г. Нефедова

Підписано до друку 02.11.17. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов. друк. арк. 2,15. Обл.-вид. арк. 2,18. Тираж 100 прим. Зам. № 56.
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.

ДВНЗ УДХТУ, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005

Редакційно-видавничий відділ

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
Лабораторна робота № 1	
Визначення теплового ефекту реакції нейтралізації сильних та слабких кислот	6
Лабораторна робота № 2	
Визначення теплоти дисоціації слабого електроліту.....	13
Лабораторна робота № 3	
Визначення теплоти пароутворення рідини.....	18
Лабораторна робота № 4	
Кріоскопія	23
Лабораторна робота № 5	
Вивчення взаємної розчинності в двокомпонентній системі.....	26
Лабораторна робота № 6	
Термічний аналіз.....	28
Лабораторна робота № 7	
Вимірювання ЕРС, електродних потенціалів та рН розчинів	31
Лабораторна робота № 8	
Вивчення кінетики реакції гідролізу оцтово-етилового ефіру у присутності каталізатора (іона гідроксонія)	36
Лабораторна робота №9	
Вивчення кінетики реакції розкладу карбаміду у водних розчинах	40
Лабораторна робота № 10	
Дослідження адсорбції ПАР на межі "Розчин–повітря"	44
Лабораторна робота № 11	
Дослідження адсорбції ПАР на межі "розчин–поруватий адсорбент"	48
Лабораторна робота № 14	
ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ КОНДУКТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ.....	57
Лабораторна робота № 15	
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ НАБРЯКАННЯ ВМС	62
Лабораторна робота № 16	
Дослідження електрофорезу в золях.....	67
Лабораторна робота № 17	
Отримання та коагуляція золів.....	71
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	75
ДОДАТОК 1	
Приклад оформлення лабораторної роботи	76

ВСТУП

Фізична та колоїдна хімія має визначний вплив на формування фахівця в галузі фармацевтики. Вона дає спеціалісту знання про процеси, що відбуваються при одержанні ліків, та їх перетворення в організмі людини.

Мета вивчення фізичної та колоїдної хімії:

1. Формування високо освіченого фахівця, знайомого з головними проблемами перетворень та існування речовин в технічних і природних об'єктах, а також володіння сучасними методами їх досліджень.

2. Оволодіння навичками застосування законів фізичної та колоїдної хімії для вирішення питань створення лікарських засобів та умов їх застосування з метою підвищення їх якості, зниження енерго- та матеріалоємності продукції.

3. Оволодіння теоретичними основами методів аналізу та виробництва фармацевтичних засобів.

4. Підвищення культурного і теоретичного рівня студентів з метою створення фундаменту для безперешкодного одержання нових знань та навичок після закінчення навчання.

Завдання вивчення курсу фізичної та колоїдної хімії полягає в ознайомленні студентів з основними ідеями термодинаміки, фазових рівноваг і теорії розчинів, електрохімії, хімічної кінетики та каталізу, основними закономірностями і механізмом явищ, що виникають на межі поділу фаз, основними типами дисперсних систем та їхніми унікальними властивостями. Студент повинен вміти на практиці виконувати розрахунки фазових, хімічних та міжфазних рівноваг, швидкостей хімічних процесів, ознайомитися з методами одержання дисперсних систем, регулювання їхніх властивостей, а також вміти застосовувати електрохімічні, спектроскопічні та інші методи досліджень.

У результаті вивчення курсу фізичної та колоїдної хімії студент повинен **ЗНАТИ:**

- теоретичні основи розрахунків теплових ефектів хімічних реакцій та фазових перетворень;
- теоретичні основи розрахунку константи рівноваги та характер впливу на неї різноманітних факторів;
- основні закономірності утворення розчинів та залежність їх властивостей від якісного і кількісного складу;
- основні закони хімічної кінетики та вплив різноманітних факторів на швидкість хімічних реакцій;
- вплив фазового стану речовини на її реакційну здатність;
- вплив площі поверхні розділення фаз на властивості гетерогенних систем.

У результаті вивчення курсу фізичної та колоїдної хімії студент повинен **ВМІТИ:**

- обчислювати теплові ефекти хімічних реакцій залежно від умов їх перебігу;
- розраховувати константи рівноваги на основі експериментальних та теоретичних даних;
- вміти користуватися фазовими діаграмами та основами їх побудови за експериментальними даними;
- володіти методами визначення складу розчинів на основі їх фізико-хімічних властивостей та навпаки;
- володіти експериментальними методами одержання фізико-хімічних констант речовини;
- володіти методами обчислення кінетичних констант та часу перетворень хімічних сполук;
- володіти методами встановлення кількісного і якісного складу дисперсних систем на основі їх фізико-хімічних властивостей;
- керувати хімічними процесами на основі фізико-хімічних досліджень та теоретичних уявлень.

Лабораторна робота № 1

Визначення теплового ефекту реакції нейтралізації сильних та слабких кислот

Мета роботи – експериментально визначити тепловий ефект реакції нейтралізації сильної і слабкої кислот та розрахувати теплоту дисоціації слабкої кислоти.

Короткі теоретичні відомості з роботи

1. Загальні положення калориметрії

Термохімія – розділ хімічної термодинаміки, пов'язаний з вивченням теплових ефектів хімічних реакцій і фізико-хімічних процесів.

Тепловим ефектом реакції називають максимальну кількість теплоти, віднесену до 1 молю речовини, що супроводжує реакцію (тобто поглинається або виділяється) за таких умов, що:

- реакція відбувається необоротно при сталому тиску чи об'ємі;
- в системі не здійснюється ніякої роботи крім роботи розширення ($A = P \cdot \Delta V$);
- вихідні речовини і продукти реакції мають однакову температуру.

Калориметрія – це сукупність методів визначення кількості теплоти, що поглинається або виділяється в різних фізико-хімічних процесах. Калориметричні (термохімічні) вимірювання дозволяють експериментально визначити теплові ефекти різних фізико-хімічних процесів, а також теплоємності систем. Розрахунки теплових ефектів за експериментальними даними проводять на основі законів Гесса і Кірхгофа.

Теплоємністю (С) речовини називають кількість теплоти, що необхідно передати системі для нагрівання її на один градус. Теплоємність вимірюється в Дж/К. **Питома** теплоємність відноситься до 1 кг речовини (Дж/кг·К), а **мольна** теплоємність – до одного моля речовини (Дж/моль·К).

Більшість калориметричних вимірювань зводиться до того, що процес, тепловий ефект якого необхідно встановити, проводять у спеціальному приладі – калориметрі та спостерігають обумовлену цим процесом зміну температури ΔT , та розраховують кількість теплоти, що було виділено або поглинуто:

$$Q_p = K \cdot \Delta T, \quad (1.1)$$

де **K** – **стала калориметра** (теплоємність калориметра), тобто кількість теплоти, яку необхідно передати реакційній системі та всім частинам калориметра для нагрівання їх на один градус.

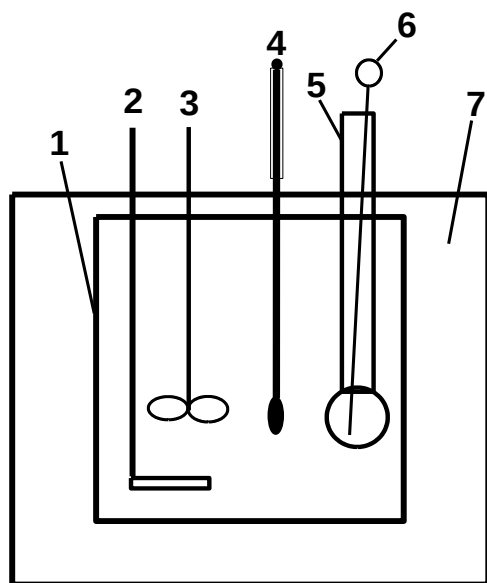
Необхідно пам'ятати, що термодинамічна теплота, (позначають через ΔH або ΔU), має протилежний знак за відношенням до термохімічної теплоти Q_p , тож $Q_p = -\Delta H$. Молярний тепловий ефект реакції (або теплоту) ΔH (Дж/моль) знаходять із співвідношення:

$$\Delta H = -\frac{Q_p}{n} = -\frac{K \cdot \Delta T}{n} \quad (1.2)$$

де n – кількість речовини (в моль), що бере участь у досліджуваному процесі.

Існує декілька методів **визначення сталої колориметра (K)**. Сталі колориметра визначають передаючи калориметру та досліджуваній системі певну кількість теплоти (Q) та вимірюють при цьому зміну температури (ΔT). Точно відому кількість теплоти можна одержати в результаті проведення фізико-хімічного процесу, тепловий ефект якого відомий, наприклад, в ході розчинення наважки KCl у воді. В електронному калориметрі відома кількість теплоти може також задаватися за допомогою електричного нагрівача, потужність якого відома.

Калориметричний прилад. Найпростіший калориметричний прилад для дослідження процесів у розчинах (рис. 1.1) складається з повітряного термостата й склянки, яку вміщують у нього. У залежності від мети дослідження калориметр заповнюється водою, лугом тощо. Через отвір у кришці в калориметр вставляють електричну мішалку. На кришці калориметра є також отвір для ампули з досліджуваною речовиною. Температура вимірюється за допомогою термометра Бекмана з точністю $0,01^{\circ}$ (при користуванні лупою можна вимірювати температуру з точністю $0,002$ – $0,003^{\circ}$).



- 1 – калориметрична склянка;
- 2 – нагрівач;
- 3 – мішалка;
- 4 – термометр Бекмана;
- 5 – пробірка або ампула;
- 6 – скляна паличка для розбивання пробірки;
- 7 – ізоtermічна оболонка

Рисунок 1.1 – Калориметричний прилад

Електронний калориметр – це більш досконалий прилад для проведення калориметричних вимірювань, що дозволяє вимірювати зміну температури з точністю до $0,001^{\circ}$.

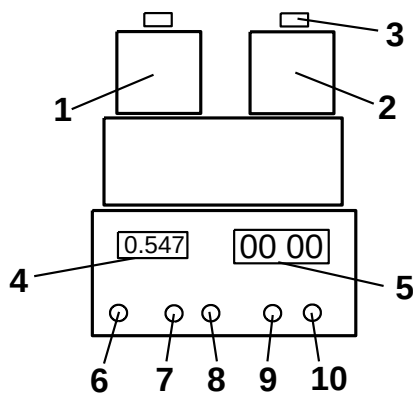
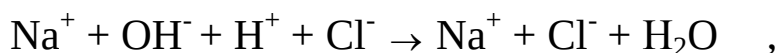


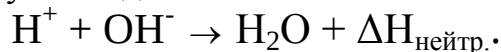
Рис. 1.2. Схема електронного калориметра: 1 – ліва частина калориметра; 2 – права частина калориметра; 3 – рукоятка пристрою для руйнування ампули; 4 – індикатор, що показує різницю в температурах (ΔT) між лівою та правою частинами калориметра; 5 – індикатор таймера; 6 – вмикач мішалки; 7 – вмикач нагрівача для визначення сталої калориметра; 8 – вибір нагрівача в лівій чи правій частинах калориметра; 9 – пуск таймера; 10 – обнуління таймера

2 Реакція нейтралізації

Реакцію нейтралізації сильних кислот сильними основами в іонній формі можна записати таким чином:



або у скороченому іонному вигляді:



Молярною інтегральною теплотою нейтралізації ($\Delta H_{\text{нейтр.}}$) називають кількість теплоти, що виділяється при взаємодії одного молю кислоти з одним молем основи. Тому знаючи $Q_{\text{нейтр.}}$ можна визначити $\Delta H_{\text{нейтр.}}$ за рівнянням (1.3):

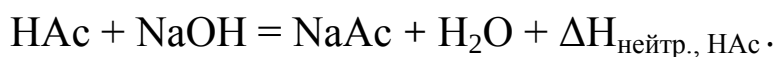
$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = -\frac{Q_{\text{нейтр.}}}{n} \quad , \quad (1.3)$$

де $Q_{\text{нейтр.}}$ – кількість теплоти, що виділилася при взаємодії n моль-еквівалентів кислоти чи лугу.

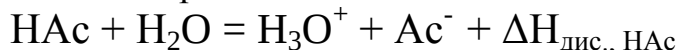
У 1842 році Герман Іванович Гесс встановив, що під час нейтралізації 1 моль-еквівалента будь-якої сильної кислоти лугом завжди виділяється однакова кількість тепла (56 кДж).

Таким чином, взаємодія сильних кислот з сильними основами супроводжується виділенням однакової кількості теплоти. За табличними даними в цьому випадку $\Delta H_{\text{нейтр.}} = -55,9 \cdot 10^3$ Дж/моль. При проведенні експерименту одночасно з нейтралізацією має місце процес розведення, але значення теплоти розведення невеликі, тому ними нехтують.

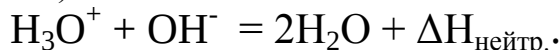
Величина теплового ефекту реакцій нейтралізації слабких кислот залежить від сили кислоти. У загальному вигляді реакцію нейтралізації одноосновних слабких кислот, наприклад оцтової, можна надати таким чином:



Цей процес складається з реакції дисоціації слабкої кислоти:



та самої нейтралізації (1.13):



Тому тепловий ефект нейтралізації слабкої кислоти ($\Delta H_{\text{нейтр., HAc}}$) дорівнює сумі теплот дисоціації та нейтралізації:

$$\Delta H_{\text{нейтр., HAc}} = \Delta H_{\text{дис., HAc}} + \Delta H_{\text{нейтр.}} \quad (1.4)$$

Таким чином, якщо експериментально визначити тепловий ефект реакції нейтралізації сильної та слабкої кислот, то можна розрахувати теплоту дисоціації цієї слабкої кислоти:

$$\Delta H_{\text{дис., HAc}} = \Delta H_{\text{нейтр., HAc}} - \Delta H_{\text{нейтр., HCl}} \quad (1.5)$$

2. Визначення сталої калориметра електричним методом

Сталу калориметра також визначають за допомогою електричного нагрівача малої потужності із співвідношення:

$$K = \frac{Q}{\Delta T},$$

де Q – це кількість теплоти, яку одержує система від нагрівача, а стала калориметра K у цьому випадку – кількість теплоти, яку необхідно передати всій системі (реакційній системі та всім частинам калориметра) для нагрівання їх на один градус.

У свою чергу кількість тепла, яку нагрівач віддає системі, може бути знайдена за законом Джоуля:

$$Q = N \cdot \tau \quad \text{або} \quad Q = I \cdot U \cdot \tau,$$

де N – потужність електричного нагрівача, Вт; I – сила струму в ланцюзі нагрівача, А; U – напруга, В; τ – час, за який протягом роботи нагрівача температура зросла на ΔT , с.

Такими чином **стала калориметра** може бути розрахована:

$$K = \frac{N \cdot \tau}{\Delta T} \quad \text{або} \quad K = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{\Delta T} \quad (1.6)$$

Якщо сталу калориметра визначають електричним методом з допомогою нагрівача, то значення K знаходять із співвідношення (1.6).

Стрибок температури ΔT за час τ також визначають експериментально, для чого послідовно виконуються такі операції:

1. Вмикають електронний калориметр. При цьому вмикаються табло секундоміра та температури.

2. Прогрівають прилад 10 хвилин.

3. До калориметричних стаканів 1 та 2 наливають по 300 мл розчину 0,1 М NaOH, поміщують їх у калориметр, закривають кришку калориметра та вмикають мішалку.

4. Після того, як ΔT для стаканів не буде перевищувати $0,1^\circ\text{C}$, вмикають секундомір «пуск», записують 5 значень ΔT через кожні 10 секунд за звуковим сигналом (*початковий період*).

5. На одинадцятому відліку часу вмикають нагрівач одного з стаканів. У результаті перебігу процесу нагрівання ΔT різко змінюється (*головний період*). Записують 10 відліків ΔT через кожні 10 секунд (всього 100 с.).

6. Вимикають нагрівач, фіксують ще 5 відліків ΔT , або до того часу, коли швидкість змінення ΔT не буде перевищувати $0,01\text{--}0,02^\circ\text{C}$ за відлік (*кінцевий період*).

7. Результати вимірювань заносять у таблицю і будують графік залежності T від часу і визначають зміну температури ΔT за час роботи електричного нагрівача протягом τ секунд, як показано на рис. 1.3.

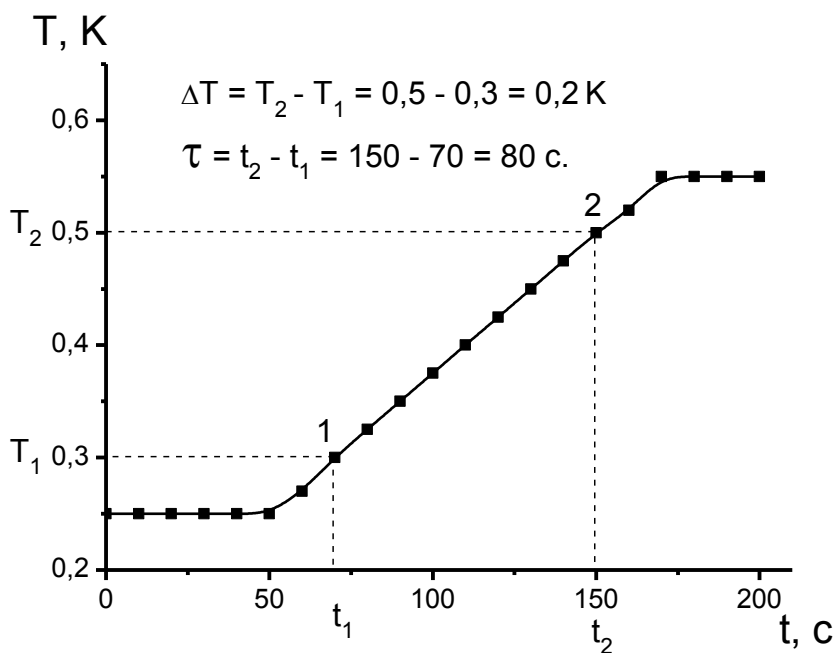


Рисунок 1.3 – Визначення сталої калориметра електричним методом

Приклад розрахунку сталої калориметра електричним методом

Будуємо графік температура-час при роботі нагрівача потужністю $N=3,5 \text{ Вт}$ протягом 120 секунд. На лінійній ділянці кривої відбираємо 2 точки, як це показано на рис. 1.3. Знаходимо зміну температури ΔT за час τ .

Розраховуємо сталу калориметра:

$$K = \frac{N \cdot \tau}{\Delta T} = \frac{3,6 \text{ Вт} \cdot 80 \text{ с}}{0,2 \text{ К}} = 1440 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Хід роботи

Методика проведення експерименту складається з експериментальної та розрахункової частин.

1. Вмикають електронний калориметр. Прогрівають прилад 10 хвилин.
2. Визначають **сталу калориметра К** електричним методом.
3. Експериментально визначають **теплоту нейтралізації сильної кислоти**.
Для цього в калориметричні стакани наливають по 300 мл 0,1 М NaOH та поміщають їх у калориметр; у скляну ампулу з пробкою поміщають 5–10 мл 2 М HCl, яку закріплюють у спеціальному тримачі.
4. Закривають кришки правої та лівої частин калориметра.
5. Вмикають мішалку.
6. Після того, як значення ΔT перестане змінюватися у часі, вмикають секундомір «пуск», записують 10 значень ΔT через кожні 10 секунд за звуковим сигналом (*початковий період*).
7. На одинадцятому відліку часу розбивають ампулу з досліджуваною речовиною повертаючи за часовою стрілкою рукоятку (3) на кришці тієї частини калориметра, де розміщена пробірка. В результаті перебігу хімічного процесу ΔT різко змінюється (*головний період*). Записують ще 10 відліків ΔT через кожні 10 секунд. Рівномірна зміна T відповідає завершенню головного періоду.
8. Результати вимірювань заносять у таблицю, будують графік залежності ΔT від часу та визначають ΔT (рис. 1.4).

Результати калориметричного дослідження реакції нейтралізації HCl

$C_{HCl} =$ моль/л; $V =$ мл	
Час, с	T , К
0	
10	
20	
...	

9. Експериментально визначають теплоту нейтралізації слабкої кислоти. Для цього в калориметричний стакан заливають 300 мл 0,1 М NaOH, поміщають скляну ампулу з 5–10 мл 2 М HAc. Далі як у пп. 4-7. Результати вимірювань заносять у таблицю, будують графік залежності T від часу і визначають ΔT (рис. 1.5).

Результати калориметричного дослідження реакції нейтралізації HAc

$C_{HAc} =$ моль/л; $V =$ мл	
Час, с	T , К
0	
10	
20	
...	

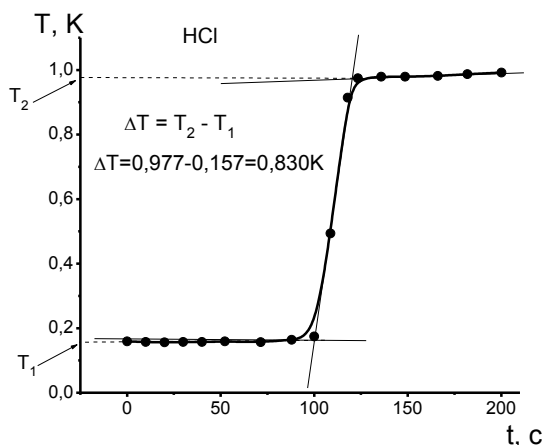


Рисунок 1.4 – Термохімічна крива реакції нейтралізації HCl з NaOH

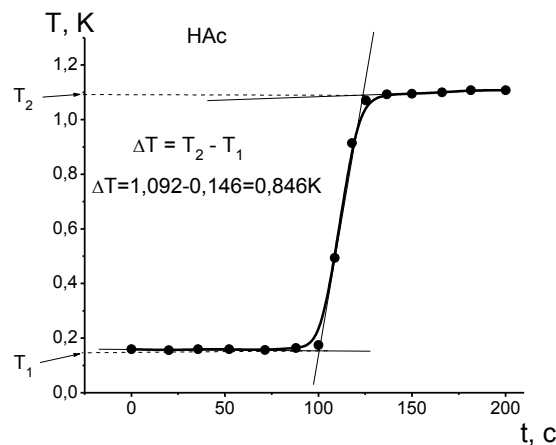


Рисунок 1.5 – Термохімічна крива реакції нейтралізації HAc з NaOH

10. Розраховують $\Delta H_{\text{нейтр. HCl}}$, $\Delta H_{\text{нейтр. HAc}}$ за співвідношенням:

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = -K \cdot \frac{\Delta T}{V \cdot C}$$

де K – стала калориметра; ΔT – стрибок температури; V – концентрація кислоти, моль/л; V – об'єм проби, мл.

11. Обчислюють $\Delta H_{\text{дис., HAc}}$ за співвідношенням:

$$\Delta H_{\text{дис., HAc}} = \Delta H_{\text{нейтр., HAc}} - \Delta H_{\text{нейтр., HCl}}$$

Контрольні запитання та задачі до лабораторної роботи № 1

1. У чому полягає суть калориметричного методу?
2. Що таке стала калориметра?
3. Які способи визначення сталої калориметра?
4. Що таке тепловий ефект?
5. Що таке теплота нейтралізації?
6. Чому відрізняється теплота нейтралізації слабкої та сильної кислоти чи лугу?

Лабораторна робота № 2

Визначення теплоти дисоціації слабого електроліту

Мета роботи – визначити за даними кондуктометричних вимірювань константу рівноваги та тепловий ефект реакції дисоціації слабого електроліту.

Короткі теоретичні відомості з роботи

Для слабких електролітів, що дисоціюють за схемою



константа рівноваги (константа електролітичної дисоціації)

$$K_d = \frac{[A^{n+}] \cdot [B^{n-}]}{[AB]}, \quad (2.2)$$

або якщо замість рівноважні концентрації виразити через ступінь дисоціації (α) та вихідну концентрацію електроліту C , тоді отримуємо законом розведення Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}, \quad (2.3)$$

Для слабких електролітів ступінь дисоціації можна розрахувати за співвідношенням

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}, \quad (2.4)$$

де λ – еквівалентна електрична провідність, а саме електропровідність об'єму електроліту, що містить 1 моль-екв розчиненої речовини, між двома паралельними електродами, розташованими на відстані 1 м один від одного; λ^0 – еквівалентна електрична провідність при нескінченному розбавленні (гранична електропровідність).

Згідно з законом незалежного руху Кольрауша

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (2.5)$$

де λ_+^0 та λ_-^0 – іонні еквівалентні електропровідності при нескінченному розбавленні.

Величини λ_+^0 та λ_-^0 не залежать від природи та заряду інших іонів, котрі присутні в розчині, і залишаються незмінними при сталій температурі.

Еквівалентну електропровідність розраховують за формулою

$$\lambda = \frac{\chi}{C \cdot 1000}, \quad (2.6)$$

де χ – питома електропровідність, $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ – електропровідність об'єму розчину між двома паралельними електродами площею 1 м^2 на відстані 1 м ; C – концентрація електроліту, моль/л.

Для визначення питомої електропровідності (χ) розчину, необхідно виміряти його електричний опір R , що пов'язаний з питомою електропровідністю співвідношенням:

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S}; \quad R = \frac{K}{\chi}; \quad \chi = \frac{K}{R}, \quad (2.7)$$

де l – відстань між електродами, а S – площа поперечного перерізу шару електроліту між електродами, а їх відношення l/S – стала комірки K .

Для визначення теплового ефекту хімічної реакції ΔH необхідна залежність константи рівноваги від температури, яку обробляють, користуючись рівнянням ізобари (ізохори) Вант-Гоффа. Якщо тепловий ефект реакції є сталим у даному інтервалі температур, то рівняння Вант-Гоффа трансформується у:

$$\ln K_{\text{д}} = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{дис.}}}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2.8)$$

тобто залежність $\ln K_{\text{д}} = f(1/T)$ є прямою з кутовим коефіцієнтом, що складає величину $\frac{\Delta H}{R}$.

Якщо відомі лише дві константи рівноваги при двох температурах, то рівняння ізобари (ізохори) Вант-Гоффа перетворюється на

$$\ln \frac{K_{\text{д},2}}{K_{\text{д},1}} = \frac{\Delta H_{\text{дис.}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.9)$$

Кондуктометричні вимірювання

Експеримент з визначення електропровідності розчинів слабких електролітів складається з двох частин:

1) калібрування комірки (визначення сталої комірки) шляхом вимірювання опору розчину, питома електропровідність якого відома;

2) вимірювання опору досліджуваного розчину слабого електроліту.

Питому електропровідність можна розрахувати, якщо виміряти опір розчину електроліту в спеціальній посудині (комірці) між двома платиновими електродами.

1. *Калібрування комірки.* При калібруванні комірки визначають її сталу. Стала комірки залежить від конструкції комірки, площі електродів, їх взаємного розташування, тощо. Для визначення сталої K використовують

0,02 н. розчин KCl. Комірку для вимірювання електропровідності ретельно промивають, ополіскуючи її не менше трьох разів бідистилятом, а потім трьома порціями досліджуваного розчину. Після цього в комірку наливають 20-25 мл 0,02 н. KCl, термостатують, а потім вимірюють загальний опір розчину. За його значенням та питомою електропровідністю розчину калій хлориду (таблиця 2.1) обчислюють згідно з (2.7) сталу комірки:

$$K = \chi_{KCl} \cdot R_{KCl}.$$

Таблиця 2.1

Питома електропровідність розчинів калій хлориду

t, °C	Питома електропровідність χ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ , розчинів KCl з концентрацією, моль/л			
	0,01	0,02	0,1	1,0
0	0,0775	0,1521	0,715	6,541
5	0,0896	0,1752	0,822	7,414
10	0,1020	0,1994	0,933	8,319
15	0,1147	0,2243	1,048	9,252
20	0,1278	0,2501	1,167	10,207
25	0,1413	0,2765	1,288	11,180
30	0,1552	0,3036	1,412	—

Для вимірювання опору розчинів електролітів, на відміну від провідників 1-го роду, користуються змінним струмом звукової частоти, оскільки сталий струм спричинює електроліз розчину та поляризацію електродів. Вимірювання опору проводять за допомогою містка змінного струму (рис. 2.1). Змінюючи величину градуйованого змінного опору R_m , домагаються такого положення, щоб струм у колі нуль-приладу дорівнював нулю. Це відбувається при рівності потенціалів у точках А та В, коли виконується умова $R_m \cdot R_1 = R_x \cdot R_2$. Оскільки $R_1 = R_2$, величина R_m дорівнює невідомому опору R_x .

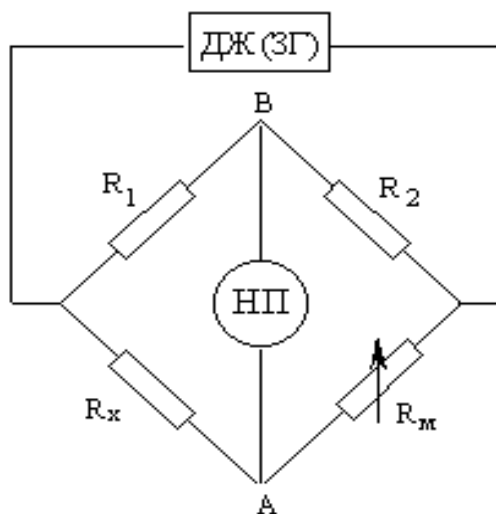


Рисунок 2.1 – Схема для кондуктометричних вимірювань: ДЖ(ЗГ) – джерело живлення (звуковий генератор); НП – нуль-прилад; R_m – градуйований змінний опір; R_x – опір, що

вимірюють

У цій лабораторній роботі для вимірювання опору застосовується реохордний міст Р-38, в якості джерела змінного струму використовується звуковий генератор ЗГ-33. При живленні струмом звукової частоти чутливим нуль-приладом може служити гальванометр змінного струму, індикатор нуля або осцилограф. При відсутності балансу на екрані осцилографа з'являється синусоїда, що при рівновазі стягується в пряму лінію.

2. *Вимірювання опору досліджуваного розчину слабого електроліту.* Для визначення опору користуються такою ж апаратурою та методикою вимірювання, що й для визначення сталої комірки.

Хід роботи

1. Викладач задає концентрацію та природу слабого електроліту, константу та теплоту дисоціації якого студент має визначити.

2. Визначити концентрацію електроліту шляхом титрування.

3. Зібрати схему для вимірювання опору розчинів (див. рис. 2.1).

4. Залити в комірку 25 мл 0,02 н. розчину KCl, виміряти його опір та розрахувати сталу комірки (див. розділ лабораторної роботи *Калібрування комірки*).

5. Вилити розчин калій хлориду, вимити комірку дистильованою водою, а потім досліджуваним розчином.

5. Послідовно виміряти опір розчину слабого електроліту при двох фіксованих температурах за вказівкою викладача, наприклад, 20 та 30°C.

2. Обчислити питому та еквівалентну електропровідності, іонні електропровідності при нескінченному розведенні та граничну електропровідність, ступінь та константу дисоціації слабого електроліту при обраних температурах за схемою:

$$R_1 \rightarrow \chi_1 \rightarrow \lambda_1 \rightarrow \alpha_1 \rightarrow K_{д,1}$$

$$R_2 \rightarrow \chi_2 \rightarrow \lambda_2 \rightarrow \alpha_2 \rightarrow K_{д,2}$$

3. Результати розрахунків занести до таблиці 2.2.

4. Обчислити теплоту дисоціації за рівнянням ізобари Вант Гоффа для двох температур (2.9).

Таблиця 2.2

Результати кондуктометричних вимірювань

Електроліт _____.

t, °C	T, K	R, Ом	χ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	λ , м ² Ом · моль	λ_{0+} , м ² Ом · моль	λ_{0-} , м ² Ом · моль	α	K _д

Контрольні запитання та задачі до лабораторної роботи № 2

1. Екзо- чи ендотермічна реакція дисоціації слабкого електроліту?
2. Чи можна при вимірюванні електропровідності користуватися сталим струмом або струмом змінним струмом низької частоти?
3. Чому при вимірюванні електропровідності слід користуватися дистильованою водою?
4. Для чого вводять сталу комірки? Який фізичний зміст має ця величина? Як її визначити?
5. Чи має значення об'єм розчину, який взяли для вимірювання електропровідності? Що буде відбуватися, якщо електроди не повністю занурені в розчин?
6. Що називають питомою, молярною та еквівалентною електропровідністю розчинів?
7. Як впливає підвищення температури на рН розчину оцтової кислоти? Обґрунтуйте свою відповідь.
8. Як впливають на ступінь дисоціації оцтової кислоти: а) зниження температури; б) підвищення тиску; в) розбавлення розчину? Обґрунтуйте свою відповідь.

Лабораторна робота № 3

Визначення теплоти пароутворення рідини

Мета роботи – визначити молярну і питому теплоту пароутворення рідини та зміну ентропії при випаровуванні 1 моль речовини.

Короткі теоретичні відомості з роботи

Як відомо, речовина може перебувати у трьох агрегатних станах: твердому, рідкому та газоподібному. При певній температурі речовина переходить з одного в інший фазовий стан. Такий процес називається **фазовим перетворенням**. Виділяють наступні фазові перетворення:

Твердий стан → рідина, $\Delta H > 0$ (плавлення)	Рідина → твердий стан, $\Delta H < 0$ (кристалізація)
Рідина → газ (пара), $\Delta H > 0$ (випаровування, кипіння)	Газ (пара) → рідина, $\Delta H < 0$ (конденсація)
Твердий → газ (пара), $\Delta H > 0$ (сублімація, возгонка)	Газ (пара) → твердий, $\Delta H < 0$ (десублімація)
Твердий- $\alpha \leftrightarrow$ твердий- β (поліморфні перетворення)	

Процеси плавлення, випаровування, сублімації перебігають з поглинанням тепла, тобто є **ендотермічними**, а процеси кристалізації, конденсації та десублімації супроводжуються виділенням тепла, тобто є **екзотермічними**.

Процес фазового перетворення може перебігати як у рівноважних, так і у не рівноважних умовах. Якщо, наприклад, вода випаровується із незачиненої склянки, то такий процес фазового перетворення буде перебігати у не рівноважних умовах, доки не зникне остання крапля води. Якщо склянка буде зачиненою, то у системі за певний час встановиться рівновага, що, доречі, буде характеризуватися тиском насиченої пари рідини ($P_{0,1}$).

Залежність температури фазового переходу від тиску, а також залежність тиску насиченої пари від температури виражається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V_M}, \quad (3.1)$$

де ΔH – теплота фазового перетворення, що не залежить від тиску, а залежить від природи речовини й виду фазового переходу; T – абсолютна температура фазового перетворення; ΔV_M – зміна молярного об'єму системи в процесі фазового перетворення (наприклад, для процесу випаровування це різниця об'ємів 1 молю даної речовини в газовому та рідкому стані); $\frac{dP}{dT}$ – похідна, що

чисельно дорівнює кутовому коефіцієнту дотичної, проведеної в даній точці залежності $P = f(T)$ (рис. 3.1).

Знак похідної вказує на характер залежності температури фазового переходу від тиску (тиску насиченої пари від температури). Якщо $\frac{dP}{dT} > 0$, то зі збільшенням тиску температура фазового переходу зростає, а з іншого боку зростає тиск насиченої пари з ростом температури (рис. 3.1).

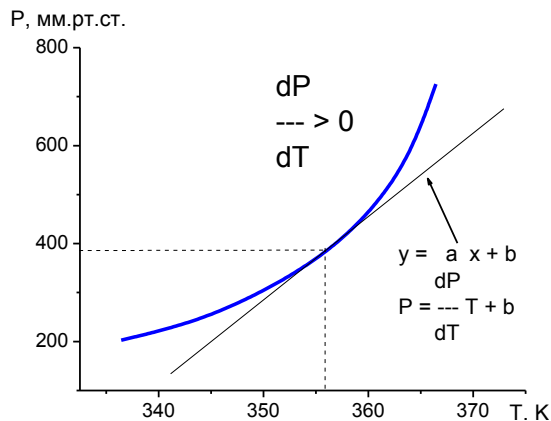


Рисунок 3.3 – Залежність тиску насиченої пари рідини від температури або температури її кипіння від зовнішнього тиску

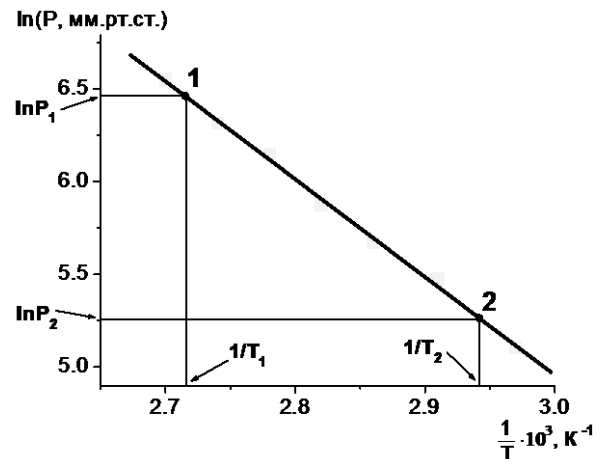


Рисунок 3.4 – Залежність тиску насиченої пари від температури в лінійних координатах рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Умови кипіння рідини – рідина починає кипіти, коли тиск її насиченої пари становиться рівним зовнішньому тиску.

Для процесів пароутворення – конденсації й сублімації – десублімації $\Delta V_M = V_{M, \text{Газ.}} - V_{M, \text{Рід. (Кр.)}} \approx V_{M, \text{Газ.}}$, тому що $V_{M, \text{Газ.}} \gg V_{M, \text{Рід. (Кр.)}}$. Для ідеального газу або пари згідно з рівнянням Менделєєва-Клапейрона $V_M = \frac{R \cdot T}{P}$. Тоді, рівняння Клапейрона-Клаузіуса для процесів кипіння та сублімації можна записати в наступному вигляді:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \quad (3.2)$$

Проте, для практичного застосування це рівняння інтегрують. Рівняння Клапейрона-Клаузіуса для двох температур для процесів кипіння та сублімації:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \quad (3.3)$$

Рівняння може бути використане для наближеного розрахунку теплоти фазового перетворення за значеннями температури фазового переходу при двох різних значеннях тиску.

Якщо рівняння (3.2) проінтегрувати невизначеним інтегралом, то одержуємо інтегральне рівняння Клапейрона-Клаузіуса у *лінійному вигляді*:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (3.4)$$

Наведеним рівнянням користуються при визначенні теплоти фазових переходів графічним методом. Для цього експериментальні дані залежності температури, наприклад, кипіння від тиску надають у графічному вигляді у так званих лінійних координатах. Якщо порівняти рівняння прямої лінії $y=ax+b$ з рівнянням (3.4), то зрозуміло, що необхідно надавати експериментальні дані для одержання лінійної залежності в координатах: $\ln P - \frac{1}{T}$ (рис. 3.2), а кутовому коефіцієнту a (похідній $\frac{d \ln P}{d(1/T)}$) буде відповідати значення $(-\Delta H_{\text{вип}}/R)$.

Молярну теплоту паротворення рідини знаходять шляхом математичної обробки експериментальної залежності температури кипіння досліджуваної рідини від тиску.

Хід роботи

1. У склянку набираємо 40–50 см³ досліджуваної рідини (вода) та отвір замикаємо пробкою з термометром, обгорнутим шаром вати.
2. Знайомимось з установкою (див. рис. 3.3) та роботою триходового крана.
3. Перед початком експерименту необхідно провести попередню перевірку установки на герметичність. Для цього за допомогою насоса Камовського необхідно понизити тиск в системі до 200-300 мм рт. ст., та перекрити триходовий кран. Якщо впродовж 5-10 хв тиск не буде зростати, то система є герметичною.
4. Вмикаємо нагрівач та чекаємо, поки рідина закипить.
5. Як тільки температура кипіння перестає змінюватись, заносимо її значення та показники манометра H_1 і H_2 до таблиці 3.1.
6. Тимчасово з'єднуючи систему з атмосферою за допомогою триходового крана підвищуємо тиск на 50–70 мм рт. ст. Очікуємо встановлення термічної рівноваги (температура повинна залишатися постійною впродовж 3-5 хв) та заносимо дані до таблиці.
7. Повторюємо п.6 і заносимо нові дані до таблиці 3.1:

Таблиця 3.1

№	t, °C	T, K	1/T, K ⁻¹	H ₁ , мм	H ₂ , мм	P, мм рт. ст.	ln(P, мм рт. ст.)

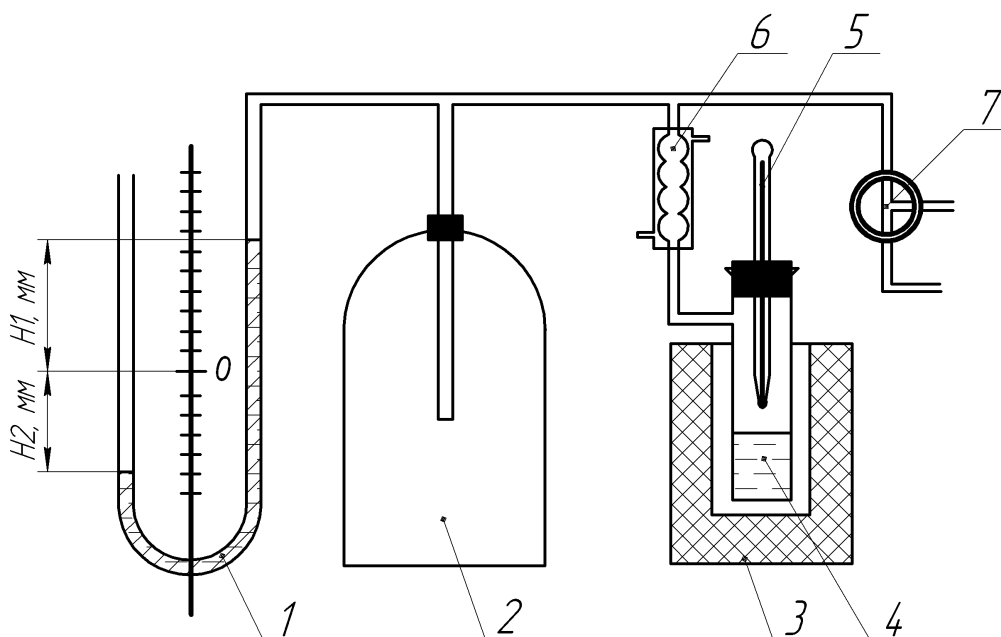


Рис. 3.3 – Схема установки для визначення теплоти паротворення рідини:
 1 – ртутний манометр; 2 – компенсаційна ємність (для підтримання сталого тиску під час кипіння); 3 – електричний нагрівач; 4 – склянка з досліджуваною рідиною; 5 – термометр;
 6 – зворотній холодильник; 7 – триходовий кран

Тиск у системі за допомогою ртутного манометра розраховується з урахуванням атмосферного тиску за співвідношенням: $P = P_{\text{атм}} - (H_1 + H_2)$.

При розрахунку значень $1/T$ необхідно враховувати правила для точності розрахунку й округлення значень. Оскільки значення T містять три значущі цифри, то значення $1/T$ також повинне містити три значущі цифри (див. МВ № 1321):

P , мм рт. ст.	t , °C	T , K	$1/T$, K ⁻¹	$\ln(P$, мм рт. ст.)
700	97	370	0,00270	6,551

Подальша обробка експериментальних даних може бути проведена графічним чином. Значення **$\ln P$** та **$1/T$** наносяться на графік у вигляді добре помітних точок. Необхідно відзначити, що експериментальні дані завжди містять систематичні й (або) випадкові помилки, та їхня обробка полягає в чисельній (МНК) або графічній апроксимації.

Графічна апроксимація (у цьому випадку лінеаризація) зводиться до того, що через нанесені точки проводиться пряма лінія, таким чином, щоб «вага» експериментальних точок, що не попадають на пряму, з одного боку була урівноважена «вагою» точок з іншого боку прямої.

Потім графічним шляхом визначається кутовий коефіцієнт побудованої прямої (похідну $\frac{d \ln P}{d 1/T}$). Для цього **на прямій** обираємо **дві точки**; із цих точок проводимо проекції на осі, і знаходимо координати обраних точок (рис. 3.4). Знаходимо похідну таким чином:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} . \quad (3.6)$$

В свою чергу похідна дорівнює

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (3.7)$$

Звідки обчислюємо значення молярної теплоти пароутворення води:

$$\Delta H = -R \cdot \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} . \quad (3.8)$$

Розраховуємо питому теплоту пароутворення води та зміну ентропії:

$$\Delta H_{\text{пит}} = \frac{\Delta H}{M} , \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} . \quad (3.9)$$

Контрольні запитання та задачі до лабораторної роботи № 3

1. Які повинні виконуватись умови для кипіння рідини?
2. Як залежить температура кипіння рідини від зовнішнього тиску?
3. Чим відрізняються процеси кипіння та випаровування?
4. Як змінюється ентропія при довільних кристалізації, конденсації або десублімації в ізольованій системі?
5. Як змінюється ентропія при довільних плавленні, випаровуванні або сублімації в ізольованій системі?
6. Яким є процес пароутворення – ендотермічним або екзотермічним?

Лабораторна робота № 4

Кріоскопія

Мета роботи – визначити відносну молекулярну масу розчиненої речовини кріоскопічним методом (за температурами кристалізації розчинника та розчину).

Короткі теоретичні відомості з роботи

Кріоскопічний метод застосовується до сильно розбавлених розчинів **неізоморфних** систем. При кристалізації такого розчину спочатку випадають кристали чистого розчинника, розчин стає концентрованішим, а температура кристалізації більш низькою. Отже, при вимірюванні температури замерзання такого розчину слід визначати температуру початку кристалізації. Іноді рідина може переохолодитись і фактично кристалізація почнеться при нижчій температурі, що призведе до помилки. Тому для більш точного визначення температури початку кристалізації не можна допускати сильного переохолодження розчину. Кріоскопічний метод визначення молярної маси невідомої речовини заснований на явищі **кріоскопічного ефекту**.

Кріоскопічний ефект – це явище зниження температури кристалізації розчину в порівнянні з температурою кристалізації чистого розчинника.

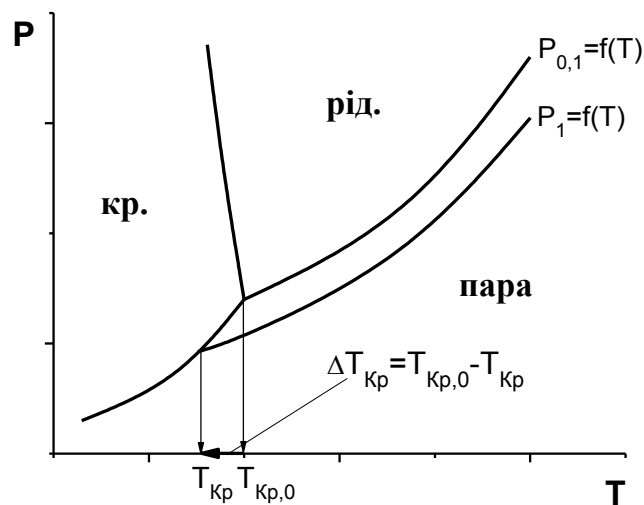


Рис. 4.1. Кріоскопічний ефект та обчислення його величини

Для вивчення зниження температури кристалізації (замерзання) розчину застосовують кріостат (рис. 4.2). Кріостат являє собою металеву баню або стакан з товстими стінками, що заповнені охолоджуючою сумішшю (льодом з сіллю), всередині якої встановлені мішалка та термометр.

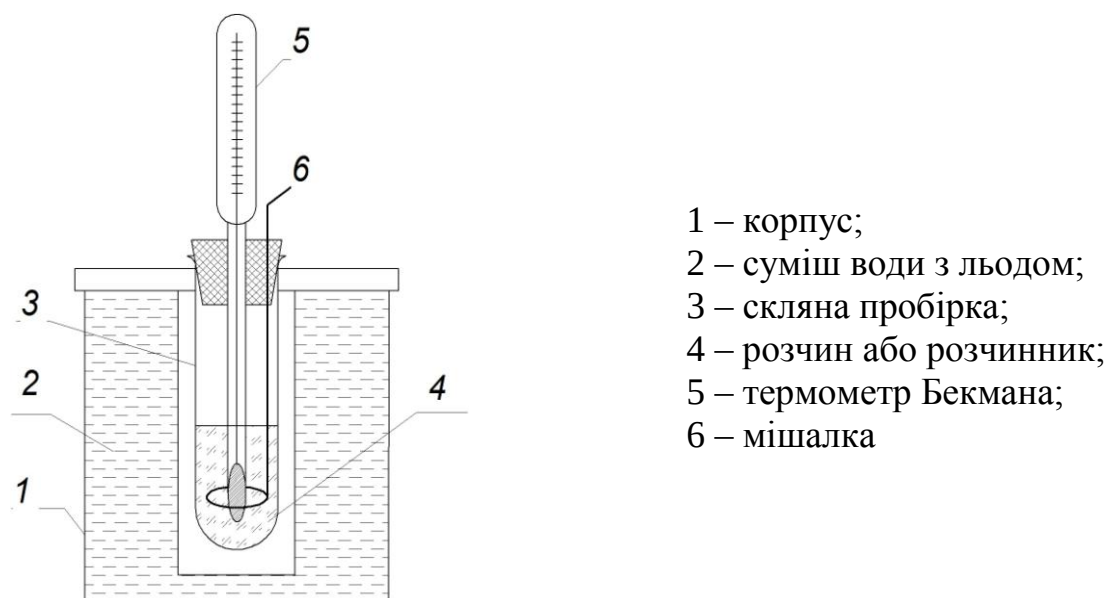


Рис. 4.2. Схема кріостата

Хід роботи

1. На суху скляну пробірку 4 надівають гумове кільце з дротяною петлею й зважують на технічних терезах з точністю до 0,1 г.

2. За допомогою циліндра або бюретки відміряють таку кількість розчинника, щоб у пробірці вона могла покрити весь резервуар зі ртуттю термометра Бекмана (наприклад, 30 мл бензолу), заливають її у зважену пробірку, закривають допоміжним корком для запобігання випаровуванню бензолу та повторно зважують. Маса бензолу, взята для досліду, визначається за різницею мас пробірки з бензолом та пустої пробірки.

3. Зважують на аналітичних терезах 0,3–0,4 г речовини (за вказівкою викладача), молярну масу якої слід визначити.

4. Кріостат заповнюють охолоджуючою сумішшю, температура якої на 4–5°C нижче, від температури кристалізації бензолу.

5. Скляну пробірку поміщують у кріостат і, безперервно перемішуючи, охолоджують бензол до початку кристалізації, якому відповідає припинення падіння температури, оскільки при кристалізації виділяється тепло, що компенсує відведення тепла охолоджуючою сумішшю. Температура кристалізації, визначена таким чином, називається «орієнтовною».

6. Скляну пробірку виймають з кріостата та, нагріваючи її рукою, розчиняють кристали бензолу. Потім її знову вставляють у металеву пробірку, що залишена в охолоджуючій суміші, й, не перемішуючи бензол, переохолоджують його на 0,2°C нижче, ніж «орієнтовна» температура кристалізації. Переохолоджений бензол інтенсивно перемішують, що призведе до кристалізації у всьому об'ємі рідини. При цьому температура бензолу різко підвищиться за рахунок теплоти кристалізації. При температурі кристалізації рівень ртутного стовпчика залишається сталим тривалий час. Ця температура, визначена з точністю до 0,005°C, є «точною» температурою кристалізації

бензолу. Її визначення слід повторити ще двічі. Для розрахунку відносної молекулярної маси беруть середній з результатів трьох дослідів.

7. Наважку досліджуваної речовини всипають у пробірку з бензолом, який перемішують до її повного розчинення. «Орієнтовну» та «точну» температури кристалізації розчину визначають таким же чином, що й для чистого бензолу (див. п. 6).

8. Зниження температури замерзання розчину ΔT_3 обчислюють, як різницю між «точними» температурами кристалізації бензолу та розчину.

9. Відносну молекулярну масу розчиненої речовини M_2 розраховують за формулою:

$$M_2 = \frac{K \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_3}$$

де K – кріоскопічна стала; g_1 – маса розчинника; g_2 – маса розчиненої речовини.

Результати вимірювань та розрахунків занести до таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Розчинник _____. Розчинена речовина _____.

Маса пустої пробірки _____.

Маса пробірки з розчинником _____.

Маса розчинника g_1 _____.

Маса бюкса _____.

Маса бюкса з розчиненою речовиною _____.

Маса розчиненої речовини g_2 _____.

	Температура кристалізації			ΔT_3 , К	Молекулярна маса розчиненої речовини		Відносна похибка
	орієнтовна	точна	середня		визначена	істинна	
Розчинник							
Розчин							

Контрольні запитання та задачі до лабораторної роботи № 4

1. Який ефект називається кріоскопічним та ебуліоскопічним?
2. Які властивості розчинів називаються колігативними?
3. Які існують методи визначення молекулярних мас неелектролітів?
4. Як обирають розчинник для кріоскопічного методу визначення молекулярних мас?
5. Яка будова термометра Бекмана?
6. Кріоскопічні сталі азобензолу, нафталіну, бензолу та камфори, відповідно, складають 8,35; 6,899; 5,07 та 40,0. Якому з цих розчинників слід віддати перевагу для найбільш точного визначення молекулярної маси розчиненої речовини та чому?
7. Чи залежить кріоскопічна стала від природи розчиненої речовини?

Лабораторна робота № 5

Вивчення взаємної розчинності в двокомпонентній системі

Мета роботи – побудувати діаграму взаємної розчинності та визначити критичну температуру розчинення системи фенол – вода.

Короткі теоретичні відомості з роботи

Багато рідин мають обмежену взаємну розчинність і в деякому інтервалі температур утворюють два рідких шари (дві фази). Така розчинність спостерігається в системах зі значним відхиленням від ідеальності. Вплив температури на неї в різних системах різний. В одних системах зі зростанням температури взаємна розчинність збільшується, а склади двох рівноважних рідин зближуються. При деякій температурі – критичній температурі розчинення – склади обох рівноважних рідких фаз є однаковими та досягається повна гомогенність системи. Системи, що складають дві обмежено розчинні рідини, взаємна розчинність яких зростає з підвищенням температури, називаються системами з *верхньою критичною температурою (ВКТ)*, наприклад, анілін – вода. Системи, в яких взаємна розчинність збільшується зі зменшенням температури, називаються системами з *нижньою критичною температурою (НКТ)*, наприклад, вода – триетиламін, та системи, які мають одночасно *ВКТ* і *НКТ*, наприклад, нікотин-вода.

Залежність взаємної розчинності рідин від температури при сталому тиску надають у координатах температура – склад.

Хід роботи

1. Запаяні пробірки з сумішами, що містять 10, 20, 30, 40, 60 та 70% фенолу та рідини невідомого складу (завдання № 1 та № 2), декілька разів перегортають для утворення емульсії і встановлюють їх у водяну баню (термостійкий стакан з термометром, заповнений водою). Висота рівня води у стакані має бути такою, щоб пробірки були майже повністю занурені у воду.

2. Нагрівають водяну баню з пробірками на електроплитці та записують температури, за яких відбулося взаємне розчинення – вміст пробірки стає прозорим (температуру ліквідації) до таблиці 5.1. Під час нагрівання слідкують, щоб рідина у пробірках була рівномірно каламутною та через невеликі проміжки часу перегортають пробірки до утворення емульсії.

3. Коли в усіх сумішах відбулося розчинення, тобто рідина в усіх ампулах стала прозорою, водяну баню знімають з плитки та повільно охолоджують її, поступово замінюючи гарячу воду холодною. Записують склад суміші та температуру, при якій рідина стає каламутною, тобто відбулося розшарування. Ампулу з розшарованою рідиною видаляють з водяної бані.

4. Середню температуру фазового переходу визначають, як середньоарифметичне між температурою розчинення при нагріванні та розшарування при охолодженні.

Таблиця 5.1

Склад рідини в пробірці, % фенолу	Температура ліквіації, °C (T↑)	Температура розшарування, °C (T↓)	Середня температура фазового перетворення, °C
10			
20			
30			
40			
60			
70			
№1			
№2			

5. Будують діаграму взаємної розчинності в координатах температура фазового переходу – склад суміші (% фенолу) та визначають критичну температуру розчинення (ВКТ).

6. За допомогою діаграми та температур ліквіації для завдань № 1 та № 2 визначають їх склад. Для цього на побудовану діаграму взаємної розчинності наноситься середня температура ліквіації, наприклад, для пробірки № 1. Таку температуру ліквіації може мати система складу x_1 та x_2 . Якщо у вихідній пробірці візуально кількість безбарвного шару була більшою за кількість забарвленого шару, то робимо висновок, що пробірка має склад x_1 , та навпаки (рис. 5.1).

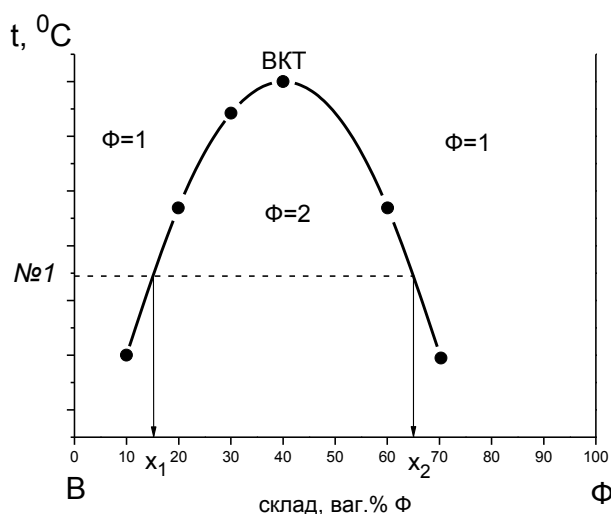


Рисунок 5.1 – Діаграма взаємної розчинності двох обмежено розчинних рідин (діаграма ліквіації)

Контрольні запитання до лабораторної роботи № 5

1. Які можливі типи бінарних рідких систем з обмеженою розчинністю? Наведіть приклади.

2. У чому полягає правило прямої лінії Алексєєва та його практичне значення?

3. Що називається нодами та конодами?

4. Скільки ступенів свободи мають системи з обмеженою розчинністю, якщо фігуративна точка розташована на полі діаграми, на кривій та при критичній температурі розчинення?

Лабораторна робота № 6

Термічний аналіз

Мета роботи – одержати криві охолодження для нафталіну, дифеніламіну та їх сплавів відомого складу й побудувати діаграму плавкості системи нафталін-дифеніламін.

Короткі теоретичні відомості з роботи

Вивчення багатокомпонентних систем, які утворюють декілька фаз, проводять за допомогою фізико-хімічного аналізу, основу якого складає вивчення функціональної залежності між фізичними властивостями (електричними, механічними, оптичними та ін.) хімічної рівноважної системи та факторами, що визначають рівновагу. Дослідні залежності зображують у вигляді діаграм стану склад – властивість. Для двокомпонентних систем склад відкладають звичайно на осі абсцис, а властивості – на осі ординат.

Одним з найбільш розповсюджених видів фізико-хімічного аналізу є термічний аналіз, що являє собою сукупність експериментальних методів визначення температури, при якій у рівноважній системі змінюється число фаз.

На рис. 6.1. наведено спосіб побудови діаграми стану (діаграми плавкості). На рис. 6.1а наведені криві охолодження (залежності температура – час), за якими побудована діаграма плавкості (рис. 6.1б) *двокомпонентної системи з безмежною розчинністю компонентів у рідкому і взаємною нерозчинністю у твердому станах (системи двох неізоморфних речовин).*

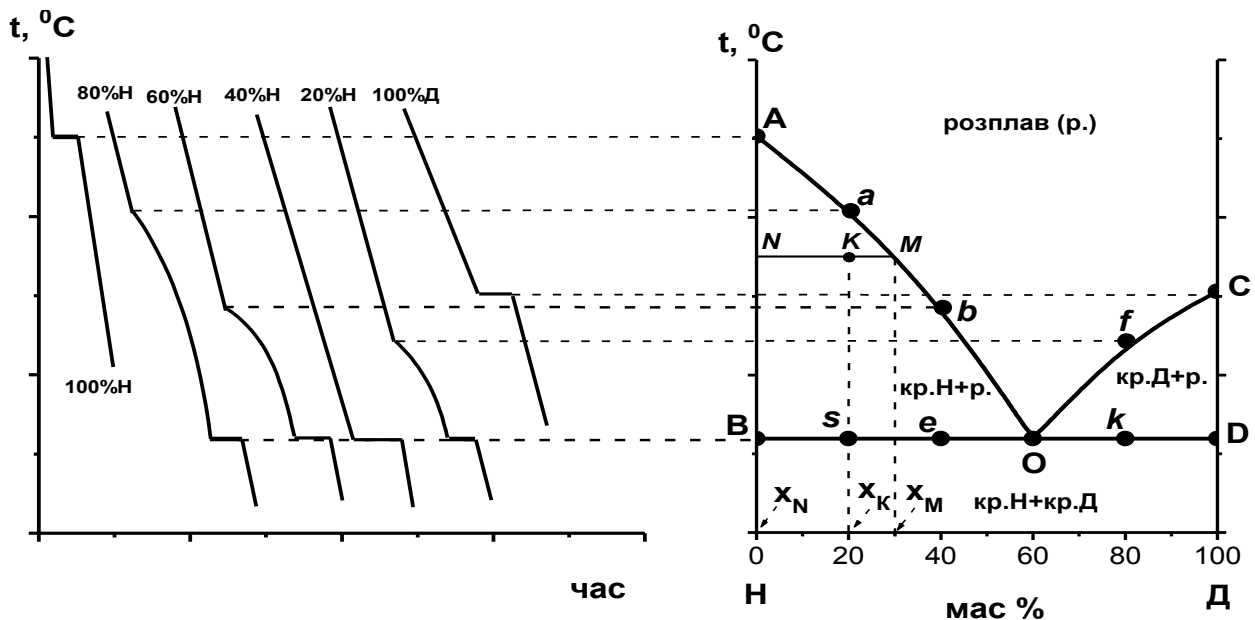


Рис. 6.1. Побудова за кривими охолодження діаграми плавкості двокомпонентної системи

Якщо чисті компоненти Н або Д (криві 100%Н або 100%D) нагріти до температури більшої ніж температура їх плавлення, а потім повільно охолоджувати розплав, то температура буде монотонно знижуватись, доки розплав не почне кристалізуватись. При кристалізації буде виділятися теплота

(кристалізація є екзотермічним процесом), і зниження температури припиниться, а на кривих охолодження спостерігається горизонтальний відрізок, який відповідає температурі кристалізації чистих компонентів. Коли весь розплав стає твердим, починається подальше монотонне зменшення температури. За кривими охолодження 100%Н та 100%Д наносять дві фігуративні точки на діаграмі плавкості (рис. 6.1б). Для цього продовжують горизонтальні ділянки кривих 100%Н та 100%Д (див. пунктирні лінії) та наносять точки *A* та *C*.

Якщо система складається з двох компонентів, то на кривій охолодження з'являються нові за характером ділянки та нові характеристичні точки – точки зламу. Коли при охолодженні такої системи (криві 80%Н, 60%Н, 20%Н) буде досягнута температура, при якій розчин стає насиченим відносно одного з компонентів, то цей компонент починає кристалізуватися. При цьому виділяється теплота, яка дещо сповільнює охолодження, тому на кривих у цьому місці спостерігається злам. Далі криві йдуть не горизонтально, а монотонно знижуючись, оскільки за мірою кристалізації одного компонента розплав збагачується іншим компонентом, тобто склад рідкої фази змінюється, а це зменшує температуру кристалізації. Нарешті розплав стає насиченим відносно обох компонентів, внаслідок чого при охолодженні Н та Д кристалізуються одночасно. Склад рідкої фази при цьому не змінюється, і суміш кристалізується, як індивідуальна речовина, а на кривих охолодження 80%Н, 60%Н, 20%Н спостерігається горизонтальна ділянка. Після завершення кристалізації всього зразка, температура починає різко зменшуватися. За зламами на кривих 80%Н, 60%Н, 20%Н на діаграму плавкості наносять фігуративні точки *a*, *b*, *f*.

Якщо склад системи такий (у нашому випадку це 40%Н), що в момент початку затвердіння розплав насичений відносно обох компонентів, то при її охолодженні починає кристалізуватися одночасно Н та Д, а крива має такий же характер, що й індивідуальна речовина (рис. 6.1а, крива 40%Н). Такий сплав називається **евтектичним**. Він плавиться або кристалізується при найбільш низькій температурі в порівнянні з іншими. Твердий евтектичний сплав містить дві тверді фази (кристали Н та Д). За горизонтальним відрізком кривої 40%Н на діаграму наносять точку *O*.

З'єднуючи на діаграмі плавкості (рис. 6.1б) точки *A*, *a*, *b*, *O*, *f* та *C* одержують лінію ліквідусу, вище якої система знаходиться в рідкому стані. Через точки *s*, *e*, *O* та *k* проводять горизонтальну пряму лінію **BD** – лінію солідусу, нижче якої система знаходиться в твердому стані.

Правило важеля: фігуративна точка поділяє проведену через неї **ноду** на відрізки обернено пропорційні кількостям (масам) рівноважних фаз у цій точці.

Користуючись правилом важеля можна визначити співвідношення мас рідкої та твердої фаз у точці К (рис. 6.1):

$$\frac{m_{\text{рід}}}{m_{\text{ТВ}}} = \frac{NK}{KM} = \frac{x_K - x_N}{x_M - x_K} = \frac{30 - 20}{20 - 0} = \frac{1}{2}.$$

Хід роботи

1. Чисті речовини та їх сплави поміщають у скляні пробірки, закриті корками з термометром.

2. Пробірки поміщають на водяну баню та нагрівають до температури, що на 5-10 градусів більше температури повного розплавлення чистих речовин або сплавів.

3. Пробірку з розплавом закріплюють у штативі та охолоджують на повітряній бані, реєструючи температуру розплаву кожні 30–60 секунд за вказівкою викладача з точністю до 0,5°C. **Температуру, при якій починається кристалізація (візуально спостерігається початок помутніння розплаву), треба підкреслити у таблиці.**

4. Результати дослідів заносять до таблиці 6.1.

Таблиця 6.1

Час, хв	Температура системи, °C					
	100 мас. % нафталіну	20 мас. % нафталіну	40 мас. % нафталіну	60 мас. % нафталіну	80 мас. % нафталіну	100 мас. % дифеніламіну

5. Охолодження проводять до повної кристалізації розплаву (за вказівкою викладача).

6. Будують криві охолодження в координатах температура – час.

7. За кривими охолодження будують діаграму плавкості.

Контрольні запитання до лабораторної роботи № 6

1. У чому полягає фізико-хімічний аналіз?

2. У чому полягає термічний аналіз?

3. Криві охолодження, їх характер у залежності від складу сплаву. Як побудувати діаграму плавкості за кривими охолодження?

4. Навести діаграми плавкості та побудувати криві охолодження для систем: а) ізоморфних речовин; б) неізоморфних з простою евтектикою; в) з двома хімічними сполуками, що конгруентно плавляться; г) з двома хімічними сполуками, що інконгруентно плавляться.

5. На діаграмах плавкості з п. 4 нанесіть фігуративні точки, що відповідають: а) рівновазі двох твердих фаз; б) рівновазі трьох фаз; в) одній твердій фазі; г) рівновазі двох фаз однакового складу; д) рівновазі трьох фаз. Розрахуйте в цих точках число ступенів свободи.

6. У чому полягає відмінність понять «евтектика», «евтектична точка» та «евтектична температура»?

7. Що таке нода?

8. Наведіть правило важеля та приклад його застосування на діаграмі.

Лабораторна робота № 7

Вимірювання ЕРС, електродних потенціалів та рН розчинів

Мета роботи: виміряти ЕРС елемента Даніеля-Якобі при заданих концентраціях розчинів солей; визначити електродні потенціали цинкового і мідного електродів; порівняти виміряні значення ЕРС та електродних потенціалів з обчисленими; виміряти рН розчинів.

Короткі теоретичні відомості з роботи

Гальванічний елемент – це пристрій, в якому енергія хімічної реакції (окислювально-відновної реакції) перетворюється на електричну енергію.

Елемент Даніеля-Якобі – це хімічний гальванічний елемент, що складається з двох металевих електродів – мідного і цинкового, занурених у розчини своїх солей: $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$.

Для усунення дифузійного потенціалу на межі двох розчинів рідинне з'єднання електродів здійснюється за допомогою сифона, заповненого насиченим розчином хлориду калію.

На електродах відбуваються такі реакції:
на аноді: $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$,
на катоді: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$.
Сумарна реакція: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

Потенціал цинкового електроду розраховують за рівнянням Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Zn}^{2+}}, \quad (7.1)$$

де $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0$ – стандартний потенціал цинкового електроду, В;

R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль·К));

T – температура, К;

z – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі (z = 2);

$C_{\text{Zn}^{2+}}$ – концентрація іонів цинку у розчині, моль/л;

$\gamma_{\text{Zn}^{2+}}$ – коефіцієнт активності іонів цинку у розчині.

Аналогічно розраховують потенціал мідного електроду:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cu}^{2+}}, \quad (7.2)$$

Електрорушійна сила (ЕРС) елемента Даніеля-Якобі:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}$$

або

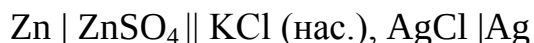
$$E = \varphi_{Cu^{2+}|Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{Cu^{2+}} \cdot \gamma_{Cu^{2+}} - \varphi_{Zn^{2+}|Zn}^0 - \frac{RT}{2F} \ln C_{Zn^{2+}} \cdot \gamma_{Zn^{2+}},$$

$$E = \varphi_{Cu^{2+}|Cu}^0 - \varphi_{Zn^{2+}|Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{Cu^{2+}} \cdot \gamma_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}} \cdot \gamma_{Zn^{2+}}}. \quad (7.3)$$

За цим рівнянням можна обчислити ЕРС гальванічного елемента і порівняти з величиною, виміряною у досліді. Для розрахунку необхідно з довідника взяти стандартні електродні потенціали відповідних електродів і середні іонні коефіцієнти активностей для розчинів зазначених концентрацій.

Для дослідного визначення потенціалів мідного і цинкового електродів складають гальванічне коло з даного електрода і електрода порівняння. Як електрод порівняння застосовується насичений хлорсрібний електрод. Останній являє собою електрод другого роду з відомим і сталим значенням електродного потенціалу.

Таким чином, для визначення потенціалу цинкового електрода складають електрохімічне коло



електрорушійна сила якого становить:

$$E = \varphi_{Ag|AgCl, Cl^-} - \varphi_{Zn^{2+}|Zn}.$$

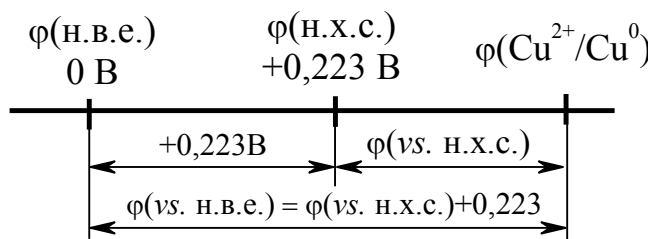
Вимірюючи ЕРС цього елемента (E) і знаючи потенціал насиченого хлорсрібного електрода ($\varphi_{Ag|AgCl, Cl^-} = +0,223V$ при температурі 25^0C), можна обчислити потенціал цинкового електрода.

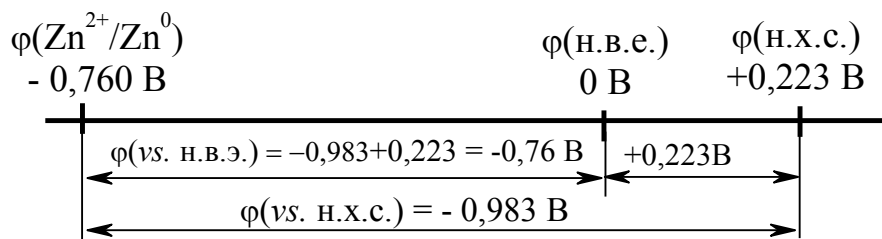
Для визначення потенціалу мідного електрода складають електрохімічне коло $Ag | AgCl, KCl (\text{нас.}) || CuSO_4 | Cu$, електрорушійна сила якого становить:

$$E = \varphi_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi_{Ag|AgCl, Cl^-}.$$

Вимірюючи ЕРС цього елемента, можна обчислити потенціал мідного електрода.

Перерахувати потенціали, які було виміряно відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння $\varphi(\text{vs. н.х.с.})$, в водневу шкалу $\varphi(\text{vs. н.в.е.})$ зручно за допомогою наступних схем:





Для визначення водневого показника рН необхідно скласти гальванічне коло з електрода, потенціал якого обумовлюється концентрацією іонів гідрогену (водневий, хінгідронний, скляний електроди) та електрода порівняння (хлорсрібний).

Найбільш простим і зручним у роботі є хінгідронний електрод. Його легко приготувати, якщо занурити платиновий електрод в рідину, яка містить іони гідрогену, насипати туди певну кількість хінгідрону і розмішувати протягом хвилини. Хінгідронний електрод можна використовувати тільки для розчинів з $pH \leq 8$.

Потенціал хінгідронного електрода розраховується за рівнянням:

$$\varphi_{ХГ} = \varphi_{ХГ}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_X \cdot a_{H^+}^2}{a_{ГХ}}. \quad (7.4)$$

У розчинах з не дуже великою іонною силою значення дробу $\frac{a_X}{a_{ГХ}}$ приймається рівним одиниці. Тоді залежність потенціалу хінгідронного електрода від рН виражається рівнянням (при $T = 298K$):

$$\varphi_{ХГ} = \varphi_{ХГ}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 = \varphi_{ХГ}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \varphi_{ХГ}^0 - 0,059 pH. \quad (7.5)$$

Для вимірювання рН складається електрохімічне коло

Ag, AgCl | KCl (нас.) || H^+ , хінгідрон | Pt ,

електрорушійна сила якого становить

$$E = \varphi_{ХГ} - \varphi_{Cl^-|AgCl,Ag}.$$

Тоді з урахуванням рівняння (7.5) отримуємо:

$$pH = \frac{\varphi_{ХГ}^0 - \varphi_{Cl^-|AgCl,Ag} - E}{0,059}. \quad (7.6)$$

Послідовність виконання роботи

1 Для визначення ЕРС елемента Даніеля-Якобі складають гальванічне коло, використовуючи такі концентрації розчинів:

Розчини	Концентрація C , моль/дм ³			
CuSO_4	1,0	0,01	1,0	0,01
ZnSO_4	1,0	1,0	0,01	0,01

Перед зануренням електродів у розчини їх поверхню слід ретельно зачистити наждачним папером до блиску (для зачищення різних електродів не рекомендується користуватись одним і тим же папером) і промити дистильованою водою. При заповненні посудин розчинами необхідно звертати увагу на заповнення сифонів: якщо в них випадково з'явиться бульбашка повітря, то електричне коло буде розімкнуте. Проміжна посудина заповнюється насиченим розчином KCl (рис. 7.1.).

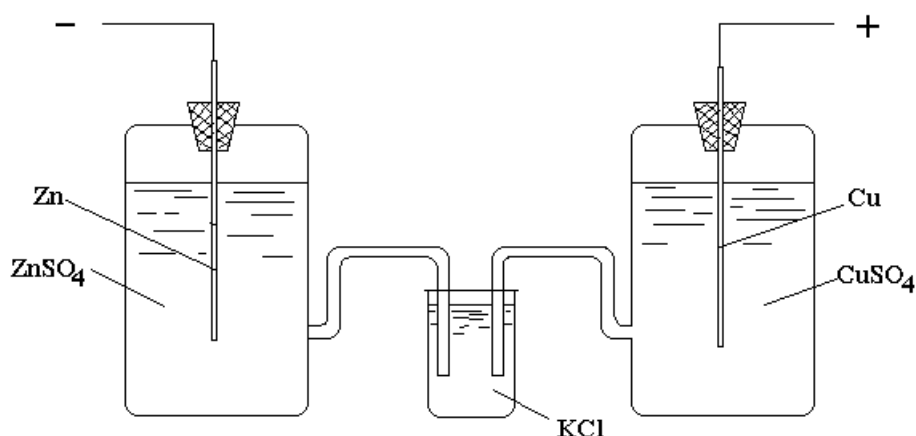


Рис. 7.1. Гальванічний елемент Даниеля-Якобі

2. З використанням компенсаційного методу виміряти ЕРС елемента.
3. Для визначення потенціалів окремих електродів (мідного та цинкового з різними концентраціями розчинів) слід замінити спочатку мідний, а потім цинковий електрод на хлорсрібний електрод порівняння, занурений у розчин хлориду калію. З'єднання електродів у коло зробити за допомогою агар-агарового місточка з KCl . Виміряти ЕРС зібраних елементів (концентрації розчинів сульфату цинку та сульфату купруму брати відповідно до вказівки викладача).
4. Для вимірювання рН запропонованих викладачем розчинів слід відібрати 10-15 мл розчину в спеціальну посудину, додати туди пучку хінгідрону, занурити платиновий електрод. Протягом хвилини перемішувати електроліт. З'єднати приготований хінгідронний електрод з хлорсрібним за допомогою агар-агарового місточка з KCl . Виміряти ЕРС елемента.
5. Замінити досліджуваний розчин на новий і провести аналогічні вимірювання (не забувайте промивати посудини дистильованою водою, обполіскувати новим досліджуваним розчином та кожного разу додавати пучку хінгідрону до розчину).
6. За результатами вимірювань записати значення ЕРС всіх досліджених елементів (форму таблиці розробити самостійно). Обчислити величину потенціалів мідного та цинкового електродів та рН розчинів.
7. Обчислити ЕРС, потенціали мідного і цинкового електродів за рівнянням Нернста (див. вище), використовуючи необхідні довідкові табличні

дані. Оцінити відносну похибку вимірів. Занести всі отримані результати до таблиці.

8. Для всіх вивчених гальванічних кіл записати рівняння реакцій, що відбуваються на катоді та аноді, а також сумарну електрохімічну реакцію.

Контрольні запитання

1. Які причини виникнення стрибка електричного потенціалу на межі поділу двох різних фаз? Що таке ЕРС та електродний потенціал?

2. Поясніть сутність компенсаційного методу вимірювання ЕРС.

3. Чи можна вимірювати ЕРС гальванічного елемента за допомогою звичайного вольтметра? Чому?

4. Для чого потрібен нормальний елемент Вестона? Його будова та принцип роботи.

5. Що таке електроди порівняння? Наведіть декілька прикладів електродів порівняння, для кожного запишіть рівняння реакції та рівняння Нернста.

6. Електроди першого, другого роду, окислювально-відновні, газові. Наведіть для них рівняння Нернста.

7. Які електроди використовують для вимірювання рН розчинів? Водневий, хінгідронний, скляний електрод: конструкція, рівняння Нернста.

8. Що таке дифузійний потенціал? Причини виникнення дифузійного потенціалу та методи його усунення при вимірюванні ЕРС.

9. Типи гальванічних елементів: хімічні та концентраційні (наведіть декілька прикладів, запишіть рівняння реакцій, що проходять у цих елементах).

Лабораторна робота № 8

Вивчення кінетики реакції гідролізу оцтово-етилового ефіру у присутності каталізатора (іона гідроксонія)

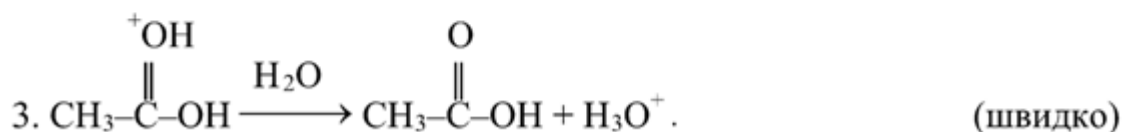
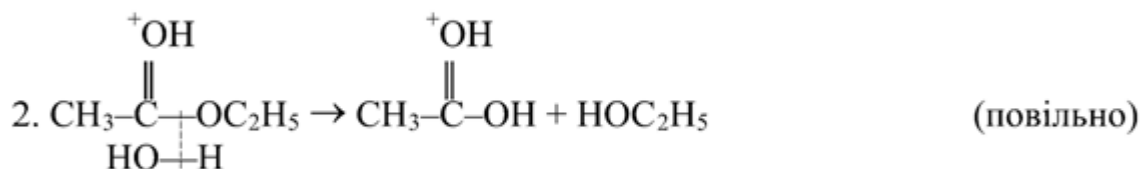
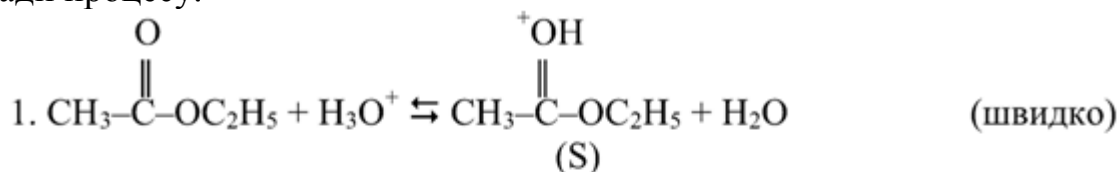
Мета роботи: визначити порядок і константу швидкості реакції гідролізу оцтово-етилового ефіру у присутності соляної кислоти при різних температурах; обчислити енергію активації реакції.

У водному розчині гідроліз оцтово-етилового ефіру за рівнянням



проходить практично повністю, але дуже повільно. Реакція значно прискорюється у присутності каталізатора – соляної кислоти, яка вводиться в реакційну систему у надлишку. За її відсутності процес перебігав би автокаталітично, бо оцтова кислота, що утворюється, дисоціює з утворенням іонів гідроксонію. У присутності надлишку HCl ступінь дисоціації оцтової кислоти дуже мала, і концентрація іонів гідроксонію у розчині залишається сталою. У реакції кислотного гідролізу складних ефірів виявляється специфічний кислотний каталіз, бо каталізатором є іони гідроксонію, і реакційноздатною є протонована форма вихідної речовини (субстрат S).

Стадії процесу:



Лімітуючою стадією кислотно-каталітичного процесу є перетворення реакційноздатної проміжної протонованої форми у продукти реакції. Отже, швидкість реакції гідролізу етилацетату дорівнює швидкості другої стадії:

$$\omega = \omega_2 = k_2 C_{S^+} C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8.2)$$

де C_{S^+} – концентрація протонованої форми ефіру, що складає деяку частину α від концентрації етилацетату $C_{\text{еф}}$, тобто:

$$\omega = k_2 \alpha C_{\text{еф}} C_{\text{H}_2\text{O}} = k' C_{\text{еф}} C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8.3)$$

У цьому рівнянні k' – ефективна константа швидкості реакції. Коефіцієнт α не залежить від концентрації ефіру і визначається лише кислотністю середовища. Таким чином, концентрація H_3O^+ входить у величину k' в неявній формі. Оскільки реакцію проводять при невеликій концентрації ефіру у водному розчині, то концентрація води протягом усього експерименту практично не змінюється, і можна записати

$$\omega = kC_{\text{еф}}, \quad (8.4)$$

тобто швидкість реакції гідролізу етилацетату підкоряється кінетичному рівнянню першого (псевдопершого) порядку, у якому константа швидкості, що спостерігається, дорівнює $k = k'C_{\text{H}_2\text{O}}$

Кінетику реакції вивчають за зміною у часі концентрації оцтової кислоти шляхом титрування проб, що відбираються з реакційної суміші через певні проміжки часу.

Необхідне обладнання:

1. Колби об'ємом 100 см^3 із притертими пробками – 2 шт.
2. Циліндр мірний об'ємом $50\text{-}100 \text{ см}^3$ – 1 шт.
3. Піпетки на $2\text{-}5 \text{ см}^3$ із поділками (для ефіру та проб реакційної суміші) – 2 шт.
4. Колби для титрування – 2 шт.
5. Колба для води об'ємом $250\text{-}300 \text{ см}^3$ – 1 шт.
6. Бюретка об'ємом 25 см^3 – 2 шт.
7. Термостат.
8. Годинник.

Реактиви:

1. Етилацетат.
2. Розчин HCl $0,5 \text{ M}$.
3. Розчин NaOH $0,1 \text{ н}$.
4. Розчин фенолфталеїну 1% -ий.

Послідовність виконання роботи

1. У дві сухі колби з притертими пробками влити по 50 мл $0,5 \text{ M}$ розчину соляної кислоти і поставити одну у термостат із заданою температурою на $15\text{-}20$ хвилин, а іншу залишити при кімнатній температурі, яку треба зафіксувати.

2. Під час термостатування охолодити до $2\text{-}5^\circ\text{C}$ (за допомогою льоду, снігу або охолоджувальної суміші) $100\text{-}200 \text{ см}^3$ води.

3. Через $15\text{-}20$ хвилин у кожну з колб додати за допомогою піпетки по 2 см^3 етилацетату, добре перемішати й відмітити час початку реакції. Після цього відразу ж відібрати 2 см^3 проби і проаналізувати її (колби з реакційною сумішшю знов поставити у термостат!). Для цього перенести відібрану пробу у колбу із заздалегідь наливою (20 мл) охолодженою водою (дистильованою) і $1\text{-}2$ краплями розчину фенолфталеїну. Титрувати $0,1 \text{ н}$. розчином NaOH при перемішуванні до появи рожевого забарвлення, що не зникає протягом $10\text{-}15 \text{ с}$.

4. Відбирати проби для аналізу з кожної колби через $20, 40, 60, 90$,

150 хвилин від початку реакції. Результати титрування відносять до моменту розведення проби охолодженою водою. Дані занести в таблицю 8.1.

Обробка результатів експерименту

За умовами проведення реакції припускається 1-й псевдопорядок, реакція необоротна. Тому константу швидкості, що спостерігається, знаходять за рівнянням:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (8.5)$$

де C_0 – початкова концентрація ефіру; C_τ – концентрація ефіру до моменту часу τ .

Концентрацію ефіру у відповідний момент часу розраховуємо за формулами:

$$C_\tau = C_0 - x, \quad (8.6)$$

де x – кількість оцтової кислоти, що утворилась:

$$x = C_{\text{HAc}} = \frac{(V_\tau - V_0)C_{\text{л}}}{V_{\text{проби}}}, \quad (8.7)$$

де V_0 і V_τ – об'єми розчину лугу, що пішли на титрування проби на початку реакції та у відповідний момент часу; $C_{\text{л}}$ – концентрація лугу.

Відповідно до стехіометрії реакції кількість утвореної оцтової кислоти дорівнює кількості ефіру, який прореагував. Об'єм проб і титр лугу сталі. Тому замість концентрації ефіру можна підставити еквівалентну їй кількість лугу. Позначимо об'єми лугу, що пішли на титрування проб у момент часу $\tau_0 = 0$ через V_0 (об'єм лугу, що йде на титрування каталізатора HCl), в деякий момент часу $\tau > 0$ – через V_τ , після завершення реакції (час τ_∞) – через V_∞ . Тоді C_0 пропорційна різниці $(V_\infty - V_0)$, а C_τ пропорційна $(V_\infty - V_\tau)$. Остаточне рівняння для обчислення константи швидкості реакції гідролізу ефіру матиме вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_\tau}. \quad (8.8)$$

Величину V_∞ можна розрахувати, знаючи вихідну концентрацію етилацетату. Більш точне значення V_∞ можна отримати, якщо відтитрувати 2 мл реакційної суміші через 1 добу.

Порядок реакції можна перевірити, побудувавши графік залежності

$$\begin{aligned} \ln C_\tau &= f(\tau), \\ \text{або } \ln(V_\infty - V_\tau) &= f(\tau). \end{aligned}$$

Використовуючи середні значення констант швидкості при двох температурах, визначають енергію активації за рівнянням Ареніуса:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_A}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \quad (8.9)$$

Результати вимірювань і обчислень занести у табл. 8.1.

Таблиця 8.1

Температура дослідження _____ ,
вихідна концентрація етилацетату _____

Час аналізу проби (астрономічний)	Час від початку реакції, τ , хвилини	Об'єм розчину 0,1 н. NaOH, V_τ , см ³	$\ln(V_\infty - V_\tau)$	k

Контрольні запитання

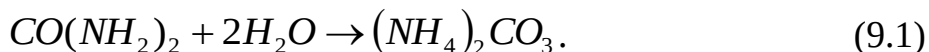
1. У чому полягають особливості кінетики реакції гідролізу етилацетату?
2. Яким методом вивчають кінетику реакції у даній роботі?
3. Що таке «порядок реакції», «псевдопорядок»? Яким чином можна визначити порядок досліджуваної реакції за експериментальними даними?
4. Що таке «константа швидкості хімічної реакції»? Яку константу швидкості визначають у даній роботі?
5. Яким чином уповільнюють реакцію гідролізу етилацетату у відібраний для аналізу пробі?
6. Чому у ході роботи збільшують інтервали часу між титруванням проб реакційної суміші?
7. Дайте визначення енергії активації хімічної реакції. Які величини треба знати, щоб обчислити дослідну енергію активації?
8. Які фактори впливають на величину константи швидкості та на швидкість хімічної реакції?
9. Що таке специфічний кислотний каталіз?

Лабораторна робота №9

Вивчення кінетики реакції розкладу карбаміду у водних розчинах

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

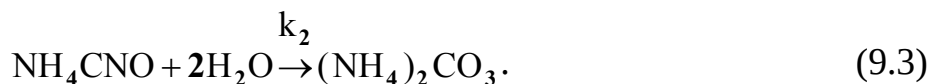
У водних розчинах за температур, що перевищують 50 °С, реакція гідролізу карбаміду описується сумарним рівнянням:



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



а потім йде практично необоротний гідроліз з утворенням карбонату амонію:



Ця стадія йде повільно і визначає загальну швидкість реакції:

$$\omega_{\text{реакції}} = \omega_2 = k_2 [\text{NH}_4\text{CNO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (9.4)$$

Перша стадія описується константою рівноваги:

$$K_C = \frac{[\text{NH}_4\text{CNO}]}{[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}, \quad (9.5)$$

$$\text{звідки: } [\text{NH}_4\text{CNO}] = K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (9.6)$$

$$\text{Тоді } \omega = k_2 \cdot K_C \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n. \quad (9.7)$$

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

$$\omega = k_{\text{еф}} \cdot [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]. \quad (9.8)$$

Накопичення карбонату амонію, що відбувається при зростанні ступеню гідролізу ціанату, веде до збільшення електропровідності розчину пропорційно кількості розкладеного карбаміду. Це дозволяє безперервно вивчати змінювання концентрації продукту реакції в часі шляхом вимірювання електропровідності реакційної суміші.

Питома електропровідність розчину електроліту – це електрична провідність об'єму розчину, що міститься між двома паралельними електродами площею 1 м², розташованими на відстані 1 м один від одного. Питома електропровідність (позначається літерою χ , вимірюється в Ом⁻¹м⁻¹) є величиною,

оборотною питомому опору. Для не дуже концентрованих розчинів сильних електролітів питома електропровідність зростає при підвищенні концентрації розчину.

Питому електропровідність можна визначити, вимірявши опір розчину у спеціальній посудині між двома платиновими електродами. Опір вимірюють за допомогою реохордного моста Кольрауша (див. ЛР №2). Суть вимірювання зводиться до того, що, змінюючи величину градуйованого змінного опору R_n , домагаються, щоб у колі нуль-приладу не було струму, що можливо при рівності потенціалів у точках a і b , тобто коли $R_n \cdot R_1 = R_x \cdot R_2$.

У даній роботі використовується реохордний міст типу Р-38, який живиться від звукового генератора ЗГ-33. У якості нуль-приладу використовують осцилограф (див. ЛР №2).

Послідовність виконання роботи

1. У термостат, налаштований попередньо на певну температуру (50-70°C) вміщують на 15-20 хвилин колбу із ≈ 100 мл дистильованої води.

2. Складають схему для вимірювання опору розчинів. Генератор і осцилограф вмикають у мережу ~ 220 В, далі вмикають тумблери «Сеть». При правильній настройці через 2-3 хв на екрані осцилографа з'являється сигнал у вигляді однієї або декількох синусоїд, що перетинаються.

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

$$\chi = \frac{K}{R}, \quad (9.9)$$

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

Для визначення сталої посудини вимірюють опір розчину з відомою електропровідністю. У даній роботі використовують 0,02 М розчин KCl , величина питомої електропровідності якого для різних температур наведена у довідних таблицях.

У посудину для вимірювання електропровідності наливають 25 мл 0,02 М розчину KCl , її приєднують до клем R_x . Перемикач живлення 1 встановлюють у позицію «—». За допомогою декадного перемикача 4 й верньєра реохорда 6 урівноважують міст (тобто виводять сигнал змінного струму – синусоїду – на екрані осцилографа до мінімального значення амплітуди – прямої лінії). Величина опору розчину дорівнює *добутку* показань на шкалі реохорда 5 та декадного перемикача 4. Вимірювання опору повторити 3-4 рази.

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

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

5. Коли колба з водою у термостаті нагріється до заданої температури, наважку карбаміду розчиняють у мірній колбі на 25 мл (або 50 мл),

користуючись підігрітою дистильованою водою. Час розчинення слід зафіксувати як момент початку реакції. Потім 25 мл приготованого розчину заливають у посудину для вимірювання електропровідності й вміщують її в термостат. Перше вимірювання опору розчину проводять через 15 хв (або за вказівкою викладача – через 10 хв) від моменту початку реакції. Далі вимірюють опір розчину через кожні 15 хв (або 10 хв) протягом 1,5-2 годин. Результати вимірювань та обчислень заносять у табл. 9.1.

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

Таблиця 9.1

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

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

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

Збільшення електропровідності розчину пропорційне концентрації утвореного карбонату амонію, яка дорівнює концентрації карбаміду, що прореагував – C_X . Отже, $C_X = \text{const}(\chi_{\tau} - \chi_0)$, де χ_{τ} і χ_0 – питомі електропровідності розчину в момент часу τ і $\tau = 0$ відповідно. Коли реакція закінчиться, збільшення електропровідності буде пропорційне вихідній концентрації карбаміду: $C_0 = \text{const}(\chi_{\infty} - \chi_0)$, де χ_{∞} – електропровідність при $\tau = \infty$, тобто коли реакція закінчилась. Підставивши у рівняння для константи швидкості першого порядку $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_X}$ вирази для C_0 та C_X , маємо:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\chi_{\infty} - \chi_0}{\chi_{\infty} - \chi_{\tau}} \quad (9.10)$$

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

$$\ln(\chi_{\infty} - \chi_{\tau}) = \ln(\chi_{\infty} - \chi_0) - k\tau, \quad (9.11)$$

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

Отже порядок розрахунків наступний:

а) електропровідність розчинів χ_{τ} у кожному відповідну мить дослідження розраховують за формулою (5.9). Величину χ_{∞} також розраховують за формулою (9.9), в яку підставляють значення опору розчину повністю гідролізованого карбаміду при температурі дослідів (R_{∞}).

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

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

Контрольні запитання

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

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

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

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

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

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

Лабораторна робота № 10

Дослідження адсорбції ПАР на межі "Розчин–повітря"

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

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

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (10.1)$$

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

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

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (10.2)$$

де T – температура.

Послідовність виконання роботи

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

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

Максимальний тиск вимірюють за допомогою приладу Ребіндера (рис. 10.1).

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

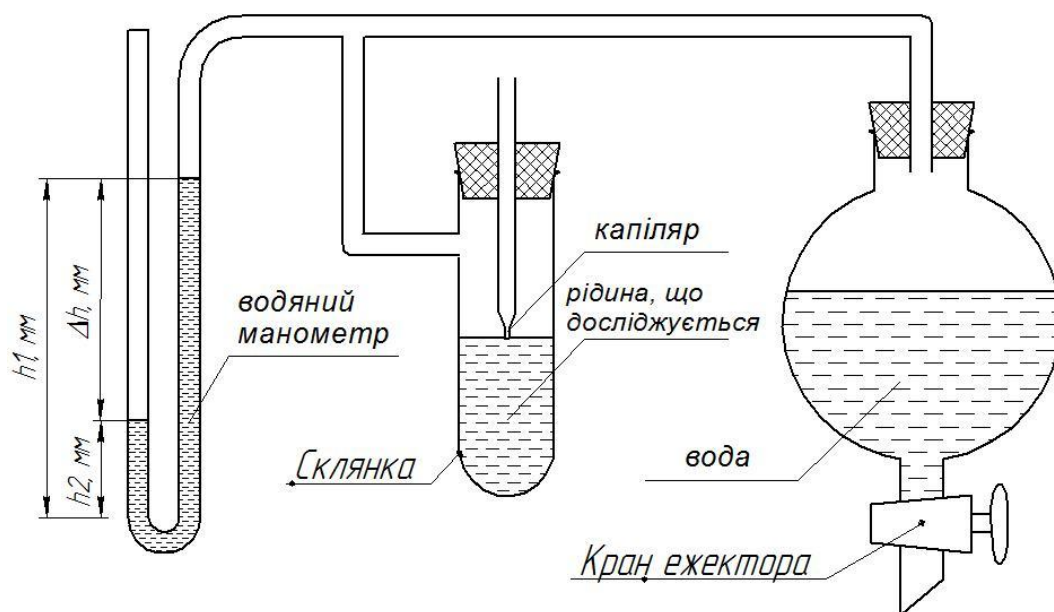


Рис. 10.1. Схема приладу Ребіндера для вимірювання поверхневого натягу рідини методом максимального тиску у бульбашці

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

2. Записують температуру, при якій проводилися досліди.

3. Находимо в таблиці поверхневий натяг води при температурі проведення досліду T (К):

$t, ^\circ\text{C}$	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}, \text{мДж/м}^2$	73,51	73,36	73,21	73,05	72,89	72,75	72,59	72,44	72,28	72,13	71,97	71,82

4. Обчислюють поверхневий натяг розчинів ПАР за рівнянням:

$$\sigma = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{h_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot h, \quad (10.4)$$

де h_{H_2O} – виміряне значення h для води; h – виміряне значення для даного розчину.

Отримані результати записують у таблицю:

C , моль/м ³	h , см (або мм)	σ , Дж/м ²
0		
....		

5. Будують графік залежності поверхневого натягу від концентрації ПАР (ізотерму поверхневого натягу) (рис. 10.2).

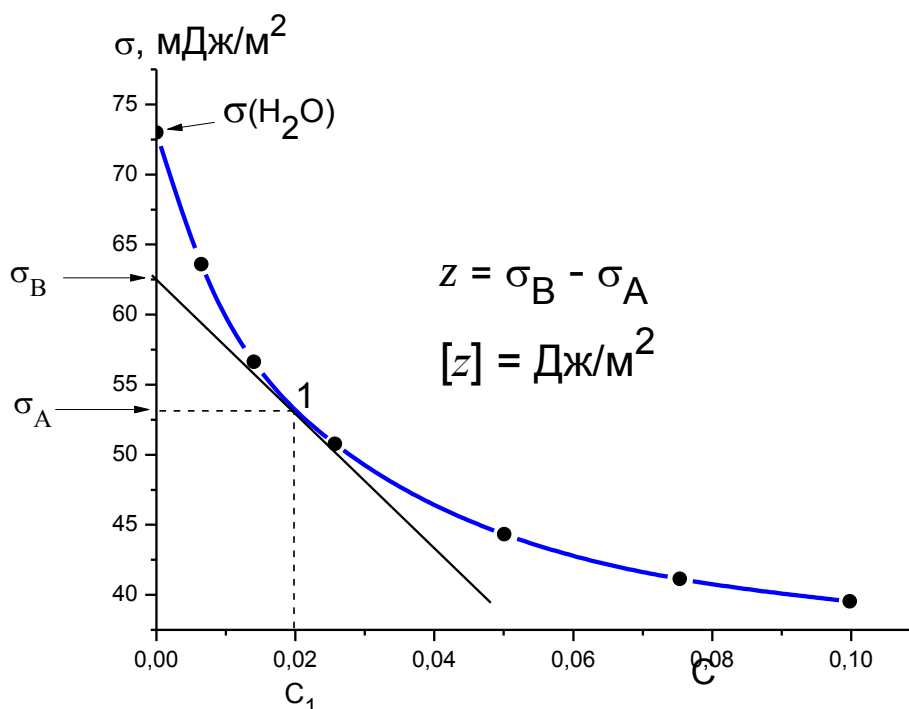


Рис. 10.2. Ізотерма поверхневого натягу розчинів ПАР

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

Можна легко показати, що $z = -C_x \frac{d\sigma}{dC}$. Тоді з урахуванням (10.2) отримуємо рівняння:

$$\Gamma = \frac{z}{RT} \quad (10.5)$$

Обчислюють надлишкову адсорбцію Γ за рівнянням (10.5).

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

Отримані результати записують у таблицю:

C , моль/м ³	z , Дж/м ²	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ²
...		
...		

6. Будують графік ізотерми адсорбції у координатах Γ , C (рис. 10.3).

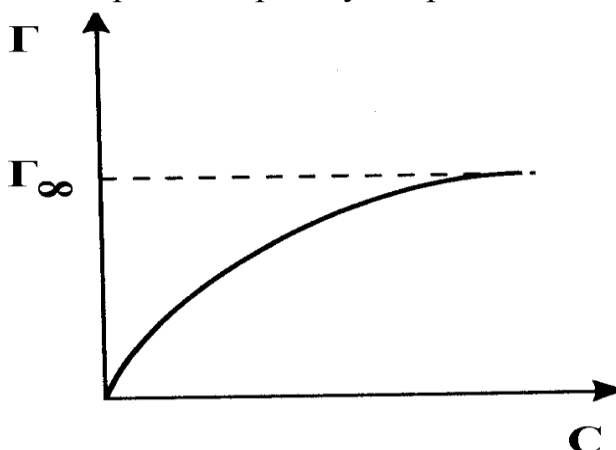


Рис. 10.3. Ізотерма адсорбції ПАР на межі "розчин-повітря"

Контрольні питання

1. Що таке поверхневий натяг? Від яких чинників і як залежить його величина?
2. В чому полягає сутність вимірювання поверхневого натягу рідини методом максимального тиску у бульбашці? Які інші методи вимірювання поверхневого натягу ви знаєте?
3. Що таке адсорбція? Як можна виміряти адсорбцію на підставі експериментальних даних, скориставшись фундаментальним адсорбційним рівнянням Гіббса?
4. Сформулюйте основні положення адсорбційної теорії Ленгмюра. Виведіть рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра та проаналізуйте його.
5. Поясніть, як графічно визначаються константи в ізотермі адсорбції Ленгмюра.
6. Будова молекул ПАР. Що таке поверхнева активність? Як її можна визначити? Як залежить поверхнева активність ПАР від довжини вуглеводневого ланцюга?

Лабораторна робота № 11

Дослідження адсорбції ПАР на межі "розчин–поруватий адсорбент"

Мета роботи: визначити адсорбцію органічного ПАР на межі поділу фаз "розчин–поруватий адсорбент"; розрахувати значення граничної адсорбції, константу адсорбційної рівноваги в адсорбційному рівнянні Ленгмюра; обчислити питому поверхню адсорбенту.

Адсорбція ПАР на межі фаз "розчин–поруватий адсорбент" у деяких випадках може бути описана ізотермою адсорбції Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (11.1)$$

де A – адсорбція на поруватому адсорбенті при рівноважній концентрації ПАР у розчині, рівній C ; A_{∞} – гранична адсорбція; K – константа адсорбційної рівноваги.

При розрахунках параметрів адсорбції доцільно користуються рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра в лінійному вигляді:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{1}{A_{\infty}} C, \quad (11.2)$$

Питома поверхня адсорбенту ($S_{\text{пит}}$) – це площа поверхні одиниці маси адсорбенту. Це важлива характеристика будь-якого поруватого адсорбенту. Величину питомої поверхні можна обчислити за наступним рівнянням:

$$S_{\text{пит}} = A_{\infty} S_0 N_A, \quad (11.3)$$

де S_0 – площа, яку займає у насиченому адсорбційному шарі одна молекула адсорбата; N_A – стала Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

У даній роботі досліджується адсорбція ізоамілового спирту на поверхні активованого вугілля. Величину адсорбції знаходять за зміненням концентрації спирту в розчині у результаті адсорбції. Концентрацію розчину визначають, експериментально вимірюючи поверхневий натяг розчинів спирту, користуючись калібрувальною залежністю "поверхневий натяг–концентрація".

Послідовність виконання роботи

1. У чотири сухі колби вміщують по 1 г наважки активованого вугілля (зваженого на технічних терезах). У кожну колбу заливають по 50 мл розчинів ізоамілового спирту наступних концентрацій (моль/дм³): 0,025; 0,05; 0,075 та 0,1 (це початкові концентрації, які далі позначатимемо $C_{\text{поч}}$).

2. Колби з розчинами і активованим вугіллям прикривають корками або фільтрувальним папером та періодично обережно помішують.

3. Протягом часу, який потрібний для встановлення адсорбційної рівноваги (30–60 хвилин), визначають поверхневий натяг розчинів ізоамілового спирту початкових концентрацій методом максимального тиску у бульбашці за допомогою приладу Ребіндера (схема приладу наведена на рис. 5; методика визначення поверхневого натягу детально описана у попередній лабораторній роботі № 5, пункти 1–4. Не забудьте почати вимірювання з дистильованої води!).

Отримані результати записують у таблицю:

$C_{\text{поч}}, \text{моль/м}^3$	$h, \text{см (або мм)}$	$\sigma, \text{Дж/м}^2$
0		
....		

4. За отриманими даними будують графік залежності поверхневого натягу від концентрації ПАР (орієнтовний вигляд цього калібрувального графіку наведений на рис. 10.2).

5. Після встановлення адсорбційної рівноваги розчини ізоамілового спирту відфільтровують від вугілля через складчасті паперові фільтри. Перші 5–10 мл фільтрату використовують для промивання колб, в які збирають фільтрат. Вимірюють поверхневий натяг розчинів-фільтратів і, користуючись отриманим раніше калібрувальним графіком залежності поверхневого натягу від концентрації визначають рівноважну концентрацію ізоамілового спирту (після адсорбції – $C_{\text{РІВН}}$).

6. Значення адсорбції (моль/кг) обчислюють за рівнянням:

$$A = \frac{(C_{\text{поч}} - C_{\text{РІВН}}) V}{m}, \quad (11.4)$$

де $C_{\text{поч}}$ і $C_{\text{РІВН}}$ – відповідно початкова (до адсорбції) та рівноважна (після встановлення адсорбційної рівноваги) концентрація ізоамілового спирту у кожній з колб (моль/дм³); V – об'єм розчину спирту (0,050 дм³); m – маса наважки активованого вугілля (10⁻³ кг).

Отримані результати записують у таблицю:

$C_{\text{поч}}, \text{моль/м}^3$	σ (для розчинів початкових концентрацій), Дж/м ²	σ (для розчинів після встановлення адсорбційної рівноваги), Дж/м ²	$C_{\text{РІВН}}, \text{моль/м}^3$	$A, \text{моль/кг}$	$\frac{C_{\text{РІВН}}}{A}, \text{кг/м}^3$
...					
...					

7. Будують графік у координатах лінеаризованого рівняння Ленгмюра $\frac{C_{\text{РІВН}}}{A}$, $C_{\text{РІВН}}$ (рис. 11.1). Визначають графічно тангенс кута нахилу цієї прямої

лінії. Відповідно до лінійної форми рівняння Ленгмюра (11.2), знаючи тангенс кута нахилу, можна обчислити граничну адсорбцію:

$$A_{\infty} = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}. \quad (11.5)$$

Довжина відрізка, який відтинає ця лінія на осі ординат, дорівнює $a_0 = \frac{1}{A_{\infty} K}$. Звідси константу адсорбційної рівноваги знаходять за рівнянням:

$$K = \frac{1}{A_{\infty} a_0}. \quad (11.6)$$

8. Питому поверхню адсорбенту обчислюють, користуючись рівнянням (11.3) (у даному випадку для ізоамілового спирту $S_0 = 3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$).

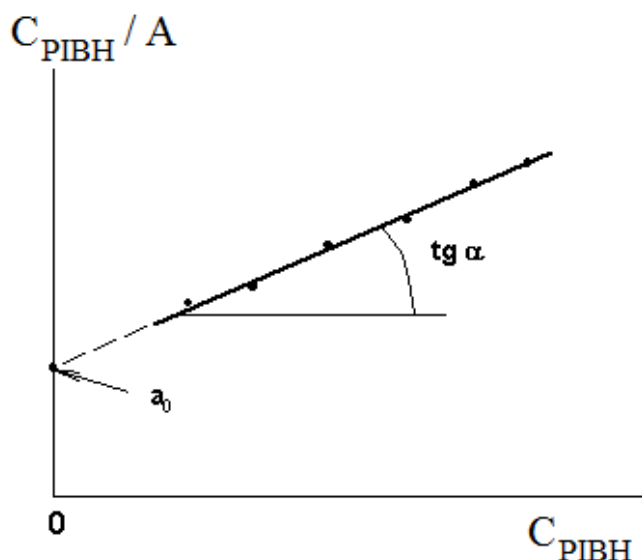


Рис. 11.1. Ізотерма адсорбції Ленгмюра у лінійній формі

Контрольні питання

1. Що таке адсорбція? Що таке адсорбат і адсорбент?
2. Які величини використовуються для кількісного визначення адсорбції?
3. Сформулюйте основні положення адсорбційної теорії Ленгмюра. Виведіть рівняння ізотери адсорбції Ленгмюра та проаналізуйте його.
4. Поясніть, як графічно визначають константи в ізотермі адсорбції Ленгмюра.
5. Що таке питома поверхня адсорбенту? Класифікація поруватих адсорбентів. Особливості адсорбції на різних видах поруватих адсорбентів.
6. Особливості молекулярної адсорбції із розчинів. Правило вирівнювання полярностей Ребіндера.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 12

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

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

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

$$A = KC^{1/n}, \quad (12.1)$$

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

Після логарифмування рівнянням Фрейндліха отримуємо:

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln C. \quad (12.2)$$

Відповідно до рівняння (12.2) графік, побудований в координатах $\ln A, \ln C$, є прямою лінією (рис. 12.1), тангенс кута нахилу якої дорівнює $\frac{1}{n}$, а довжина відрізка, що відтинає ця лінія на осі ординат, дорівнює $\ln K$. Таким чином можна графічно визначити константи в рівнянні Фрейндліха (K і n).

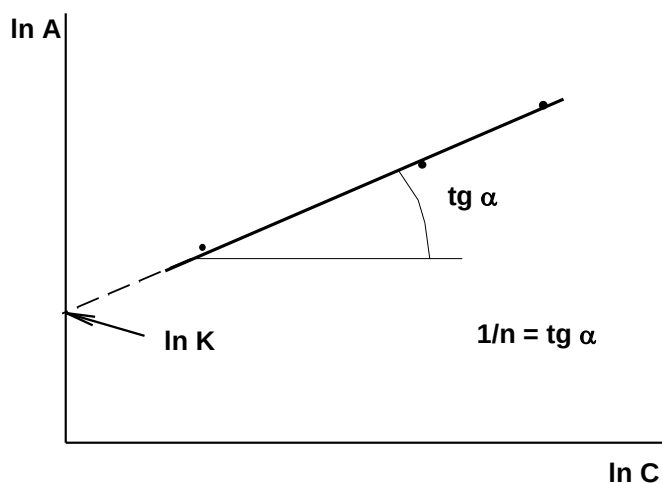


Рис. 12.1. Графік у лінійних координатах ізотерми адсорбції Фрейндліха

Послідовність виконання роботи

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

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

3. З банок (колб) з вихідними розчинами кислоти відбирають піпеткою проби об'ємом 5 мл, додають кілька крапель індикатора – фенолфталеїну та титрують їх розчином гідроксиду натрію до блідо-рожевого забарвлення. За

допомогою рівняння $C_{\text{кислоти}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{проби}}}$ розраховують точну концентрацію кислоти на початку експерименту.

4. Після встановлення адсорбційної рівноваги (через 30–60 хвилин після початку досліду) розчини оцтової кислоти відфільтровують від вугілля через складчасті паперові фільтри. Перші 5–10 мл фільтрату використовують для промивання колб, в які збирають фільтрат. Від фільтратів відбирають піпеткою аліквоти об'ємом 5 мл і титрують їх за описаною у попередньому пункті методикою. Розраховують концентрацію кислоти після встановлення адсорбційної рівноваги.

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

$$A = \frac{(C_{\text{поч}} - C_{\text{рівн}}) V}{m}, \quad (12.3)$$

де $C_{\text{поч}}$ і $C_{\text{рівн}}$ – відповідно початкова (до адсорбції) та рівноважна (після встановлення рівноваги) концентрація кислоти у кожній з колб (моль/л); V – об'єм розчину кислоти (л); m – маса наважки активованого вугілля (1 г).

Отримані результати записують у таблицю:

$C_{\text{Поч}}, \text{ моль/дм}^3$	$C_{\text{РІВН}}, \text{ моль/дм}^3$	$A, \text{ моль/г}$	$\ln C_{\text{РІВН}}$	$\ln A$
...				
...				

6. Будують графік у координатах $\ln A, \ln C_{\text{РІВН}}$ (орієнтовний вигляд цього графіку наведений на рис.12.1); визначають за графіком константи K і n в рівнянні Фрейндліха.

Контрольні питання

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

2. Що таке ізотерма, ізостера та ізопікна адсорбції?

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

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

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

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

Лабораторна робота № 13

ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ МЕТОДОМ ВИМІРЮВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ

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

У розчинах колоїдних ПАР утворюються міцели ПАР за рахунок асоціації дифільних молекул. При асоціації ліофільні частини молекул ПАР (ті, що мають більшу спорідненість до розчинника) розташовуються на периферії міцели, усередині її знаходяться ліофобні частини молекули ПАР. Так, у водних розчинах неполярні вуглеводневі радикали молекул ПАР утворюють ядро міцели, а полярні угруповання орієнтовані до води (рис. 13.1).

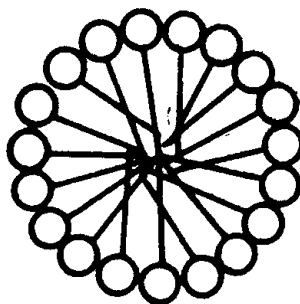


Рис. 13.1. Будова сферичної міцели ПАР у водному розчині

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

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

Методи визначення ККМ ґрунтуються на різкому змінненні фізико-хімічних властивостей розчинів ПАР на ділянці ККМ. Так, на кривій "поверхневий натяг – концентрація ПАР (σ , C) при досягненні ККМ спостерігається вихід на горизонтальну ділянку. Краще цей злом на кривій видно, якщо експериментальні дані побудувати в координатах σ , $\ln C$ (рис. 13.2).

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

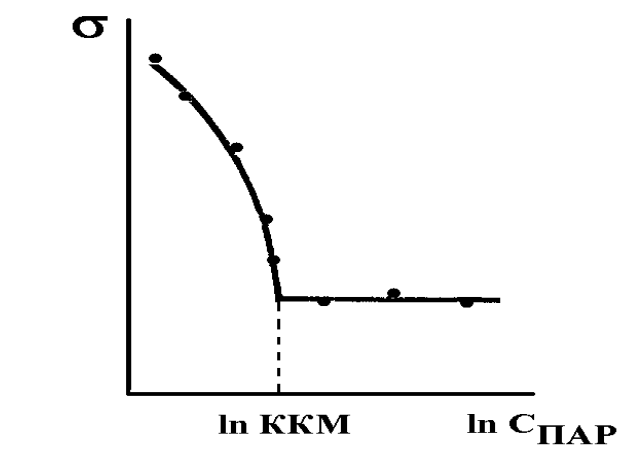


Рис. 13.2. Залежність σ , $\ln C$ для розчину колоїдного ПАР

Послідовність виконання роботи

1. Готують 5-8 розчинів ПАР різних концентрацій (за вказівкою викладача). Всі розрахунки об'ємів вихідного розчину обов'язково записують у звіт.

2. Вимірюють поверхневий натяг розчинів, користуючись приладом Ребіндера. Дослідження починають з вимірювання поверхневого натягу дистильованої води. Потім у посуд заливають розчини досліджуваного ПАР, починаючи з найменших концентрацій, переходячи до більш концентрованих розчинів.

Записують температуру, при якій проводилися досліди.

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

$$\sigma_{H_2O} = \sigma_{H_2O,298} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p (T - 298), \quad (13.1)$$

де $\sigma_{H_2O,298} = 71,95 \text{ мДж/м}^2$ – поверхневий натяг води при 298 К,
 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p = -0,1541 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$ – температурний коефіцієнт поверхневого натягу води.

Якщо не потрібна висока точність, то поверхневий натяг воді беремо із таблиці:

$t, ^\circ\text{C}$	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
$\sigma_{H_2O}, \text{мДж/м}^2$	73,51	73,36	73,21	73,05	72,89	72,75	72,59	72,44	72,28	72,13	71,97	71,82

4. Обчислюють поверхневий натяг розчинів ПАР за рівнянням:

$$\sigma = \frac{\sigma_{H_2O}}{P_{H_2O}} \cdot P, \quad (13.2)$$

де P_{H_2O} – вимірне значення P для води; $P = h_1 - h_2$ – вимірне значення для даного розчину.

Вимірювання проводять, починаючи з дистильованої води і переходячи до розчинів з більш високою концентрацією.

5. Отримані результати записують у табл. 13.1.

6. Будують графік у координатах "поверхневий натяг – натуральний логарифм концентрації ПАР". За графіком визначають величину $\ln KKM$ та знаходять безпосередньо значення KKM .

Таблиця 13.1

Експериментальні та розрахункові дані щодо визначення ККМ у розчині колоїдного ПАР

Назва ПАР: _____, температура _____ °C

С, моль/м ³	ln С	h1, мм	h2, мм	Р, мм	σ, Дж/м ²
0	-				
....					

Контрольні питання

1. Класифікація ПАР. Нарисуйте можливі варіанти вигляду залежності поверхневого натягу розчину від концентрації ПАР. Що таке ККМ?

2. Вплив довжини вуглеводневого радикалу на поверхневу активність ПАР. Правило Дюкло-Траубе.

3. Які методи визначення ККМ вам відомі? На чому вони ґрунтуються?

4. Які фактори впливають на величину ККМ? Як впливає довжина вуглеводневого радикалу на ККМ у різних за полярністю розчинниках?

5. Що становлять собою міцели колоїдних ПАР у воді? Як змінюється їх будова з ростом концентрації ПАР?

6. Що таке гідрофільно-ліпофільний баланс? Як розраховуються числа ГЛБ?

7. Що таке солюбілізація? Чим обумовлене це явище? Практичне значення солюбілізації.

Лабораторна робота № 14

ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ КОНДУКТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Мета роботи: визначити ККМ іоногенних ПАР кондуктометричним методом.

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

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

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

Методи визначення ККМ ґрунтуються на різкому зміненні фізико-хімічних властивостей розчинів ПАР на ділянці ККМ. Так наприклад, питома електропровідність іоногенних ПАР (χ) за концентрацій, нижчих від ККМ, лінійно зростає з ростом концентрації у результаті підвищення кількості дисоційованих молекул ПАР у розчині. За концентрацій, вищих від ККМ, електропровідність (χ) також лінійно збільшується, проте не так стрімко, як до монета досягнення ККМ. Це легко пояснити тим, що нова додана порція ПАР переходить у міцели, які малорухливі через великі розміри (рис. 14.1). Крім того, ступінь дисоціації молекул ПАР знижується при агрегації в міцели.

Таким чином, визначення критичної концентрації міцелоутворення можна провести шляхом вимірювання питомої електропровідності розчинів ПАР – кондуктометричний метод визначення ККМ. Для цього достатньо отримати масив даних щодо зміни електропровідності розчинів ПАР зі зростанням концентрації, побудувати графік залежності у координатах $\chi - C$ та за перегином залежності визначити ККМ (див. рис. 14.1).

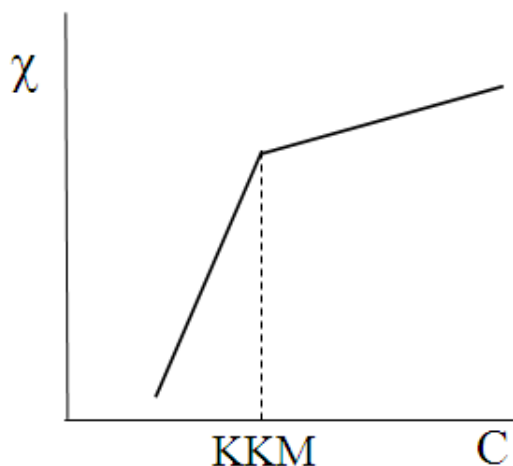


Рис. 14.1

Електричну провідність розчинів ПАР вимірюють за допомогою електролітичної комірки та реохордного моста Р-38 зі ступінчасто регульованим плечем порівняння і плавно регульованим відношенням плечей. Живлення моста здійснюється від мережі змінного струму з частотою 50 Гц і напругою 220 або 127 В.

Послідовність виконання роботи

1. Скласти схему для вимірювання опору розчинів (рис. 14.2). Генератор і осцилограф вмикають у мережу ~220 В, далі вмикають тумблери "Сеть". При правильному налаштуванні через 2-3 хвилини на екрані осцилографа з'являється сигнал у вигляді однієї або декількох синусоїд, які перетинаються (Ці процедури заздалегідь можуть виконати лаборанти).

2. Визначити сталу посудини для вимірювання електропровідності. Для цього слід виміряти опір розчину з відомою електропровідністю. У даній роботі використовують 0,02 М розчин KCl, величина питомої електропровідності якого для різних температур наведена у довідковій таблиці 4.1.

У посудину для вимірювання електропровідності наливають 25 мл 0,02 М розчину KCl, її приєднують до клем R_x (позиція 7 на рис. 14.3). Перемикач живлення 1 встановлюють у позицію "—". За допомогою декадного перемикача 4 та верньєра реохорда 6 урівноважують міст (тобто виводять сигнал змінного струму – синусоїду – на екрані осцилографа до мінімального значення амплітуди – прямої лінії). Величина опору розчину дорівнює *добутку* показань на шкалі реохорда 5 та декадного перемикача 4. Вимірювання опору повторити 2-3 рази, результати заносять у табл. 14.2.

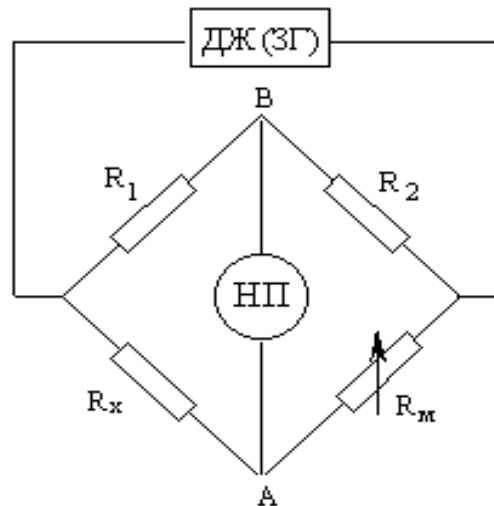


Рис. 14.2. Схема для вимірювання опору розчинів
ДЖ (ЗГ) – джерело живлення (звуковий генератор); НП – нуль-прилад;
 R_x – опір, що вимірюється; R_m – градуйований змінний опір

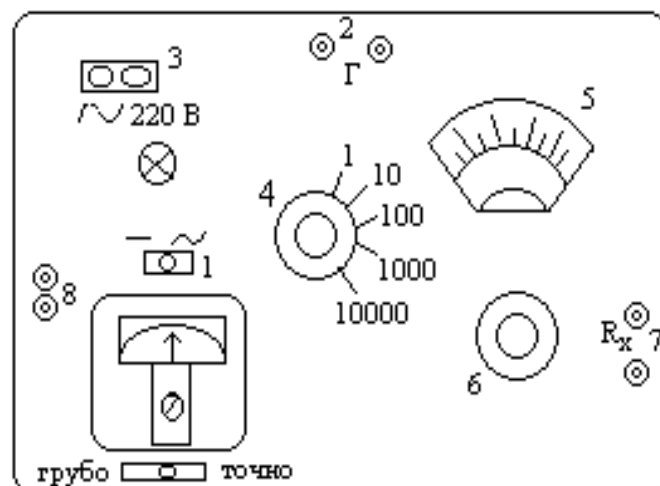


Рис. 14.2. Передня панель реохордного мосту
1 – перемикач живлення; 2 – клеми підключення ослило-графа; 3 – клеми мережі змінного струму; 4 – декадний перемикач плеча порівняння; 5 – шкала реохорда; 6 – верньєр реохорда; 7 – клеми підключення посудини; 8 – клеми підключення звуково-го генератора

Після закінчення вимірювань перемикач 1 повертають у вихідне (середнє) положення. Розчин KCl виливають і посудину ретельно промивають дистильованою водою. У табл. 4.2 записують значення кімнатної температури, за якої виміряний опір розчина хлориду калію.

Таблиця 14.1

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

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

Таблиця 4.2

Експериментальні та розрахункові дані щодо визначення сталої посудини для вимірювання електропровідності

Величина	Значення
Опір розчину KCl (1-й вимір), Ом	
Опір розчину KCl (2-й вимір), Ом	
Опір розчину KCl (3-й вимір), Ом	
Опір розчину KCl (середнє значення), Ом	
Температура, °C	
Питома електропровідність, Ом ⁻¹ м ⁻¹	
Стала посудини, м ⁻¹	

Знаючи χ_{KCl} , обчислюють $K_{\text{суд}}$ за рівнянням (14.1.)

$$K_{\text{суд}} = \chi_{\text{KCl}} R_{\text{KCl}} \quad (14.1)$$

3. Приготувати 6-8 зразків водних розчинів ПАР об'ємом 25 (або 50)мл(кількість розчинів, їх концентрації та природу ПАР вказує викладач). Розрахунки об'ємів вихідного розчину ПАР для приготування розчинів із заданими концентраціями заносять до звіту.

4. Виміряти опір кожного приготованого розчину ПАР та результати занести у табл. 14.3.

5. Обчислити питому електропровідність розчинів:

$$\chi = \frac{K_{\text{суд}}}{R} \quad (14.2)$$

Побудувати графік у координатах χ –с. Проекція точки перетину двох прямих на вісь концентрацій відповідає ККМ (див. рис. 14.1).

*Експериментальні та розрахункові дані щодо визначення ККМ у розчині
колоїдного ПАР*

Назва ПАР _____, температура _____ °C

С(ПАР), моль/дм ³	R, Ом	χ , Ом ⁻¹ *м ⁻¹

Контрольні питання

1. Класифікація ПАР. Нарисуйте можливі варіанти вигляду залежності поверхневого натягу розчину від концентрації ПАР. Що таке ККМ?
2. Вплив довжини вуглеводневого радикалу на поверхневу активність ПАР. Правило Дюкло-Траубе.
3. Які методи визначення ККМ вам відомі? На чому вони ґрунтуються?
4. Які фактори впливають на величину ККМ? Як впливає довжина вуглеводневого радикалу на ККМ у різних за полярністю розчинниках?
5. Що становлять собою міцели колоїдних ПАР у воді? Як змінюється їх будова з ростом концентрації ПАР?
6. Яким чином електропровідність розчинів колоїдних ПАР залежить від концентрації?
7. Поясніть хід кривої на Рис. 14.1

Лабораторна робота № 15

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ НАБРЯКАННЯ ВМС

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

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

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

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (15.1)$$

де m_1 та m_2 – маси ВМС до та після набрякання, відповідно.

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

При необмеженому набряканні система в остаточному підсумку переходить у розчин ВМС.

Кінетика набрякання ВМС описується диференціальним кінетичним рівнянням першого порядку:

$$w = \frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_{\max} - \alpha), \quad (15.2)$$

де α – ступінь набрякання у даний час τ ; k – константа швидкості процесу набрякання (час⁻¹).

Після інтегрування (15.2) отримуємо кінетичне рівняння в інтегральній формі:

$$\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha} = k\tau. \quad (15.3)$$

Відповідно до (15.3) на графіку у координатах $\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}$, τ виходить пряма лінія, тангенс кута нахилу якої дорівнює константі швидкості.

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

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

Якщо ВМС являє собою поліелектроліт (молекула містить іоногенні групи, здатні в розчині дисоціювати на іони), то дисоціація функціональних груп сприяє набряканню й розчиненню ВМС. Максимальний ступінь набрякання залежить від кислотності середовища, причому мінімальне значення $\alpha_{\max}$ відповідає ізоелектричній точці (рис. 15.1).

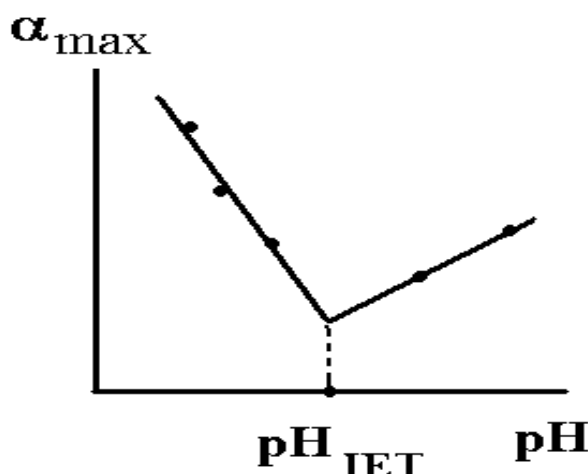
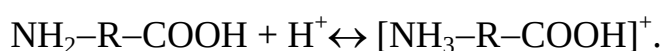


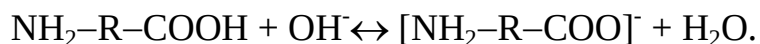
Рис. 15.1. Схематична залежність максимального ступеня набрякання поліелектроліту від рН розчину

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

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



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



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

Послідовність виконання роботи

1. Набрякання желатину досліджують за допомогою приладу, що складається з двох кулястих резервуарів, з'єднаних між собою трубкою з поділками (рис. 15.2).

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

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

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

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

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

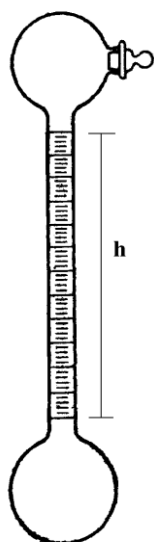


Рис. 15.2. Прилад для дослідження набрякання ВМС

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

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1} = \frac{V\rho}{m_1}, \quad (15.4)$$

де $m_1 = 0,5$ г – вихідна маса желатину (до набрякання); V – об'єм *поглинутої* на даний момент часу рідини (мл); ρ – густина рідини (приймається рівною 1 г/см^3).

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

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

будують графік в координатах $\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha}$, τ . Згідно з формулою (15.3), за

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

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

10. Результати вимірювань та розрахунків заносять у таблицю 15.1

Таблиця 15.1

Експериментальні та розрахункові дані щодо дослідження набрякання ВМС

Назва ВМС _____, температура _____ °C

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

Контрольні питання

1. Що таке високомолекулярна сполука (ВМС), полімер? Що таке набрякання, ступінь набрякання?
2. Запишіть в диференціальній і інтегральній формах кінетичне рівняння для процесу набрякання.
3. Основні стадії набрякання ВМС. Чим завершується обмежене і необмежене набрякання? Що таке гель? Що таке студень (драглі)?
4. Яким чином на підставі експериментальних даних можна визначити константу швидкості набрякання полімеру? Як і чому впливає температура на швидкість набрякання?
5. Що таке тиск набрякання? Як впливає зміна зовнішнього тиску на максимальний ступінь набрякання? Явище контракції.
6. Що таке ізoeлектрична точка? Як і чому впливає рН розчину на максимальний ступінь набрякання $\alpha_{\max}$ (нарисуйте графік)? Відповідь пояснити.

Лабораторна робота № 16

Дослідження електрофорезу в золях

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

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

- 1) поверхнева дисоціація молекул дисперсної фази або адсорбованих молекул, що містять іоногенні групи;
- 2) вибіркова адсорбція іонів на поверхні частинок дисперсної фази;
- 3) орієнтація диполів розчинника (дисперсійного середовища).

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

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

Схема будови ПЕШ зображена на рис. 16.1.

Товщину щільного шару δ визначають як відстань від поверхні до площини, що проходить через центри найближчих до поверхні протиіонів. Цю площину називають площиною максимального наближення, її потенціал – ϕ_δ . Товщина дифузної частини λ залежить від властивостей і складу системи і може бути розрахована за рівнянням:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon R T}{2 F^2 I}} \quad (16.1)$$

де $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – електрична постійна,

ε – діелектрична проникність середовища,

$R = 8,314$ Дж/моль·К – універсальна газова постійна,

T – температура,

$F = 96500$ Кл/моль – постійна Фарадея,

I – іонна сила розчину.

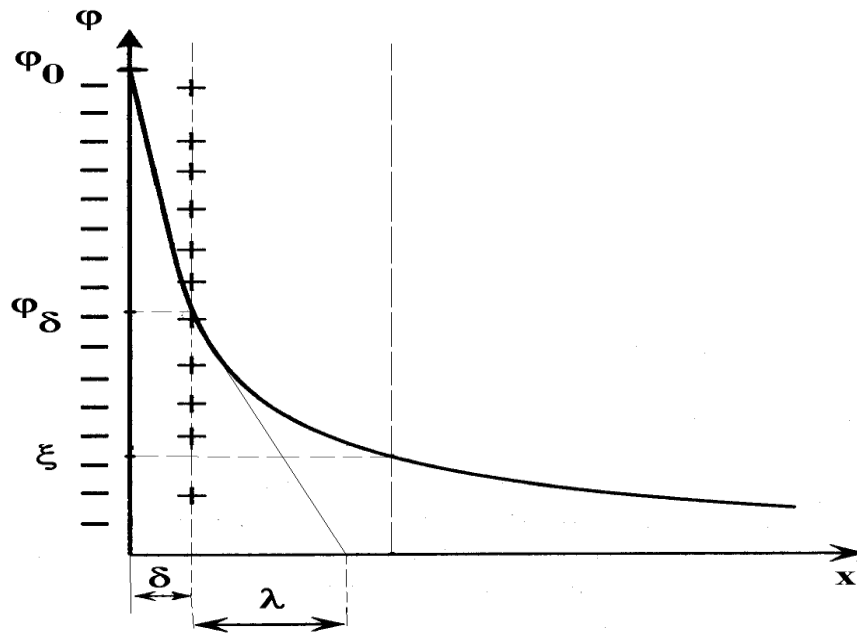


Рисунок 16.1 – Схема будови ПЕШ

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

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

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

$$\xi = \frac{u\eta}{\varepsilon_0 E}, \quad (16.2)$$

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

Швидкість електрофорезу визначають за допомогою приладу, показаного на рис. 16.2.

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

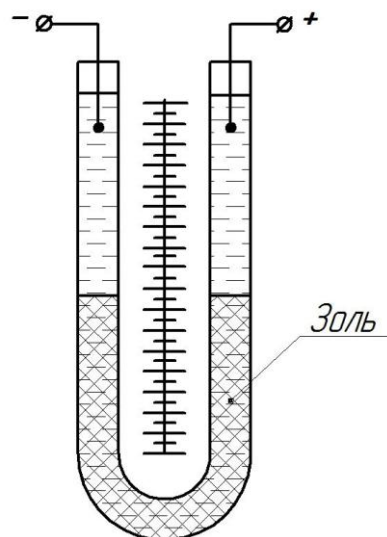


Рисунок 16.2 – Прилад для дослідження електрофорезу

Послідовність виконання роботи

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

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

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

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

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

6. Записати напругу на електродах та температуру.
7. Після закінчення експерименту виміряти відстань між електродами.
8. За напрямком руху межі (до «+» чи до «-» електроду) визначити знак заряду частинок та електрокінетичного потенціалу.

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

10. Електрокінетичний потенціал розраховувати, користуючись рівнянням (11.2). При цьому напруженість електричного поля визначити за формулою: $E = \frac{V}{l}$, де V – зовнішня напруга (на електродах), V, l – відстань між електродами (вимірюється по середній осевій лінії U-подібної трубки). В'язкість середовища та його діелектричну проникність при температурі дослідів умовно приймають рівною відповідним довідниковим величинам для чистої води:

В'язкість води за різних температур

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

Діелектрична проникність води за різних температур

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

Контрольні запитання

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

Лабораторна робота № 17

Отримання та коагуляція золів

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

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

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

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

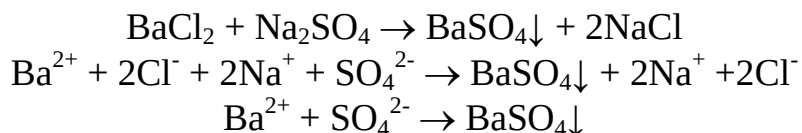
Існує два основних методи утворення ліофобних дисперсних систем – *диспергування та конденсація*.

Диспергування – це подрібнення частинок дисперсної фази.

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

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

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



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

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

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

Формули міцели золю можна записати таким чином:

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

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

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

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

За класифікацією, запропонованою Песковим, розрізняють два види стійкості дисперсних систем: *агрегативну стійкість* (здатність зберігати у часі сталість ступеня дисперсності) і *седиментаційну стійкість* (здатність зберігати

незмінним розподіл по об'єму частинок дисперсної фази).

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

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

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

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

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

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

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

$$C_K = \frac{const}{z^6}, \quad (17.1)$$

де C_K – поріг коагуляції, z – заряд протиіонів.

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

Послідовність виконання роботи

Отримання дисперсних систем методом хімічної конденсації

1. *Золь діоксиду мангану*. Соль мангану (II) відновлюють тіосульфатом. Для цього 5 мл 1,5%-го розчину $KMnO_4$ розбавляють дистильованою водою до об'єму ≈ 50 мл. У цей розчин вводять по краплям 1-2 мл 1%-го розчину $Na_2S_2O_3$. Утворюється вишнево-червоний золь діоксиду мангану.

2. *Золь берлінської лазурі*. 0,25 мл 20%-го розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ розбавляють водою до об'єму ≈ 50 мл. До отриманого розчину додають при збовтуванні 0,5 мл насиченого розчину $FeCl_3$. Утворюється золь берлінської лазурі синього кольору.

3. *Золь гексаціаноферрату купруму*. 0,25 мл 20%-го розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ розбавляють водою до об'єму ≈ 50 мл. До отриманого розчину додають при збовтуванні 0,5 мл 10%-го розчину $CuSO_4$. Утворюється золь гексаціаноферрату купруму бурого-червоного кольору.

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

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

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

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

Визначення порогу коагуляції золю

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

Обчислюють пороги коагуляції для кожного електроліту-коагулянту за рівнянням:

$$C_K = \frac{C \cdot V_{\text{ЕЛ}}}{V}, \quad (17.2)$$

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

Визначають знак заряду колоїдних частинок.

Відповідно до рівняння (17.2) справедливе наступне рівняння:

$$\ln C_K = \ln \text{const} - 6 \ln z. \quad (17.3)$$

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

Якщо згідно з (17.3) на графіку виходить пряма низхідна лінія з тангенсом кута нахилу, близьким до -6, то правило Шульце-Гарді виконується.

Контрольні запитання

1. Якими методами отримують ліофобні дисперсні системи? Наведіть приклади.

2. Які фактори сприяють утворенню більш дрібних частинок при конденсаційному методі утворення дисперсних систем?

3. Сформулюйте правило Фаянса-Панета.

4. Перелічіть та опишіть термодинамічні і кінетичні фактори стійкості ліофобних дисперсних систем.

5. Назвіть види стійкості дисперсних систем за класифікацією Пєскова. У чому полягає відмінність між ліофільними і ліофобними колоїдними системами?

6. Сформулюйте основні положення теорії швидкої коагуляції Смолуховського. Напишіть рівняння для швидкості коагуляції за теорією Смолуховського. Що таке час половинної коагуляції? Як можна визначити час половинної коагуляції та константу швидкості швидкої коагуляції?

7. Що таке електролітна коагуляція? Що таке поріг коагуляції? Сформулюйте правило Шульце-Гарді.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Стромберг А.Г., Сёмченко Д.П. Физическая химия – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
2. Физическая химия: Учебное пособие для вузов / Под ред. К.С. Краснова – М.: Высш. шк., 1982. – 687 с.
3. Кондратьев С.Н. Краткий курс физической химии – М.: Высшая школа, 1978. – 268 с.
4. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 580 с.
5. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова и Н.К. Воробьева. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
6. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. – М.: Высш. шк., 1974. – 396 с.
7. Практикум по физической химии / Под ред. С.В. Горбачева. – М.: Высш. шк., 1974. – 510 с.
8. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. – 382 с.
9. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 526 с.
10. Киселёва Е.В., Каретникова Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1983. – 456 с.
11. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля / Под ред. Белевского С.Ф. – М.: Высш. шк., 1979 – 119 с.
12. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.С., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.
13. Методичні вказівки для виконання індивідуальних завдань з фізичної хімії (довідкові дані). Частина I / Укл.: О.В. Кравцов, Д.А. Сухомлин. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2007. – 56 с. (МВ № 1395)
14. Мchedlov-Петросян М.О., Лебідь В.М., Глазкова О.М., Єльцов С.В., Дубина О.М., Панченко В.Г. Колоїдна хімія. – Харків: Фоліо, 2005. - 304 с.
15. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2007. - 496 с.
16. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. - 464 с.
17. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
18. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова. – М.: Химия, 1986. - 215 с

Лабораторна робота № ____

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ПАРООУТВОРЕННЯ РІДИНИ

Мета роботи: визначити молярну і питому теплоту пароутворення рідини та зміну ентропії при випаровуванні 1 моль речовини.

Теоретичні відомості

Молярна теплота пароутворення рідини – це кількість тепла, необхідна для перетворення 1 моль рідини на пару.

Молярну теплоту пароутворення рідини знаходять шляхом математичної обробки експериментальної залежності температури кипіння досліджуваної рідини від тиску.

Залежність температури фазового переходу від тиску, а також залежність тиску насиченої пари від температури виражається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_M}, \quad (1)$$

де ΔH – теплота фазового переходу, що не залежить від тиску, а залежить від природи речовини й виду фазового переходу;

T – температура фазового переходу;

ΔV_M – зміна об'єму системи в процесі фазового переходу.

Для процесів пароутворення – конденсації й сублімації – десублімації $\Delta V_M = V_{M, г.} - V_{M, ж(т)} \approx V_{M, г.}$ тому що $V_{M, г.} \gg V_{M, ж(т)}$. Якщо пара підкоряється рівнянню Менделєєва-Клапейрона, то рівняння Клапейрона-Клаузіуса можна записати в наступному вигляді:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}. \quad (2)$$

Проте, для визначення теплоти паротворення рівняння (2) використовують в інтегральному лінійному вигляді (3) або в інтегральному вигляді для двох температур (4):

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{Bun}}{R} \cdot \frac{1}{T} + const; \quad (3)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{Bun}}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right). \quad (4)$$

Рівняння (4) може використовуватися для наближеного розрахунку теплоти фазового перетворення за значеннями температури фазового переходу при двох тисках.

Рівняння (3) лежить в основі визначення теплоти фазових переходів графічним методом.

Хід роботи

1. Ознайомимось з установкою та роботою триходового крана.
2. У склянку набираємо 40–50 см³ досліджуваної рідини (наприклад, води), та отвір замикаємо пробкою з термометром, обгорнутим шаром вати.
3. За допомогою насоса Камовського створюємо розрідження до рівня 150–250 мм рт. ст.
4. Триходовим краном від'єднуємо систему від насоса Камовського та навколишнього середовища.
5. Перевіряємо систему на герметичність.
6. Вмикаємо нагрівач та чекаємо доки вода закипить.
7. Як тільки температура кипіння перестала змінюватися, заносимо її значення та показники манометра до таблиці.
8. Тимчасово з'єднуючи систему з атмосферою за допомогою триходового крана підвищуємо тиск на 50–70 мм рт. ст. Очікуємо встановлення нового значення температури кипіння та заносимо дані до таблиці.
9. Ступінчасто підвищуючи тиск заносимо нові дані до таблиці.

Тиск у системі розраховуємо враховуючи атмосферний тиск, величина якого під час дослідження складала 750 мм рт. ст.: $P = 750 - (H_1 + H_2)$, мм рт. ст.

Заносимо результати експерименту до таблиці:

№	t, °C	T, K	1/T, K ⁻¹	H ₁ , мм	H ₂ , мм	P, мм рт. ст.	ln(P, мм рт. ст.)
1	64	337	0,00297	293	292	165	5,106
2	71	344	0,00291	258	257	235	5,460
3	77	350	0,00286	228	227	295	5,687
4	81	354	0,00282	198	197	355	5,872
5	87	360	0,00278	145	145	460	6,131
6	92	365	0,00274	93	92	565	6,337
7	97	370	0,00270	25	25	700	6,551

Обробка експериментальних даних

За даними таблиці будуємо на міліметрівці залежності $P=f(T)$ і $\ln P=f(1/T)$ – рис. 1,2.

Графічним шляхом визначаємо кутовий коефіцієнт побудованої прямої (похідну $\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}}$). Для цього на прямій вибираємо дві точки; із цих точок

опускаємо проекції на осі і знаходимо їх координати. Знайдені координати точок 1 і 2 мають такі значення:

$$\ln P_1=6,469, \quad \frac{1}{T_1}=2,72 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}; \quad \ln P_2=5,252, \quad \frac{1}{T_2}=2,94 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Знаходимо похідну:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{5,252 - 6,469}{2,94 \cdot 10^{-3} - 2,72 \cdot 10^{-3}} = -5531 \text{ K}.$$

У свою чергу похідна дорівнює $\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta H_{Bun}}{R}$.

Звідси обчислюємо значення молярної теплоти пароутворення води:

$$\Delta H_{Bun} = -R \cdot \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (-5531 \text{К}) = 45984 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Розраховуємо питому теплоту пароутворення води:

$$\Delta H_{nut} = \frac{\Delta H}{M} = \frac{45984 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{0,018 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}} = 2554667 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}} = 255,47 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

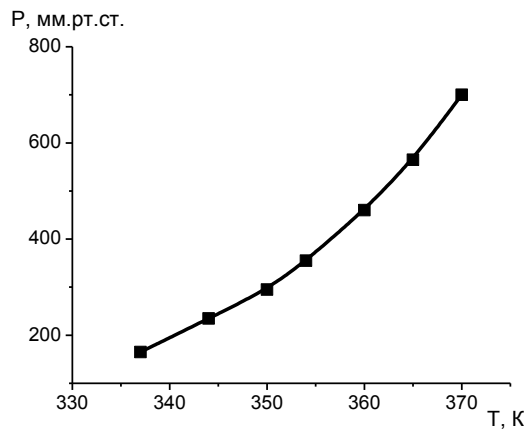


Рис. 1 – Залежність температури кипіння води від зовнішнього тиску або тиску насиченої пари води від температури

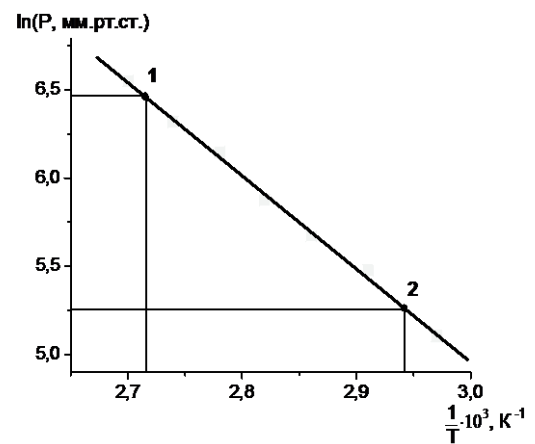


Рис. 2 – Залежність температури кипіння води від зовнішнього тиску в лінійних координатах рівняння Клапейрона-Клаузіуса

Висновок: Отримана експериментальна залежність температури кипіння води від тиску підкоряється рівнянню Клапейрона-Клаузіуса. За цим рівнянням розраховано молярну та питому теплоти пароутворення води, що складає 45984 Дж/моль (255,47 кДж/кг).