
Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

С. В. Єльцов, Н. О. Водолазька

Практикум з фізичної та колоїдної хімії

Навчальний посібник

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України

Харків – 2012

УДК 544(075.8) + 544.77(075.8)

ББК 24.5я73 + 24.6я73

Е 56

Рецензенти:

завідувач кафедри хімії Харківського національного педагогічного університету імені Г. С. Сковороди, м. Харків, кандидат хімічних наук, доцент **Т. М. Святська**;

доцент кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, м. Київ, кандидат хімічних наук, доцент **М. Л. Малишева**;

доцент кафедри процесів горіння Університету цивільного захисту України, м. Харків, кандидат хімічних наук, доцент **О. О. Кірєєв**

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
(Лист № 1/11-2006 від 14.03.11)*

Єльцов С. В.

Е 56 Практикум з фізичної та колоїдної хімії: [навчальний посібник] / Єльцов С. В., Водолазька Н. О. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – 236 с.

Навчальний посібник містить лабораторні роботи з курсу фізичної та колоїдної хімії та відповідає програмі цього курсу для студентів біологічних та медичних спеціальностей вищих навчальних закладів України. У ньому містяться роботи з основних тем цього курсу: хімічної термодинаміки, хімічної рівноваги, фізичної хімії розчинів, електрорушійних сил, електропровідності розчинів, хімічної кінетики, поверхневих явищ, адсорбційних процесів, електричних і оптичних явищ у дисперсних системах, стійкості колоїдних систем і структуроутворенні в них. Посібник призначений для студентів нехімічних спеціальностей університетів, а також може використовуватися як допоміжний матеріал студентами, що навчаються за напрямом підготовки "Хімія".

УДК 544(075.8) + 544.77(075.8)

ББК 24.5я73 + 24.6я73

ISBN

© ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012

© Єльцов С. В., Водолазька Н. О., 2012

© Літвінова О. О., макет обкладинки, 2012

ЗМІСТ

ЗМІСТ.....	3
ПЕРЕДМОВА.....	7
ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ ТА ОФОРМЛЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ	9
ТЕМА 1. ТЕРМОХІМІЯ.....	10
Лабораторна робота №1. Визначення інтегральної теплоти розчинення солі у воді.....	15
Лабораторна робота №2. Визначення першої інтегральної теплоти розчинення солі у воді	16
ТЕМА 2. РЕФРАКЦІЯ	20
Лабораторна робота №3. Визначення рефракції розчиненої речовини	26
ТЕМА 3. ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ.....	28
Лабораторна робота №4. Визначення теплоти випаровування рідини	29
ТЕМА 4. ГЕТЕРОГЕННІ РІВНОВАГИ У БІНАРНИХ СИСТЕМАХ. ОБМЕЖЕНА ВЗАЄМНА РОЗЧИННІСТЬ РІДИН.....	32
Лабораторна робота №5. Побудова діаграми взаємної розчинності двох речовин за методом Алексєєва.....	33
ТЕМА 5. РОЗПОДІЛ РЕЧОВИНИ МІЖ ДВОМА РОЗЧИННИКАМИ, ЩО НЕ ЗМІШУЮТЬСЯ	35
Лабораторна робота №6. Визначення константи розподілу речовини між двома розчинниками, що не змішуються.....	37
Лабораторна робота №7. Визначення коефіцієнтів активності електроліту в органічному розчиннику методом розподілу речовини між двома розчинниками, що не змішуються.....	40
ТЕМА 6. ХІМІЧНА РІВНОВАГА.....	43
Лабораторна робота №8. Вивчення хімічної рівноваги реакції взаємодії іонів Fe^{3+} та I^-	47

ТЕМА 7. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ У ХІМІЇ РОЗЧИНІВ	50
Лабораторна робота №9. Визначення константи дисоціації слабкої кислоти індикаторним методом	54
ТЕМА 8. КРІОСКОПІЯ	56
Лабораторна робота №10. Визначення молярної маси та фактору асоціації органічної речовини у розчині кріоскопічним методом...	66
Лабораторна робота №11. Визначення ступеня та константи дисоціації слабого електроліту у водному розчині кріоскопічним методом	67
Лабораторна робота №12. Визначення коефіцієнтів активності сильного електроліту у водному розчині кріоскопічним методом	69
ТЕМА 9. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ	73
Лабораторна робота №13. Визначення величини рН розчинів потенціометричним методом	86
Лабораторна робота №14. Потенціометричне титрування	91
Лабораторна робота №15. Визначення коефіцієнтів активності сильного електроліту потенціометричним методом	96
Лабораторна робота №16. Визначення добутку розчинності солі потенціометричним методом.....	102
Лабораторна робота №17. Визначення коефіцієнта віддачі акумулятора.....	105
Лабораторна робота №18. Визначення константи дисоціації слабкої кислоти методом ЕРС у гальванічних колах з переносом	108
ТЕМА 10. ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	111
Лабораторна робота №19. Визначення константи дисоціації слабого електроліту методом вимірювання електричної провідності розчину.....	114
Лабораторна робота №20. Кондуктометричне титрування	117
ТЕМА 11. ХІМІЧНА КІНЕТИКА	121
Лабораторна робота №21. Визначення константи швидкості та енергії активації реакції взаємодії йоду з ацетоном.....	124
СОЛЬОВІ ЕФЕКТИ У КІНЕТИЦІ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	126

Лабораторна робота №22. Визначення константи швидкості взаємодії барвника кристалічного фіолетового з гідроксид іоном.....	130
КІНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ	133
Лабораторна робота №23. Визначення константи швидкості розчинення бензойної кислоти у воді	135
ФЕРМЕНТАТИВНИЙ КАТАЛІЗ	139
Лабораторна робота №24. Кінетика гідролізу діацетату флуоресцеїну в присутності бутирилхолінестерази.....	145
ТЕМА 12. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ.....	148
Лабораторна робота №25. Одержання гідрофобних колоїдних систем.....	152
ТЕМА 13. МОЛЕКУЛЯРНА АДСОРБЦІЯ	156
Лабораторна робота №26. Адсорбція ПАР на межі розділу розчин-повітря	163
Лабораторна робота №27. Адсорбція оцтової кислоти на вугіллі .	165
ТЕМА 14. ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА	167
Лабораторна робота №28. Визначення електрокінетичного потенціалу	173
ТЕМА 15. СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ЛІОФОБНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	176
Лабораторна робота №29. Визначення порога коагуляції.....	181
ТЕМА 16. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	184
Лабораторна робота №30. Седиментаційний аналіз дисперсності	193
ТЕМА 17. СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	196
Лабораторна робота №31. Вивчення залежності в'язкості розчинів желатину від величини рН розчину.....	202
ТЕМА 18. НАБУХАННЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК..	204
Лабораторна робота №32. Дослідження процесу набухання гуми в органічному розчиннику	208

ТЕМА 19. ЛЮФІЛЬНІ УЛЬТРАМІКРОГЕТЕРОГЕННІ СИСТЕМИ .	211
Лабораторна робота №33. Кислотно-основні властивості індикаторів у міцелярних розчинах поверхнево-активних речовин різного типу. Розрахунок електростатичного потенціалу поверхні міцеліонних ПАР.....	218
Лабораторна робота №34. Дослідження міцелоутворення у розчинах поверхнево-активних речовин	220
ДОДАТОК	222
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	234

ПЕРЕДМОВА

Навчальний посібник написаний відповідно до програми курсу фізичної та колоїдної хімії для студентів вищих навчальних закладів. Він містить теоретичне обґрунтування методів фізико-хімічного дослідження та порядок виконання лабораторних робіт з цього курсу. Посібник призначений для студентів медико-біологічних спеціальностей університетів, а також може використаний як допоміжний матеріал студентами, що навчаються за напрямом підготовки "Хімія".

Для глибокого оволодіння фізичною та колоїдною хімією недостатньо тільки теоретичної підготовки, знання основних постулатів та законів цієї науки. Необхідною умовою її засвоєння є надбання навичок експериментального дослідження, вміння обробляти результати експерименту і робити відповідні висновки. Виконання лабораторних робіт з фізичної та колоїдної хімії повинно надати студентам необхідний мінімум знань і навичок у виконанні фізико-хімічних експериментів та обробці їх результатів.

Навчальний посібник складено на основі лабораторного практикуму, який проводиться протягом останніх років на кафедрі фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Він містить не тільки ті лабораторні роботи, що вже давно стали класичними, а й відносно нові, які були безпосередньо розроблені його авторами. Це роботи "Визначення константи швидкості взаємодії барвника кристалічного фіолетового з гідроксид іоном", "Кінетика гідролізу діацетату флуоресцеїну в присутності бутирилхолінестерази" та "Кислотно-основні властивості індикаторів у міцелярних розчинах поверхнево-активних речовин різного типу. Розрахунок електростатичного потенціалу поверхні міцел іонних ПАР".

Матеріал посібника охоплює найважливіші розділи фізичної та колоїдної хімії: хімічна термодинаміка, хімічна рівновага, фізична хімія розчинів, гальванічні елементи, електропровідність розчинів, хімічна кінетика, властивості і одержання ліофобних дисперсних систем; адсорбція; електроповерхневі явища; стійкість і коагуляція ліофобних дисперсних систем; молекулярнокінетичні властивості дисперсних систем; структурно-механічні властивості дисперсних

систем; ліофільні ультрамікрогетерогенні дисперсні системи. Спочатку кожної теми досить детально розглядаються її теоретичні основи, а потім даються вказівки до виконання відповідних лабораторних робіт. У кінці навчального посібника наведено довідкові дані, які необхідні для обробки результатів експерименту. Об'єм теоретичного матеріалу посібника не претендує на систематичне викладення курсу фізичної та колоїдної хімії і не може його замінити. Проте теоретичне обґрунтування основ експериментальних методів дає змогу зрозуміти основні закономірності фізико-хімічних процесів, які вивчаються у роботі. В описаннях лабораторних робіт вказано порядок їх виконання, методи обробки експериментальних результатів та вимоги до оформлення результатів.

Автори висловлюють щирю подяку рецензентам, а також доценту кафедри хімічної метрології Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна О. О. Решетняк та завідувачу відділу аналітичної хімії функціональних матеріалів та об'єктів навколишнього середовища НТК "Інститут Монокристалів" НАНУ К. М. Белікову за уважне прочитання рукопису посібника та цінні поради. Автори щиро вдячні співробітникам кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна – доценту О. В. Лебедю та завідувачу лабораторії С. Т. Гозі за обговорення деяких розділів книги, а також рецензентам, призначеним Міністерством освіти і науки України, – завідувачу кафедри фізичної хімії Українського державного хіміко-технологічного університету професору Ф. Й. Данилову та доценту кафедри фізичної хімії УДХТУ В. В. Герасимову за ретельний розгляд рукопису посібника та суттєві зауваження і пропозиції.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ ТА ОФОРМЛЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Перед початком виконання експериментальної частини лабораторної роботи необхідно скласти допуск до неї викладачу. Під час експерименту всі записи необхідно вести тільки у лабораторному журналі та тільки ручкою. Забороняється використовувати для цього олівець та чернетки на окремих аркушах паперу. Після виконання експерименту його результати необхідно показати викладачу або інженеру, який допомагає студентам у роботі, обговорити ці результати та отримати підпис, що підтверджує виконання роботи. Оформлення роботи повинно включати дату виконання, назву роботи, її мету і план. Далі йде докладний опис усіх експериментальних операцій, які будуть здійснюватися при виконанні, рисунки або схеми приладів, що використовуються у роботі, та всі формули для розрахунків. При оформленні розрахункової частини необхідно наводити чисельні значення усіх величин, що використовуються, проміжні та кінцеві результати. Графіки виконуються на міліметровці або на комп'ютері.

ТЕМА 1. ТЕРМОХІМІЯ

При перебігу хімічних реакцій відбувається глибока зміна стану системи взаємодіючих речовин, що супроводжується виділенням або поглинанням енергії, найчастіше теплової. Реакції, що протікають з виділенням теплоти називають *екзотермічними*, з поглинанням – *ендотермічними*.

Тепловим ефектом хімічної реакції називають теплоту, яка виділяється або поглинається системою у ході реакції при відсутності усіх видів роботи, крім роботи розширення, за умови рівності температури вихідних речовин і продуктів реакції, а також проведення процесу при сталості об'єму або тиску в системі.

Термохімія – розділ термодинаміки, предметом вивчення якого є теплові ефекти фізико-хімічних процесів. Знання теплових ефектів хімічних реакцій дозволяє передбачати характер перебігу хімічних процесів і керувати ними, змінюючи певним чином зовнішні умови.

Термохімічні розрахунки виконуються за допомогою термохімічних рівнянь, що являють собою рівняння хімічних реакцій, які доповнені даними про стан реагентів і продуктів реакції, а також із вказівкою умов перебігу процесу і величини теплового ефекту, що записується праворуч від хімічного рівняння.

Тепловий ефект при ізобарному перебігу процесу дорівнює зміні ентальпії, а при ізохорному – зміні внутрішньої енергії системи, тобто визначається зміною функцій стану системи. Це передається рівняннями

$$\delta Q_V = dU, \delta Q_p = dH \quad (1.1)$$

та

$$Q_V = \Delta U, Q_p = \Delta H. \quad (1.2)$$

Відповідно до того, що в термодинаміці позитивною вважається теплота, що поглинається системою, то для екзотермічних реакцій $Q < 0$, $\Delta H < 0$ і $\Delta U < 0$, а для ендотермічних – $Q > 0$, $\Delta H > 0$ і $\Delta U > 0$. Іноді на практиці використовують так звану термохімічну систему знаків, у якій теплота, що виділяється системою, вважається

позитивною, а та, що поглинається – негативною. Надалі ми будемо використовувати тільки термодинамічну систему знаків.

Зв'язок ізобарного та ізохорного теплових ефектів передається рівнянням

$$Q_p - Q_V = \Delta U_p - \Delta U_V + p\Delta V. \quad (1.3)$$

Для реакцій, що перебігають між речовинами, які знаходяться у конденсованому стані, $\Delta U_V \approx \Delta U_p$ і $\Delta V = 0$, тому для них $Q_p = Q_V$.

Для ідеальних газів при сталій температурі ΔU_p та ΔU_V дорівнюють нулю, тому

$$Q_p - Q_V = p\Delta V. \quad (1.4)$$

Застосування до останнього виразу рівняння Менделєєва-Клапейрона дає

$$Q_p - Q_V = p\Delta V = \Delta n_g RT, \quad (1.5)$$

де Δn_g – зміна числа моль газоподібних речовин у результаті перебігу реакції.

Завдяки тому, що тепловий ефект дорівнює зміні функції стану, його величина не залежить від шляху процесу. Положення про незалежність теплового ефекту від шляху реакції було експериментально встановлено у 1840 році Г. І. Гессом.

Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху процесу і його проміжних стадій, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи. Це положення має назву закону Гесса.

Якщо реакцію, що досліджується, можна представити як лінійну комбінацію інших реакцій з відомими тепловими ефектами, то закон Гесса дозволяє розраховувати невідомі теплові ефекти. Найчастіше з цією метою використовують теплоти згоряння і теплоти утворення речовин, оскільки ці величини експериментально визначаються досить легко.

Теплотою утворення називається тепловий ефект утворення складної речовини з простих речовин, для яких приймається, що їх теплота утворення дорівнює нулю. *Теплотою згоряння* називається тепловий ефект окиснення речовини в атмосфері кисню з утворенням

вищих оксидів. Іноді серед продуктів згоряння можуть бути N_2 , HCl та деякі інші речовини.

При використанні закону Гесса для розрахунку теплових ефектів процесів найчастіше використовують два наслідки з нього.

1. *Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі теплот згоряння вихідних речовин за винятком суми теплот згоряння продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:*

$$\Delta H_{\text{реакції}} = \sum v_i \Delta H_{i,\text{вихідн.}}^{\text{згор.}} - \sum v_j \Delta H_{j,\text{продукт.}}^{\text{згор.}} \quad (1.6)$$

де v_i і v_j – стехіометричні коефіцієнти вихідних речовин і продуктів реакції.

2. *Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює сумі теплот утворення продуктів реакції за винятком суми теплот утворення вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:*

$$\Delta H_{\text{реакції}} = \sum v_j \Delta H_{j,\text{продукт.}}^{\text{утв.}} - \sum v_i \Delta H_{i,\text{вихідн.}}^{\text{утв.}} \quad (1.7)$$

Тепловий ефект при розчиненні твердих тіл визначається співвідношенням енергії, що витрачається на руйнування кристалічної ґратки речовини, та енергії, що виділяється при взаємодії молекул та іонів з розчинником. Оскільки тепловий ефект при розчиненні залежить від концентрації розчину, то при термохімічному дослідженні розчинів використовують декілька величин, що описують процес розчинення. *Інтегральною теплотою розчинення* ΔH_m називають зміну ентальпії системи, що відбувається при розчиненні 1 моль речовини у деякій кількості розчинника з утворенням розчину з молярністю m . Часто цю величину називають просто *теплотою розчинення*. Особливий інтерес представляє *перша інтегральна теплота розчинення* ΔH_{m_0} – зміна ентальпії при розчиненні 1 моль речовини з утворенням нескінченно розведеного розчину – і *повна інтегральна теплота розчинення* – зміна ентальпії при розчиненні 1 моль речовини з утворенням насиченого розчину. Тепловий ефект розчинення 1 моль речовини в нескінченно великій кількості розчину називають *диференціальною теплотою розчинення*. Очевидно, що диференціальна теплота розчинення у чистому розчиннику збігається з першою інтегральною теплотою розчинення. Експериментальному визначенню легко піддаються лише інтегральні

(крім першої), *проміжні теплоти розчинення* $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ – зміна ентальпії при розчиненні 1 моль речовини у розчині з концентрацією m_1 з утворенням розчину з моляльністю m_2 , а також *теплоти розведення* розчину від m_2 до m_1 , що відбувається при додаванні розчинника до розчину. Першу та повну інтегральні, а також диференціальні теплоти розчинення знаходять шляхом відповідної обробки експериментальних даних.

Експериментальне визначення теплових ефектів проводять у калориметрах, які являють собою термічно ізольовану від навколишнього середовища судину. Кількість теплоти, що виділяється або поглинається у ході досліджуваного процесу, визначається за зміною температури у калориметрі. Точне вимірювання температури здійснюється за допомогою термометра Бекмана, термопар, термісторів та інших високоточних пристроїв. Для розрахунку теплового ефекту процесу, що відбувається у калориметрі, необхідне знання *константи калориметра* – величини, яка чисельно дорівнює кількості теплоти, необхідної для нагрівання калориметра з реагентами на один градус. За своїм фізичним змістом константа калориметра дорівнює його питомій теплоємності. Константу калориметра визначають, проводячи у калориметрі реакцію з відомим тепловим ефектом, наприклад, реакцію нейтралізації або реакцію згоряння бензойної кислоти. Більш високої точності досягають, використовуючи електричний нагрівач, який поміщають у калориметр та підводять відому кількість електрики. Константу калориметра у цьому випадку знаходять як відношення кількості теплоти, що була отримана калориметром, до зміни температури, що відбувається внаслідок роботи нагрівача

$$K = Q / \Delta T. \quad (1.8)$$

Кількість теплоти, що виділяється при роботі нагрівача, розраховують за законом Джоуля–Ленца,

$$Q = UIt, \quad (1.9)$$

де U – напруга, I – сила току, t – час роботи нагрівача.

Зміну температури, що відбувається під час процесу, який досліджується, розраховують, виходячи із залежності „температура –

час”, яку одержують при проведенні експерименту. Для знаходження точного значення ΔT використовують спеціальні методики, що враховують теплообмін калориметра з оточуючим середовищем. Найбільш проста з них полягає у наступному.

1. Будують графік залежності температури у калориметрі від часу. Приклад такого графіка для ендотермічного процесу наведений на рис. 1.1. На цій залежності виділяють три періоди: початковий (інтервал часу від t_0 до t_1), головний (від t_1 до t_2) та заключний (від t_2 до t_3). Під час початкового та заключного періодів температура змінюється виключно за рахунок теплообміну калориметра з середовищем, під час головного – за рахунок процесу, що досліджується.

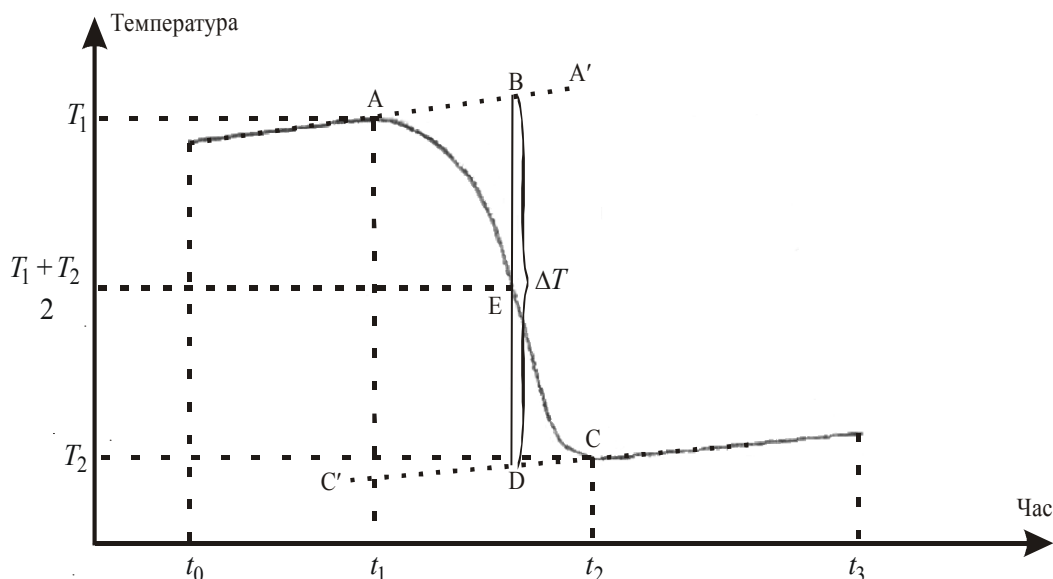


Рис. 1.1. Графічне знаходження істинної зміни температури під час перебігу фізико-хімічного процесу

2. Виконують додаткові креслення – будують прямі лінії AA' та CC', що є продовженням початкового та заключного періодів. Знаходять на вісі ординат точки T_1 та T_2 , які відповідають початку та кінцю головного періоду, відмічають середину відрізка $T_1 T_2$ та проводять через цю точку пряму, що паралельна вісі абсцис, до перетину її з кривою „температура – час”. Через знайдену таким чином точку E проводять вертикальну лінію до перетину її з лініями AA' та CC'.

3. Довжина відрізка BD відповідає істинній зміні температури, що відбувається внаслідок перебігу досліджуваного процесу.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1.

ВИЗНАЧЕННЯ ІНТЕГРАЛЬНОЇ ТЕПЛОТИ РОЗЧИНЕННЯ СОЛІ У ВОДІ

Мета роботи: визначити інтегральну теплоту розчинення солі у воді.

Дослід виконують у калориметрі – посудині, ізольованій від теплообміну з оточуючим середовищем. Визначення константи калориметра попередньо проводить лаборант. З цією метою у калориметрі проводять експеримент з розчинення електроліту з відомим тепловим ефектом розчинення. Для перемішування розчину у калориметрі використовується магнітна мішалка.

Порядок виконання роботи

1. Перед початком досліду на технічних терезах беруть наважку солі масою від 7 до 10 г (сіль, та її точну масу вказує викладач), точність зважування – до 0,01 г. Перед зважуванням сіль необхідно розтерти у ступці до отримання однорідної маси.

2. Для проведення досліду у калориметр наливають таку кількість води, щоб її маса разом з масою солі складала 200 г, занурюють термометр Бекмана та включають магнітну мішалку. Оскільки при розчиненні солей, які звичайно використовуються у цій роботі (KCl або NH_4Cl), теплота поглинається, то перед початком експерименту рівень ртуті у термометрі повинен знаходитись у верхній частині шкали, у іншому випадку необхідно виконати його настройку (порядок роботи з термометром Бекмана описано у розділі "Кріоскопія"). Включають секундомір і знімають показання термометра.

3. Початковий період експерименту триває 4-5 хвилин, під час яких встановлюється рівномірний та незначний хід температури або досягається її сталість. Потім у калориметр висипають наважку солі і починається головний період, який відповідає її розчиненню. Процес розчинення солі триває протягом 1-3 хвилин, у цей час спостерігається швидка зміна температури у калориметрі. Після того, як закінчиться різка зміна температури чекають ще 4-5 хвилин, поки залежність температури з часом не стане лінійною. У цей проміжок часу перебігає заключний період процесу розчинення солі. Під час

початкового, головного та заключного періодів досліду визначення температури розчину проводять кожні 30 секунд.

4. Будують графік залежності „температура – час”, орієнтовний масштаб графіка по вісі абсцис – $1 \text{ хв} = 1 \text{ см}$, по вісі ординат – $0,1^\circ = 1 \text{ см}$. Використовуючи цей графік, знаходять величину ΔT , що відповідає істинному значенню зміни температури під час розчинення солі.

5. Інтегральну теплоту розчинення солі розраховують за рівнянням

$$\Delta H_m = K \Delta T \frac{M}{g},$$

де K – константа калориметра; g – маса наважки; M – молярна маса солі.

Моляльність розчину m розраховують за формулою

$$m = \frac{g}{Mg_0},$$

де g_0 – маса води у калориметрі, що виражена у кг.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2.

ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРШОЇ ІНТЕГРАЛЬНОЇ ТЕПЛОТИ РОЗЧИНЕННЯ СОЛІ У ВОДІ

Мета роботи: визначити першу інтегральну теплоту розчинення солі у воді.

Дослід виконують у калориметрі, що складається з двох хімічних стаканів різного розміру, між якими знаходиться шар теплоізолятора. Перемішування рідини у калориметрі під час експерименту проводиться за допомогою магнітної мішалки; у кришці калориметра закріплена лійку, що використовується для засипання солі. Для визначення константи калориметра застосовується електронагрівач, розташований у внутрішньому стакані.

Порядок виконання роботи

1. Перед початком досліду на технічних терезах беруть 5-8 наважок солі з масою від 1 г до 2 г, точність зважування – до 0,01 г. Загальна маса наважок повинна бути такою, щоби максимальна концентрація солі у розчині не перевищувала 0,2 моль/кг. Перед зважуванням сіль необхідно розтерти у ступці до отримання однорідної маси.

2. Для проведення досліду у внутрішній стакан наливають воду (280-320 мл, точний об'єм вказує викладач), занурюють термометр Бекмана та включають магнітну мішалку. Оскільки при розчиненні солей, які звичайно використовуються у цій роботі (KCl або NH_4Cl), теплота поглинається, то рівень ртуті у термометрі повинен знаходитись у верхній частині шкали, у іншому разі необхідно виконати його настройку (порядок роботи з термометром Бекмана описано у розділі "Кріоскопія"). Включають секундомір і далі кожні 30 секунд знімають показання термометра.

3. Початковий період перед першим додаванням солі триває 4-5 хвилин, під час яких встановлюється рівномірний та незначний хід температури або досягається її сталість. Потім у калориметр через лійку висипають першу (найменшу) наважку солі і починається головний період, який відповідає її розчиненню. Процес розчинення солі триває протягом 1-3 хвилин, у цей час спостерігається швидка зміна температури у калориметрі. Після того, як закінчиться різка зміна температури чекають ще 4-5 хвилин, поки залежність температури з часом не стане лінійною. У цей проміжок часу перебігає заключний період процесу розчинення першої наважки солі, який одночасно є початковим періодом для розчинення другої. У такий спосіб проводять розчинення всіх наважок солі, кожні 30 секунд проводячи запис показань термометра Бекмана.

4. Після закінчення заключного періоду, що відповідає розчиненню останньої наважки солі, проводять визначення константи калориметра. Для цього включають електронагрівач, визначають силу струму та напругу у його колі, а також чітко фіксують час, протягом якого нагрівач працював. Під час калібрування необхідно досягти підвищення температури у калориметрі приблизно на один градус, кожні 30 секунд записуючи показання термометра Бекмана. Якщо під

час нагрівання рівень ртуті у термометрі сягнув значення 4,3-4,4, то калібрування припиняють раніше, ніж буде досягнуто підвищення температури в один градус, оскільки внаслідок інерційності процесу після вимикання нагрівача температура у калориметрі певний час ще буде підвищуватися*.

Обробка результатів калориметричного експерименту полягає у наступному.

1. Будують графік залежності „температура – час”, орієнтовний масштаб графіка по вісі абсцис – 1 хв = 1 см, по вісі ординат – 0,1° = 1 см.

2. Використовуючи графік залежності температури з часом, знаходять величини ΔT , що відповідають розчиненню всіх наважок солі та калібруванню калориметра (методика визначення ΔT описана на стор. 17).

3. Розраховують константу калориметра, використовуючи рівняння (1.8) та (1.9).

4. Розраховують інтегральну теплоту розчинення першої наважки солі за рівнянням

$$\Delta H_{m_1} = K \Delta T_1 \frac{M}{g_1}, \quad (1.10)$$

де ΔT_1 – зміна температури, що відповідає розчиненню першої наважки, g_1 – маса наважки, M – молярна маса солі.

5. Для розрахунку інтегральних теплот розчинення другої, третьої і т.д. наважок солі спочатку розраховують проміжні теплоти розчинення

* При розчиненні декількох наважок солі її маса у калориметрі поступово збільшується, що призводить до зміни теплоємності системи. Тому для точного визначення інтегральних та проміжних теплот розчинення калориметра необхідно проводити після розчинення кожної наважки солі. Але для спрощення експериментальної частини роботи пропонується проводити визначення константи калориметра тільки у кінці дослід. Це, звичайно, вносить певну похибку у розрахунки, яка, зважаючи, на співвідношення мас води та сілі, є незначною.

$$\Delta H_{m_{i-1}}^{m_i} = K \Delta T_i \frac{M}{g_i}, \quad (1.11)$$

які відповідають розчиненню i -ої наважки у розчині, що утворився після розчинення попередньої $(i-1)$ наважки. Інтегральні теплоти розчинення розраховують, використовуючи рівняння

$$\Delta H_{m_i} = \frac{g_1 \Delta H_{m_1} + g_2 \Delta H_{m_1}^{m_2} + \dots + g_i \Delta H_{m_{i-1}}^{m_i}}{g_1 + g_2 + \dots + g_i}. \quad (1.12)$$

6. Першу інтегральну теплоту розчинення солі ΔH_{m_o} знаходять, використовуючи залежність ΔH_{m_i} від молярності солі у розчині, яка для солей KCl та NH_4Cl у інтервалі концентрацій $m < 0,2$ моль/кг добре описується поліномом другого ступеня, тобто

$$\Delta H_{m_i} = \Delta H_{m_o} + am_i + bm_i^2, \quad (1.13)$$

де a та b – коефіцієнти полінома. Для знаходження ΔH_{m_o} будують нелінійний графік залежності ΔH_{m_i} від m_i та його екстраполяцією на значення $m = 0$ визначають першу інтегральну теплоту розчинення. Звичайно це виконують за допомогою комп'ютерних програм Excel, SigmaPlot, Origin або інших, що дозволяють проводити апроксимацію даних.

ТЕМА 2. РЕФРАКЦІЯ

При проходженні світла через межу розділу двох прозорих середовищ напрямок його поширення змінюється (рис. 2.1). Відповідно до закону заломлення світла, для двох середовищ відношення синуса кута падіння до синуса кута віддзеркалення є сталою величиною, яка має назву *показник заломлення*. Позначається ця величина літерою n .

$$n = \sin a / \sin b = \text{const.} \quad (2.1)$$

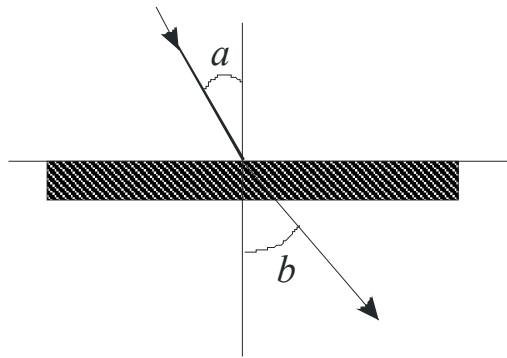


Рис. 2.1. Проходження променя світла через межу розділу двох середовищ

Значення показника заломлення залежить від природи та стану двох середовищ, крізь які проходить світло. Відповідно до хвильової теорії світла, показник заломлення визначається швидкостями поширення світлових хвиль у цих середовищах. На практиці використовують *абсолютний показник заломлення* – відношення швидкості світла у вакуумі до швидкості світла у досліджуваному середовищі

$$n = v_{vac} / v, \quad (2.2)$$

де v_{vac} та v – швидкості світла у вакуумі та середовищі, для якого визначають величину n , а також *відносний показник заломлення* (n_{21}) – відношення швидкості світла в одному середовищі (v_1) до швидкості світла в іншому середовищі (v_2)

$$n_{21} = v_1 / v_2. \quad (2.3)$$

Відносний показник заломлення дорівнює відношенню абсолютних показників заломлення речовин n_2 та n_1

$$n_{21} = n_2 / n_1. \quad (2.4)$$

Показник заломлення є величиною, яку можна швидко та досить легко визначити експериментально з високою точністю. Для вимірювання показника заломлення використовуються спеціальні прилади – рефрактометри. Найбільш відомими з них є рефрактометри Аббе та Пульфриха. Звичайні рефрактометри дозволяють вимірювати показник заломлення з точністю 10^{-4} - 10^{-5} , що складає приблизно 0,001% від абсолютного значення цієї величини. Застосовуючи спеціальні методи, можна підвищити точність визначення величини n до 10^{-8} . При цьому для проведення експерименту необхідно мати незначну кількість речовини від декількох міліграмів до півграму, а час експерименту складає 5-30 хвилин. Завдяки своїй простоті та високій точності рефрактометричний метод аналізу знаходить широке застосування у хімії.

Звичайно показник заломлення визначають відносно повітря. Для визначення абсолютного показника заломлення досліджуваної речовини, відповідно до рівняння (2.4), показник його заломлення відносно повітря n_{21} необхідно помножити на абсолютний показник заломлення повітря, що за нормальних умов становить 1,00027. Таким чином, $n_2 = 1,0027 \cdot n_{21}$.

Показник заломлення залежить від довжини світлової хвилі. Це явище одержало назву рефракційної дисперсії світла. Внаслідок цього, можна порівнювати тільки такі величини n , які одержані при однаковій довжині світлової хвилі. Звичайно у довідниках наводяться значення n , що відповідають світловим хвилям жовтої лінії D натрію¹. У тих областях довжин хвиль, де не спостерігається помітного поглинання світла речовиною, показник заломлення зменшується зі збільшенням довжини хвилі. Це область так званої “нормальної дисперсії”. В області поглинання світла речовиною залежність показника заломлення від довжини хвилі може мати

¹ Відмітимо, що лінія D натрію містить дві лінії: $D_1 = 589,0$ нм та $D_2 = 589,6$ нм. Використання речовин з великим значенням дисперсії дозволяє визначити різницю у показниках заломлення для ліній D_1 та D_2 . Наприклад, для бензола вона складає $2 \cdot 10^{-5}$.

мінімум, а потім максимум, між якими лежить область “аномальної дисперсії”, де показник заломлення збільшується з ростом довжини хвилі. В області нормальної дисперсії досить добре експериментальну залежність показника заломлення від довжини хвилі λ описує емпірична формула Коші:

$$n = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4, \quad (2.5)$$

де A , B , C – константи. Іноді використовують спрощений варіант цієї формули, зручний для лінійної інтерполяції

$$n = A + B/\lambda^2. \quad (2.6)$$

Показник заломлення залежить від температури і тиску. Для більшості рідин підвищення температури на 1°C приводить до зменшення n на $(3,5-5,5) \cdot 10^{-4}$. Звичайно використовують середній температурний коефіцієнт $\partial n / \partial t$, що дорівнює $4,5 \cdot 10^{-4}$. Винятком з цього правила є вода, для якої $\partial n / \partial t = -1 \cdot 10^{-4}$, сірковуглець ($\partial n / \partial t = -8 \cdot 10^{-4}$) та деякі інші речовини. Для твердих тіл $\partial n / \partial t$ може мати як позитивне, так і негативне значення, але за абсолютною величиною ця похідна завжди менше, ніж для рідин. Отже, для одержання n з точністю $1 \cdot 10^{-4}$ коливання температури не повинні перевищувати $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Підвищення тиску на 1 атм приводить до збільшення показника заломлення рідин приблизно на $3 \cdot 10^{-5}$. Таким чином, звичайні коливання атмосферного тиску несуттєво впливають на експериментальні значення n рідин. Для твердих тіл цей вплив ще менше. Для газів, навпаки, вплив тиску на показник заломлення більший порівняно з впливом температури. Для інтерполяції залежності значень n газів від тиску використовують поліноміальні функції.

Експериментально встановлено, що показник заломлення речовини збільшується з ростом його густини, одержано ряд емпіричних співвідношень між показником заломлення та густиною речовини. При цьому показано, що відношення деякої функції показника заломлення до густини (d)

$$r = f(n) / d$$

визначається тільки будовою речовини та практично не залежить від зовнішніх умов (температури, тиску, агрегатного стану). Величина r дістала назву *питома рефракція*.

Для визначення функції $f(n)$ існує декілька різних рівнянь. Історично першим рівнянням для розрахунку рефракції була формула Ньютона–Лапласа:

$$r = \frac{n^2 - 1}{d}, \quad (2.7)$$

яка задовільно виконується тільки для газів. Рефракція рідин набагато краще описується рівнянням Гладстона–Дела:

$$r = \frac{n - 1}{d}. \quad (2.8)$$

Найкращу відповідність з експериментальними даними має формула Ейкмана:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot \frac{1}{d}. \quad (2.9)$$

Однак, на практиці найбільше застосовується рівняння Лорентца–Лоренца:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}. \quad (2.10)$$

Незважаючи на те, що в ряді випадків рівняння Лорентца–Лоренца гірше описує експериментальні дані, ніж емпіричні формули, його широке використання зумовлено теоретичною обґрунтованістю.

Розглянемо теоретичні передумови для одержання цього рівняння. Якщо на молекулу діє постійне електричне поле, то вона поляризується. Це явище полягає у зміщенні електронів відносно ядер атомів (електронна поляризація), зміщенні ядер атомів у молекулах відносно один одного (атомна поляризація) та орієнтації полярних молекул (орієнтаційна поляризація) у напрямку поля. При цьому перші два ефекти призводять до появи у молекул речовини індукованого дипольного моменту, який визначається рівнянням

$$\mu_i = \alpha E,$$

де α – поляризуємість молекули, E – напруженість електричного поля усередині діелектрика.

Загальна поляризуємість молекули визначається сумою електронної (α_{el}), атомної (α_{at}) та орієнтаційної (α_{or}) поляризуємостей

$$\alpha = \alpha_{el} + \alpha_{at} + \alpha_{or}.$$

Сума індукованих дипольних моментів певної кількості речовини має назву *поляризація*. Відповідно до класичного рівняння Клаузіуса–Моссотті для неполярного діелектрика, молярна поляризація (P) в електричному полі визначається тільки його діелектричною проникністю (ε)

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \cdot N_A \cdot \alpha, \quad (2.11)$$

де M – молярна маса речовини, N_A – число Авогадро. З електромагнітної теорії світла витікає, що для речовин, які не мають феромагнітних властивостей, справедливе співвідношення

$$\varepsilon = n^2, \quad (2.12)$$

яке пов'язує показник заломлення речовини з його діелектричною проникністю на частоті, що відповідає частоті світлової хвилі. Заміняючи у рівнянні (2.11) ε на n^2 , одержуємо рівняння

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \cdot N_A \cdot \alpha, \quad (2.13)$$

яке пов'язує показник заломлення та густину речовини з поляризуємістю її молекул. Можна показати, що у грубому наближенні для сферичних молекул $\alpha \approx a^3$, де a – радіус молекули. З урахуванням цього справедливим є співвідношення (2.14), що визначає молярну поляризацію, як власний об'єм молекул одного моль речовини

$$P \approx \frac{4}{3} \pi \cdot a^3 \cdot N_A. \quad (2.14)$$

Якщо на речовину діють електромагнітні хвилі високої частоти, наприклад, видимого світла, то у її молекулах зміщуються тільки

електрони. У цьому разі величина α у рівняннях (2.11)-(2.13) являє собою електронну поляризуємість молекули, а замість терміна поляризація під дією світла використовують термін рефракція. Таким чином, рефракція являє собою електронну поляризацію речовини і для молярної рефракції можна записати

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \cdot N_A \cdot \alpha_{el} \quad (2.15)$$

Вводячи питому рефракцію

$$r = R / M ,$$

дістаємо рівняння Лорентца–Лоренца для її розрахунку за експериментальними даними

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (2.16)$$

Одиницею вимірювання молярної рефракції є м³/моль, питомої рефракції – м³/г, на практиці звичайно використовують величини, виражені у см³/моль та см³/г відповідно.

Оскільки молярна рефракція являє собою електронну поляризацію, то вона є мірою зміщення електронів, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, та невалентних електронів зовнішніх оболонок атомів у молекулах речовини. Таким чином, рефракція залежить не тільки від виду атомів, що входять до складу молекул речовини, а й від типу зв'язків. Експериментально встановлено, що рефракція є адитивною величиною, яка може бути розрахована як сума рефракцій іонів, атомів та інкрементів зв'язків, що складають речовину. Підтвердженням адитивності рефракції є сталість різностей молярних рефракцій сусідніх членів гомологічних рядів органічних сполук. Наприклад, для рідин, молекули яких розрізняються на одну метиленову групу –CH₂– різниця рефракцій складає близько 4.6 см³/моль.

Молярна рефракція гомогенної суміші речовин або розчину адитивна відносно рефракцій компонентів, тобто виконується співвідношення

$$R_{\text{розчину}} = \sum x_i R_i ,$$

де x_i та R_i – відповідно мольна частка і молярна рефракція i -го компонента розчину. Для питомої рефракції справедливим є вираз

$$r_{\text{розчину}} = \sum \omega_i r_i,$$

де ω_i та r_i – масова частка та питома рефракція компонента розчину, що виражені у частках від одиниці. Ці рівняння можна застосовувати для розрахунку рефракції розчиненої речовини. Так для питомої рефракції розчину, що містить одну розчинену речовину, останнє рівняння можна записати у вигляді

$$r_{12} = \omega_1 r_1 + \omega_2 r_2,$$

де індексом "1", "2" та "12" позначено величини, що відносяться до розчинника, розчиненої речовини та розчину, відповідно. Якщо провести визначення густини та показника заломлення розчинника і розчину, то за рівнянням Лорентца–Лоренца можна знайти r_1 та r_{12} , що в свою чергу дозволяє розрахувати питому рефракцію розчиненої речовини

$$r_2 = (r_{12} - \omega_1 r_1) / \omega_2,$$

$$r_2 = \left(\frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_{12}} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{1 - \omega_2}{d_1} \right) \frac{1}{\omega_2}. \quad (2.17)$$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3.

ВИЗНАЧЕННЯ РЕФРАКЦІЇ РОЗЧИНЕНОЇ РЕЧОВИНИ

Мета роботи: визначити рефракцію речовини, що знаходиться у водному розчині.

Порядок виконання роботи

1. За допомогою мірної колби готують три розчини солі (речовину вказує викладач) з різними концентраціями, що лежать в інтервалі 0,7-1,2 моль/л. Об'єм кожного розчину – 50 мл.

2. Визначення густини розчинів солі проводять пікнометричним методом. Зовнішній вигляд пікнометра показано на рис. 2.2. Для

знаходження густини розчинів необхідно визначити маси сухого порожнього пікнометра, а також пікнометра, що заповнений до мітки водою та розчином солі. Перед цим пікнометр, воду та розчини тримають певний час у термостаті для досягнення сталої температури. Для доведення рівня рідини у пікнометрі до мітки використовують смужки фільтрувального паперу, які занурюють до рідини. Потім пікнометри переносять до вагової кімнати і зважують на аналітичних терезах з точністю до 0,0002 г. Для кожного розчину солі та для води доведення до мітки, а також зважування роблять по три рази. Густина розчину розраховують за формулою

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} d_{\text{H}_2\text{O}},$$

де m_0 , m_1 та m_2 – відповідно, середня маса порожнього пікнометра, пікнометра з водою та розчином; $d_{\text{H}_2\text{O}}$ – густина води при температурі термостата.

3. За допомогою рефрактометра визначають показник заломлення води та розчинів. Ці вимірювання також роблять тричі та розраховують середні величини n , які потім використовують для розрахунку рефракції.

4. Питому рефракцію солі розраховують, використовуючи її адитивність відносно компонентів розчину, яка виражається рівнянням (2.17). Молярну рефракцію солі знаходять, домножуючи значення r_2 на молярну масу речовини

$$R_2 = r_2 M_2.$$

5. Порівнюють величини рефракції, що отримані у роботі, з довідковими даними.

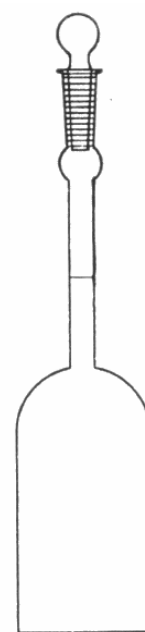


Рис.2.2.
Пікнометр

ТЕМА 3. ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ

У рівноважній системі, що складається з кількох фаз чистої речовини, можливі переходи з однієї фази в іншу – плавлення, випаровування, сублімація та зворотні процеси. Ці процеси характеризуються певним тепловим ефектом ΔH , стрибкоподібною зміною об'єму ΔV і ентропії ΔS при безперервності ізобарного потенціалу ($\Delta G = 0$). Це *фазові переходи першого роду* або агрегатні перетворення.

Для опису фазових перетворень індивідуальних речовин широко застосовується рівняння Клаузіуса–Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T(V_2 - V_1)}, \quad (3.1)$$

де $\Delta H_{ф.н.}$ – зміна ентальпії при фазовому переході, V_2 та V_1 – кінцевий та вихідний об'єми системи.

Для процесу випаровування при температурах, далеких від критичних, об'єм газу у декілька сотень разів перевершує об'єм рідини, тому останнім у рівнянні (3.1) можна знехтувати і вважати, що $V_2 - V_1 = V_2$. За цих же умов пару можна розглядати як ідеальний газ, параметри якого взаємопов'язані рівнянням стану

$$pV = RT.$$

Після відповідних підстановок до рівняння (3.1) для процесу випаровування рідини одержуємо

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{вип}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2},$$

де $\Delta H_{вип}$ – зміна ентальпії при випаровуванні рідини. Проводячи інтегрування приймаючи значення $\Delta H_{вип}$ сталим маємо

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{вип}}{RT} + const, \quad (3.2)$$

де $const$ – константа інтегрування. Рівняння (3.2) – це форма рівняння Клаузіуса–Клапейрона, що виражає залежність тиску насиченої пари над рідиною від температури.

Існують також *фазові переходи другого роду*, для яких характерна не тільки рівність ізобарних потенціалів, але і рівність об'ємів та ентропій співіснуючих фаз. Для цих переходів

$$\Delta G = 0; \quad \Delta V = 0; \quad \Delta S = 0.$$

Такі фазові перетворення не супроводжуються тепловим ефектом, але характеризуються зміною теплоємності, коефіцієнта теплового розширення, стиснення. До них відносяться переходи феромагнітних тіл у парамагнітні при температурі, яка називається точкою Кюрі, переходи металів у надпровідний стан, перетворення гелію I (звичайна рідина) у гелій II (надтеплопровідна, надтекуча рідина).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4.

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ВИПАРОВУВАННЯ РІДИНИ

Мета роботи: визначити теплоту випаровування рідини.

Порядок виконання роботи

Теплоту випаровування рідини визначають за допомогою приладу, схема якого наведена на рис. 3.1. Для проведення дослідження вибирають легкокиплячі рідини, наприклад, ацетон або діетиловий ефір. Рідину, що досліджується, наливають до колби **A**, яка за допомогою триходового крана **B** з'єднується з ртутним манометром і вакуумним насосом. Манометр складається із резервуара **R** зі ртуттю, який з'єднується з атмосферою за допомогою невеличкої трубки **M**, та манометричної трубки **L**.

1. Колбу **A** занурюють до кристалізатора **K**, який заповнюють охолоджувальною сумішшю (вода, лід і хлорид натрію) з температурою $-10^{\circ}\text{C} \div -12^{\circ}\text{C}$ (температуру визначають за допомогою термометра **T**). У ході експерименту приймають, що температура рідини у колбі **A** дорівнює температурі у кристалізаторі. Відкриваючи кран **B** так, щоб він з'єднував колбу, манометр та насос, при сталості

температури у кристалізаторі із системи відкачують повітря і пару досліджуваної рідини до постійного значення висоти ртуті h у манометричній трубці, що означає повне видалення повітря із системи. Після цього кран переводять у таке положення, щоб були з'єднані між собою тільки колба та манометр, і проводять вимірювання тиску насиченої пари рідини. Записують температуру рідини і показання ртутного манометра: висоту ртуті у манометричній трубці h та глибину занурення манометричної трубки до резервуара зі ртуттю h_o .

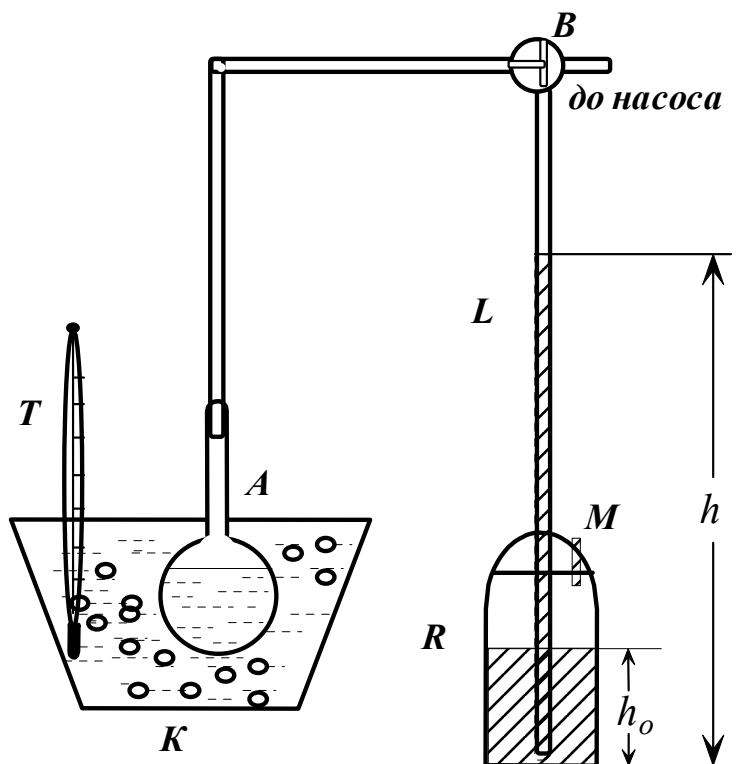


Рис. 3.1. Прилад для визначення теплоти випаровування рідини

2. До кристалізатора невеликими порціями додають гарячу воду, яку попередньо підігрівають за допомогою електроплитки приблизно до $80-90^{\circ}\text{C}$. Кожного разу додають таку кількість води, щоб температура підвищувалась приблизно на $2-3^{\circ}\text{C}$. Виконують 10-15 таких додавань води, вимірюючи і записуючи значення h , h_o та T .

3. Тиск насиченої пари рідини розраховують як різницю між атмосферним тиском і показаннями манометра в мм рт. ст.:

$$p_{\text{нас}} = p_{\text{атм}} - (h - h_o).$$

4. Експериментальні дані заносять до таблиці:

Атмосферний тиск $p_{атм} = \dots\dots\dots$ (мм рт. ст.)

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$h, \text{мм рт. ст.}$	$h_o, \text{мм рт. ст.}$	$p_{нас}, \text{мм рт. ст.}$	$1/T$	$\lg p_{нас}$

5. Для знаходження значення $\Delta H_{вип}$ використовують два способи. Перший з них полягає у побудові лінійного графіка залежності $\lg p_{нас}$ від $1/T$. З рівняння Клаузіуса–Клапейрона (3.2) витікає, що

$$\lg p_{нас} = A + \frac{B}{T},$$

де $B = -\frac{\Delta H_{вип}}{2,303 \cdot R}$, $A = \frac{const}{2,303}$. Таким чином, для розрахунку величини

$\Delta H_{вип}$ необхідно знайти кутовий коефіцієнт залежності $\lg p_{нас}$ від $1/T$.

Другий спосіб знаходження величини $\Delta H_{вип}$ полягає в обробці експериментальних даних за методом найменших квадратів. При цьому методі розрахунків коефіцієнти A та B знаходять за рівняннями

$$B = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \sum x_i^2 - \sum x_i \cdot \sum x_i},$$

$$A = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i y_i \cdot \sum x_i}{n \sum x_i^2 - \sum x_i \cdot \sum x_i},$$

де $x_i = 1/T_i$, $y_i = \lg p_i$, n – кількість експериментальних точок.

ТЕМА 4. ГЕТЕРОГЕННІ РІВНОВАГИ У БІНАРНИХ СИСТЕМАХ. ОБМЕЖЕНА ВЗАЄМНА РОЗЧИННІСТЬ РІДИН

Для конденсованих систем основним чинником впливу на взаємну розчинність є температура. У багатьох випадках із зростанням температури межі взаємної розчинності зближуються, а інтервал складу системи, де спостерігається розшарування, зменшується. Можна досягти такої температури, вище якої рідини змішуються у будь-яких відношеннях. Ця температура називається *верхньою критичною температурою розчинення* (змішення) рідин. Зустрічаються також системи з *нижньою* критичною температурою розчинення, а також з *верхньою і нижньою критичними температурами* розчинення.

На рис. 4.1 наведено приклад діаграми стану бінарної рідкої системи з верхньою критичною температурою розчинення. На цьому

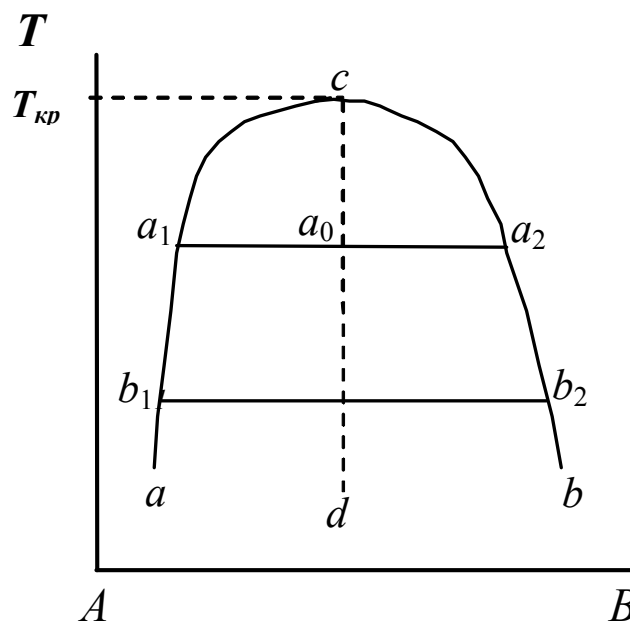


Рис. 4.1. Діаграма стану рідкої бінарної системи з обмеженою взаємною розчинністю

рисунку крива ac показує залежність розчинності речовини B у рідині A від температури, а крива bc – розчинність A у B . За межами кривої acb знаходиться область однофазних систем, під кривою acb – область розшарування, в якій існують двофазні системи. Ноди a_1a_2 і

b_1b_2 з'єднують фігуративні точки, яким відповідають системи, що знаходяться у рівновазі. Наприклад, система, що відповідає фігуративній точці a_0 , складається з двох шарів, склади яких відповідають точкам a_1 і a_2 .

Критичну точку взаємної розчинності на кривій розшарування можна визначити за *правилом прямолінійного діаметра Алексєєва*. Згідно з цим правилом, *середини нод, що з'єднують фігуративні точки спряжених фаз, лежать на прямій лінії, яка проходить через верхню або нижню критичну точку розчинності*. Це правило справедливе при вираженні складу системи у масових процентах. На рис. 4.1 лінія, яка проходить через середини нод, це пряма cd , а точка c – верхня критична температура розчинення рідин.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5.

ПОБУДОВА ДІАГРАМИ ВЗАЄМНОЇ РОЗЧИННОСТІ ДВУХ РЕЧОВИН ЗА МЕТОДОМ АЛЕКСЄЄВА

Мета роботи: *побудувати діаграму взаємної розчинності та визначити критичну температуру розчинення.*

Порядок виконання роботи

1. Для виконання роботи можуть бути обрані такі системи: фенол – вода, тринітрокатехін – вода, n -нітрокатехін – вода, анілін – вода та ін. Для дослідження взаємної розчинності двох рідин використовують прилад, який складається з великого скляного стакана з дистильованою водою, до якого занурені електронагрівач, термометр та змішувик, який використовуються для охолодження системи. Для перемішування води у стакані використовується мішалка, яка прикріплена до ротора електродвигуна.

2. Найчастіше у роботі використовують систему фенол–вода. У цьому варіанті виконання роботи для дослідження вибирають вісім ампул з сумішами різного складу в області обмеженої взаємної розчинності фенолу та води, тобто сумішей із вмістом фенолу від 9 до 70 % (за масою).

3. Для проведення експерименту ампули закріплюють у спеціальному тримачі та занурюють його у воду. Включають двигун

мішалки та електронагрівач і, колихаючи тримач рукою, безперервно перемішують вміст ампул. У процесі нагріву і перемішування для кожної ампули відмічають температуру, при якій каламутна суміш стає прозорою, тобто система гомогенізується. Таким чином, відмічають температуру гомогенізації $T_{гом}$ всіх сумішей фенол – вода.

4. Далі, вимкнувши електронагрівач, воду в приладі охолоджують, пропускаючи холодну проточну воду крізь змішувик. При цьому для кожної суміші відмічають температуру, при якій вміст ампули стає каламутним, тобто температуру гетерогенізації $T_{гет}$. Розходження в значеннях температур гомогенізації та гетерогенізації не повинні перевищувати 1° . Середня з цих двох температур береться як температура, при якій спостерігається взаємна розчинність компонентів системи вода – фенол при даному складі суміші у кожній пробірці.

5. Експериментальні результати заносять до наступної таблиці:

№ ампули	Масова частка фенолу	$T_{гом}$	$T_{гет}$	$T_{сер}$

6. За одержаними результатами будують діаграму взаємної розчинності у координатах „ $T_{сер}$ – масова частка фенолу” та визначають верхню критичну температуру розчинення за методом Алексєєва.

7. На одержаній діаграмі показують використання правила важеля для визначення маси органічного компонента в будь-якій фазі при заданій температурі та загальному складі системи.

ТЕМА 5. РОЗПОДІЛ РЕЧОВИНИ МІЖ ДВОМА РОЗЧИННИКАМИ, ЩО НЕ ЗМІШУЮТЬСЯ

Якщо при постійних температурі і тиску у багатофазній системі деякий компонент знаходиться у різних фазах, то при переході dn_i моль його з фази I у фазу II сумарна зміна енергії Гіббса буде складати

$$dG = dG^I + dG^{II} = \mu_i^I dn_i^I + \mu_i^{II} dn_i^{II},$$

де верхні індекси I і II вказують на відповідну фазу. Оскільки

$$dn_i^{II} = -dn_i^I = dn,$$

то

$$dG = (\mu_i^{II} - \mu_i^I) dn_i.$$

Самочинному перебігу процесу відповідає зменшення енергії Гіббса, тобто

$$dG < 0 \quad \text{і} \quad \mu_i^I > \mu_i^{II},$$

а у момент рівноваги

$$dG = 0 \quad \text{та} \quad \mu_i^I = \mu_i^{II}.$$

Очевидно, що даний висновок можна поширити і на інші речовини та фази. Тому у загальному випадку можна сказати, що *при постійних температурі і тиску речовина самочинно переходить з фази, у якій її хімічний потенціал більше, до фази, у якій її хімічний потенціал менше, а стану рівноваги відповідає сталість хімічного потенціалу речовини у всіх фазах системи.*

Суміш двох речовин, що практично не розчиняються одна в одній або обмежено взаємно розчинні, існує у вигляді двофазної системи, кожна фаза якої є індивідуальним компонентом або розчином одного компонента в іншому. При додаванні до такої системи речовини, яка розчиняється в обох фазах, вона розподіляється між двома фазами, утворюючи розчини з різними концентраціями. У рівноважному стані хімічні потенціали цієї речовини в обох фазах будуть однакові

$$\mu^I = \mu^{\text{II}} \text{ або } \mu_o^I + RT \ln a^I = \mu_o^{\text{II}} + RT \ln a^{\text{II}}.$$

Звідки витікає, що

$$\frac{a^{\text{II}}}{a^I} = \exp\left(\frac{\mu_o^I - \mu_o^{\text{II}}}{RT}\right).$$

Оскільки стандартні хімічні потенціали залежать тільки від температури, то при сталій температурі відношення активностей розчиненої речовини у двох фазах є постійним

$$\frac{a^{\text{II}}}{a^I} = K_D = f(T). \quad (5.1)$$

Величина K_D називається *константою розподілу*, а рівняння (5.1) є математичним виразом *закону розподілу Нернста*: розподіл кожної із розчинених речовин між двома фазами визначається індивідуальним коефіцієнтом розподілу, величина якого не залежить від присутності інших речовин. У разі ідеальних або гранично розбавлених розчинів замість активності у рівнянні (5.1) можна використовувати молярні концентрації або інші способи вираження складу розчинів.

Закон розподілу Нернста строго виконується лише у тому випадку, коли речовина, що додається, не змінює взаємну розчинність рідин та знаходиться в обох фазах в однаковій формі. Якщо речовина в одній фазі знаходиться у молекулярній формі, а в іншій фазі дисоціює або асоціює, то потрібно враховувати цю додаткову рівновагу.

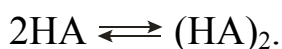
Із закону розподілу випливає, що речовину, яка розчинена в одному розчиннику, можна дістати із розчину за допомогою іншого розчинника, що не змішується з першим. Процес видобування розчиненої речовини, заснований на цьому, називається *екстракцією*. Процеси екстракції широко використовуються для концентрування, розділення речовин та їх очищення, видобування біологічно активних сполук із рослин, в аналітичних визначеннях.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6.

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ РОЗПОДІЛУ РЕЧОВИНИ МІЖ ДВОМА РОЗЧИННИКАМИ, ЩО НЕ ЗМІШУЮТЬСЯ

Мета роботи: визначити константу розподілу оцтової або бензойної кислоти між бензолом і водою та константу асоціації кислоти у бензолі.

Розглянемо рівноваги, що встановлюються у трикомпонентній системі, яка складається зі слабкої органічної кислоти та двох розчинників, які не змішуються, – води та бензолу. Така система є гетерогенною і складається з двох шарів, водного та бензольного, між якими відбувається розподіл кислоти. Оскільки кислота, що досліджується, є слабкою, то при певній її концентрації у водному шарі ступінь її дисоціації буде незначним, і можна вважати, що у воді кислота знаходиться у вигляді молекул. У неполярному бензолі перебігає димеризація молекул кислоти за рахунок утворення водневих зв'язків



У системі встановлюється рівновага між мономерами і димерами кислоти у бензолі, з одного боку, та мономерами у воді й у бензолі – з іншого. Рівновага процесу димеризації у бензолі характеризується константою асоціації

$$K_{ass} = \frac{C_{(\text{HA})_2}^s}{\left(C_{\text{HA}}^s\right)^2}, \quad (5.2)$$

а рівновага процесу розподілу молекул кислоти між водою та бензолом константою розподілу

$$K_D = \frac{C_{\text{HA}}^s}{C_{\text{HA}}^w}, \quad (5.3)$$

де $C_{(\text{HA})_2}^s$ – концентрація димерів у бензолі, C_{HA}^s та C_{HA}^w – концентрації молекул кислоти у бензольному шарі та воді відповідно. Загальна концентрація кислоти у бензолі з урахуванням димеризації дорівнює

$$C^s = C_{\text{HA}}^s + 2C_{(\text{HA})_2}^s, \quad (5.4)$$

а у воді – C_{HA}^w . Ці концентрації можна легко встановити експериментально, наприклад, за допомогою титрування. Розділюючи ліву та праву частини рівняння (5.4) на C_{HA}^w , маємо

$$\frac{C^s}{C_{\text{HA}}^w} = \frac{C_{\text{HA}}^s}{C_{\text{HA}}^w} + \frac{2C_{(\text{HA})_2}^s}{C_{\text{HA}}^w},$$

або

$$\frac{C^s}{C_{\text{HA}}^w} = \frac{C_{\text{HA}}^s}{C_{\text{HA}}^w} + \frac{2C_{(\text{HA})_2}^s}{C_{\text{HA}}^w} \cdot \frac{C_{\text{HA}}^w}{C_{\text{HA}}^w} \cdot \frac{(C_{\text{HA}}^s)^2}{(C_{\text{HA}}^s)^2}.$$

З урахуванням рівнянь (5.2)-(5.3) одержуємо

$$\frac{C^s}{C_{\text{HA}}^w} = K_D + 2K_{\text{ass}}K_D^2C_{\text{HA}}^w. \quad (5.5)$$

Якщо побудувати графік лінійної залежності величини C^s / C_{HA}^w від C_{HA}^w , то відрізок, який відсікається прямою на вісі ординат, буде дорівнювати K_D , а кутовий коефіцієнт цієї прямої – $2K_{\text{ass}}K_D^2$. Це дає змогу розрахувати значення константи розподілу кислоти між бензолом і водою та константи асоціації її молекул у бензолі.

Порядок виконання роботи

1. Готують чотири розчини кислоти у воді з різною концентрацією (задається викладачем). Потім у сухі пробірки з пришліфованими скляними пробками відбирають по 25 мл кожного водного розчину і додають 25 мл органічного розчинника – бензолу. Пробірки закривають і перемішують впродовж 40 хвилин. Після перемішування пробірки залишають на певний час для розділення шарів.

2. Після цього піпеткою на 5 мл відбирають по три проби з верхнього та нижнього шарів і титрують розчином лугу з

фенолфталеїном як індикатором. При відбиранні проб з кожного шару необхідно стежити, щоб до них не попадали краплинки з іншого шару. *Для кожного шару використовують окрему піпетку!* Пробу з водного шару, розташованого у пробірці нижче бензольного, відбирають наступним чином: закривають пальцем отвір піпетки і простромляють верхній шар; при цьому крапля верхнього шару все ж таки може потрапити до носіку піпетки. Щоб цю краплю вивести, необхідно, не відкриваючи верхнього отвору піпетки, нагріти її рукою; повітря, яке при цьому розширюється, виштовхне краплю з піпетки. За результатами титрування розраховують концентрації кислоти у водному та бензольному шарах для кожної пробірки.

Одержані результати заносять до таблиці:

№	Кількість лугу, мл										C^s / C_{HA}^w
	V_1	V_2	V_3	$\bar{V}$	C_{HA}^w	V_1	V_2	V_3	$\bar{V}$	C^s	

Бензольні розчини зливають у спеціальні судини для зливів органічних розчинників!

3. Будують графік залежності величини C^s / C_{HA}^w від C_{HA}^w , визначають кутовий коефіцієнт цієї прямої та екстраполяцією знаходять довжину відрізка, який відсікається на вісі ординат. Використовуючи ці дані, знаходять константу розподілу кислоти між бензолом і водою, а потім розраховують константу асоціації кислоти у бензолі.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7.

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ АКТИВНОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТУ В ОРГАНІЧНОМУ РОЗЧИННИКУ МЕТОДОМ РОЗПОДІЛУ РЕЧОВИНИ МІЖ ДВОМА РОЗЧИННИКАМИ, ЩО НЕ ЗМІШУЮТЬСЯ

Мета роботи: визначити коефіцієнти активності хлористого водню в ізоаміловому спирті при різних концентраціях методом розподілу.

Метод визначення коефіцієнтів активності електроліту за розподілом його між двома рідкими фазами, що не змішуються, відноситься до прямих експериментальних методів їх визначення. Математична обробка результатів, яка використовується у цій роботі, базується на припущенні, що в обох рідинах електроліт дисоціює повністю.

Константа розподілу кислоти НА між водною фазою та органічним розчинником, що не змішується з водою, наприклад, ізоаміловим спиртом, визначається рівнянням

$$K_D = \frac{a_{\text{НА}}^s}{a_{\text{НА}}^w}, \quad (5.6)$$

де $a_{\text{НА}}^w$ та $a_{\text{НА}}^s$ – рівноважні активності кислоти у воді та неводному розчиннику, відповідно. Для позначення характеристик, що відносяться до водного шару, у подальшому будемо використовувати верхній індекс w , для характеристик органічного шару – індекс s . Враховуючи, що для одноосновної кислоти

$$a_{\text{НА}} = a_{\pm}^2, \quad a_{\pm} = c_{\pm} \gamma_{\pm}, \quad c_{\pm} = c_{\text{НА}},$$

де $a_{\pm}$, $c_{\pm}$ та $\gamma_{\pm}$ – відповідно, середньоіонні активність, молярність та коефіцієнт активності, одержуємо

$$K_D = \left(\frac{c_{\text{НА}}^s}{c_{\text{НА}}^w} \cdot \frac{\gamma_{\pm}^s}{\gamma_{\pm}^w} \right)^2, \quad (5.7)$$

де $c_{\text{НА}}^s$ та $c_{\text{НА}}^w$ – концентрації кислоти, що розподіляється, у рівноважних органічній та водній фазах. Приймаючи

$$K'_D = \sqrt{K_D}, \quad (5.8)$$

та логарифмуючи рівняння (5.7), маємо

$$\lg K'_D = \lg \frac{c_{\text{HA}}^s}{c_{\text{HA}}^w \cdot \gamma_{\pm}^w} + \lg \gamma_{\pm}^s. \quad (5.9)$$

Відповідно до теорії сильних електролітів, у розведених розчинах середньоіонний коефіцієнт активності для електроліту 1:1 валентного типу визначається рівнянням

$$\lg \gamma_{\pm}^s = -A\sqrt{I}, \quad (5.10)$$

де A – константа теорії сильних електролітів Дебая, I – іонна сила розчину. Для сильної одноосновної кислоти іонна сила розчину дорівнює її концентрації, тому

$$\lg \gamma_{\pm}^s = -A\sqrt{c_{\text{HA}}^s}. \quad (5.11)$$

Поеднуючи рівняння (5.9) та (5.11), маємо

$$\lg \frac{c_{\text{HA}}^s}{c_{\text{HA}}^w \cdot \gamma_{\pm}^w} = \lg K'_D + A\sqrt{c_{\text{HA}}^s}. \quad (5.12)$$

Якщо для серії розчинів експериментально визначити концентрації електроліту у двох фазах, які знаходяться у рівновазі, та взяти довідкові значення коефіцієнтів активності електроліту у водних розчинах, що відповідають величині c_{HA}^w , то можна розрахувати ліву частину рівняння (5.12). Тоді, побудувавши лінійний графік залежності $\lg(c_{\text{HA}}^s / c_{\text{HA}}^w \cdot \gamma_{\pm}^w)$ від $\sqrt{c_{\text{HA}}^s}$, екстраполяцією прямої на значення $\sqrt{c_{\text{HA}}^s} = 0$ можна знайти $\lg K'_D$ як відрізок, що відсікається на вісі ординат. Коефіцієнти активності електроліту у неводній фазі для кожного значення концентрації c_{HA}^s розраховують, використовуючи рівняння

$$\lg \gamma_{\pm}^s = \lg K'_D - \lg \frac{c_{\text{HA}}^s}{c_{\text{HA}}^w \cdot \gamma_{\pm}^w}. \quad (5.13)$$

Порядок виконання роботи

1. Готують 4-6 водних розчинів HCl різних концентрацій з максимальною концентрацією 0,5 моль/л.

2. За допомогою піпетки відбирають по 25 мл кожного розчину HCl та переносять їх у пробірки з притертими пробками. Потім до цих пробірок додають такий же об'єм ізоамілового спирту.

3. Гетерогенну систему, що утворюється у пробірках, перемішують за допомогою струшування протягом 40-60 хвилин, а потім залишають не менше ніж на 2 години до повного розшарування.

4. З кожного шару кожної пробірки відбирають не менше трьох аліквот по 5 мл. При відборі аліквот одну піпетку використовують для водного шару, іншу – для органічного. Для відбору проб з верхнього шару використовують звичайну процедуру. Відбір аліквот з нижнього шару проводять так: 1) закривають отвір піпетки пальцем та занурюють її носик у нижній шар, при цьому крапля рідини з верхнього шару може потрапити до носика піпетки; 2) для виведення цієї краплі з носика необхідно, не відкриваючи верхнього отвору, нагріти піпетку рукою, при цьому повітря, що знаходиться всередині, розширюється та виштовхує краплю назовні. Аліквоти, що були відібрані з кожного шару, титрують лугом у присутності фенолфталеїну. За результатами титрування для кожної пробірки розраховують концентрації кислоти у водному та органічному шарах.

5. Використовуючи результати титрування та довідкові значення коефіцієнтів активності HCl у водних розчинах, що відповідають експериментальним значенням c_{HA}^w , розраховують величину $\lg(c_{\text{HA}}^s / (c_{\text{HA}}^w \cdot \gamma_{\pm}^w))$ та будують графік її залежності від $\sqrt{c_{\text{HA}}^s}$.

6. Екстраполяцією лінійного графіка залежності $\lg(c_{\text{HA}}^s / (c_{\text{HA}}^w \cdot \gamma_{\pm}^w))$ від $\sqrt{c_{\text{HA}}^s}$ на нульове значення $\sqrt{c_{\text{HA}}^s}$ знаходять $\lg K'_D$. Використовуючи рівняння (5.13), розраховують середньоіонні коефіцієнти активності HCl в ізоаміловому спирті для кожного значення концентрації c_{HA}^s .

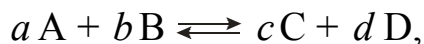
ТЕМА 6. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

При вивченні хімічних реакцій було відмічено, що у разі, коли при перебігу процесу жоден з його продуктів не видаляється зі сфери реакції, то з часом система переходить у стан, в якому присутні як вихідні речовини, так і продукти реакції, а їх концентрації не змінюються у часі. Про систему, яка знаходиться у такому стані, кажуть, що вона знаходиться у рівновазі, а концентрації реагентів та продуктів реакції, що відповідають цьому стану, називають рівноважними. На підставі великого експериментального матеріалу можна стверджувати, що реакції, які перебігають до кінця, складають, скоріше, виключення з усього різноманіття хімічних реакцій; такі реакції називають одnobічними або необоротними. Реакції, при перебігу яких система переходить до рівноважного стану, називають оборотними. Важливо відзначити, що стан рівноваги може бути досягнутий з двох боків – проведенням як прямої, так і зворотної реакції. У стані рівноваги постійно перебігає хімічна взаємодія, однак, при цьому швидкості прямого і зворотного процесів однакові, тому видимих змін у системі не спостерігається. Хімічна рівновага динамічна: зі зміною зовнішніх умов вона порушується, тобто якийсь час переважно буде відбуватися прямий або зворотний процес, поки не буде досягнутий стан рівноваги, що відповідає новим умовам; якщо інтенсивність зовнішніх факторів, які впливають на сферу реакції, приймає вихідне значення, то і система повертається до вихідного стану.

Важливим для кількісного опису стану рівноваги є закон дії мас*. Сучасне формулювання цього закону має такий вигляд: *відношення добутку рівноважних активностей (або летючостей для газів) продуктів реакції, взятих у ступенях, які дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до такого ж добутку для вихідних речовин є для даної температури постійною величиною. Цю величину називають термодинамічною константою хімічної*

* Закон дії мас був сформульований і теоретично обґрунтований норвезькими вченими К. Гульдбергом і П. Вааге у 1867 р. Слід зазначити, що ще у 1865 р. до фактичного формулювання цього закону дійшов професор Харківського університету М. М. Бекетов.

рівноваги. Математичним виразом закону дії мас для деякої реакції, яку запишемо у загальному вигляді



є рівняння

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (6.1)$$

де a – рівноважні активності реагентів та продуктів реакції. У тих випадках, коли замість активності компонентів можна використовувати концентрацію, застосовують константу хімічної рівноваги, що виражена через рівноважні концентрації. Оскільки є декілька способів виразу складу хімічних систем, то існують і різні види таких констант, наприклад,

$$K_c = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}, \quad (6.2)$$

де c – рівноважні молярні концентрації, K_c – константа хімічної рівноваги у молярній шкалі;

$$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}, \quad (6.3)$$

де x – рівноважні мольні частки компонентів, K_x – константа рівноваги у шкалі мольних часток;

$$K_p = \frac{\tilde{p}_C^c \cdot \tilde{p}_D^d}{\tilde{p}_A^a \cdot \tilde{p}_B^b}, \quad (6.4)$$

$\tilde{p}$ – рівноважний відносний парціальний тиск газоподібного компонента, який дорівнює відношенню його рівноважного парціального тиску до тиску, який обрано як стандартний, тобто

$$\tilde{p} = p / p^0,$$

де $p^0 = 1.01325 \cdot 10^5$ Па; K_p – константа рівноваги, що виражена через відносні парціальні тиски газоподібних компонентів.

Використання у термодинаміці відносних тисків пов'язано з тим, що система СІ виключає застосування атмосфери як одиниці при проведенні будь-яких розрахунків, що створює проблему при використанні старих довідкових даних, які були одержані при використанні атмосфери. Числові значення відносного тиску та тиску, що виражений через атмосфери, співпадають. Відносний тиск іноді називають безрозмірним тиском. Стандартному тиску $p^0 = 1.01325 \cdot 10^5$ Па відповідає значення $\tilde{p} = 1$.

Для газових сумішей, поведінка яких підкоряється рівнянню Менделєєва–Клапейрона, константи рівноваги K_c , K_x та K_p взаємопов'язані співвідношенням

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_x \cdot \tilde{P}^{(c+d)-(a+b)}, \quad (6.5)$$

де $\tilde{P}$ – загальний тиск у системі. Якщо сума стехіометричних коефіцієнтів реагентів та продуктів реакції однакова, тобто якщо $c + d = a + b$, то $K_p = K_c = K_x$.

Очевидно, що величина термодинамічної константи рівноваги є мірою здатності речовин вступати в хімічну реакцію. Цю здатність називають хімічною спорідненістю. У хімічній практиці широко застосовують поняття стандартної хімічної спорідненості ΔG^0 , яка являє собою зміну енергії Гіббса реакції, коли вихідні активності (тиски або концентрації) усіх речовин, що приймають участь у реакції, дорівнюють одиниці

$$\Delta G_{p,T}^0 = -RT \ln K. \quad (6.6)$$

Стандартна хімічна спорідненість є мірою віддаленості системи з одиничними активностями (тисками, концентраціями) всіх учасників реакції від стану рівноваги. Рівняння (6.6) пов'язує зміну стандартної енергії Гіббса реакції з константою рівноваги. Необхідно підкреслити, що величина ΔG^0 характеризує властивості системи, в якій реагенти та продукти реакції знаходяться у стандартному стані. Якщо для деякої реакції $\Delta G_{p,T}^0 < 0$, то вона за цих умов буде перебігати самочинно зліва направо з утворенням продуктів, якщо ж $\Delta G_{p,T}^0 > 0$ – з права наліво з утворенням реагентів. Якщо компоненти системи

знаходяться не у стандартному, а у заданому нерівноважному стані, то для визначення напрямку перебігу процесу використовується рівняння ізотерми хімічної реакції, яке для газофазної реакції має вигляд

$$\Delta G = RT \ln \frac{\tilde{p}'_C \cdot \tilde{p}'_D}{\tilde{p}'_A \cdot \tilde{p}'_B} - RT \ln K_p, \quad (6.7)$$

де $\tilde{p}'$ – вихідні нерівноважні відносні парціальні тиски компонентів.

Величина константи хімічної рівноваги залежить від температури. Ця залежність передається рівнянням ізобари хімічної реакції

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^o}{RT^2}, \quad (6.8)$$

де ΔH^o – тепловий ефект реакції. Згідно з рівнянням ізобари, для ендотермічних реакцій, тобто при $\Delta H^o > 0$, підвищення температури призводить до росту константи рівноваги; для екзотермічних реакцій, що йдуть з виділенням теплоти, $\Delta H^o < 0$, а підвищення температури веде до зменшення константи рівноваги, тобто до зменшення ступеня перетворення речовин при реакції. Це рівняння також дозволяє розраховувати константи рівноваги при різних температурах, якщо відома константа при одній температурі та температурна залежність теплового ефекту реакції. У найпростішому випадку, коли величина ΔH^o залишається сталою у деякому температурному інтервалі, інтегрування рівняння ізобари реакції дає

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (6.9)$$

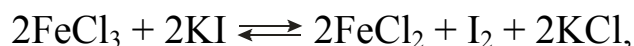
За допомогою рівняння (6.9) також, якщо відомі константи рівноваги при двох температурах, можна розрахувати тепловий ефект реакції.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №8.

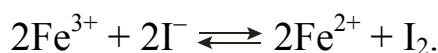
Вивчення хімічної рівноваги реакції взаємодії іонів Fe^{3+} та I^-

Мета роботи: визначити константу рівноваги при двох температурах та тепловий ефект для реакції взаємодії іонів Fe^{3+} та I^- .

У роботі проводять дослідження окисно-відновної реакції



яка перебігає у розчині та є оборотною. Скорочене іонне рівняння цієї реакції має вигляд



Тому константу рівноваги розраховують за рівнянням

$$K = \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot c_{\text{I}_2}}{c_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot c_{\text{I}^-}^2}.$$

У ході реакції відбувається виділення йоду, концентрація якого легко встановлюється титруванням. За перебігом реакції спостерігають, періодично відбираючи аліквоти та визначаючи кількість розчину тіосульфату натрію, що йде на їх титрування. Незмінність об'єму титранту у часі свідчить про досягнення стану рівноваги у системі.

Порядок виконання роботи

1. Для проведення роботи готують чотири сухі колби з притертими пробками та нумерують їх. У колби наливають певні кількості розчинів FeCl_3 та KI з концентрацією 0,03 моль/л. Об'єми розчинів для кожної колби беруть відповідно до даних таблиці (або інші за вказівкою викладача).

Номер колби	1	2	3	4
Температура, °C	25	25	40	40
Об'єм розчину FeCl_3 , мл	50	45	50	55
Об'єм розчину KI , мл	50	55	50	45

2. Колби з номерами 1 та 2 поміщують до термостату з температурою 25 °С, а з номерами 3 та 4 – до термостату з температурою 40 °С. Через 25 хвилин термостатування, не виймаючи колб з термостату, піпеткою відбирають з кожної з них аліквоти по 15 мл розчину і зливають в окремі колби для титрування. Аліквоти титрують розчином тіосульфату натрію, причому спочатку його приливають до блідо-жовтого забарвлення розчину, потім додають декілька крапель свіжого розчину крохмалю і знову титрують розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до зникнення синього кольору розчину. Йод та тіосульфат натрію реагують згідно з рівнянням реакції



Перед відбором проб кожен раз необхідно споліскувати піпетку досліджуванним розчином, відбір аліквот з колб, які знаходяться при 25 °С, проводять через кожні 30 хвилин, а з колб при 40 °С – через 15 хвилин. Однаковий об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ витраченого на титрування двох послідовно взятих з кожної колби аліквот, вказує на досягнення в цій колбі стану рівноваги.

3. Виходячи з об'єму розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що іде на титрування аліквоти об'ємом V у стані рівноваги, розраховують рівноважні концентрації іонів та молекул, необхідних для розрахунку константи рівноваги,

$$c_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V},$$

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = 2c_{\text{I}_2},$$

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{FeCl}_3} - c_{\text{Fe}^{2+}} \text{ або } c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{FeCl}_3} - 2c_{\text{I}_2},$$

$$c_{\text{I}^-} = c_{\text{KI}} - 2c_{\text{I}_2},$$

де c_{FeCl_3} та c_{KI} – концентрації реагентів у реакційній колбі перед початком досліду, їх розраховують за формулами

$$c_{\text{FeCl}_3} = c_{\text{FeCl}_3}^o \frac{a}{a+b}, \quad c_{\text{KI}} = c_{\text{KI}}^o \frac{b}{a+b},$$

де a та b – об'єми вихідних розчинів FeCl_3 та KI , що використовуються для приготування розчину у реакційній колбі; $c_{\text{FeCl}_3}^o$, c_{KI}^o – концентрації вихідних розчинів.

4. Розрахунок константи рівноваги реакції проводять для реакції у кожній колбі та усереднюють значення K , що відповідають однаковим температурам. Потім для кожної температури розраховують зміну енергії Гіббса

$$\Delta G_{p,T}^o = -RT \ln K.$$

Далі, припускаючи, що зміна ентальпії при перебігу реакції в інтервалі температур 25-40 °C є сталою величиною, розраховують її середнє значення, використовуючи рівняння ізобари

$$\Delta H^o = R \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1}.$$

Зміну ентропії під час перебігу реакції для кожної температури розраховують за рівнянням

$$\Delta S_T^o = (\Delta H^o - \Delta G_T^o) / T.$$

ТЕМА 7. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ У ХІМІЇ РОЗЧИНІВ

Кількісні розрахунки при оптичних дослідженнях засновані на використанні закону Бугера–Ламберта–Бера, який встановлює зв'язок між часткою випромінювання, що поглинається при проходженні через розчин, концентрацією частинок, що поглинають, та товщиною поглинаючого шару. Математичним виразом цього закону є рівняння

$$A = \varepsilon c l, \quad (7.1)$$

де A – поглинання, $A = \lg(I_0 / I)$, I_0 – вихідна інтенсивність випромінювання, I – інтенсивність випромінювання, що пройшло через розчин; ε – молярний коефіцієнт поглинання; c – молярна концентрація речовини, що поглинає; l – товщина поглинаючого шару. Величина ε залежить від типу сполуки, що поглинає, розчиннику та довжини хвилі, на якій вимірюється поглинання. Закон Бугера–Ламберта–Бера справедливий для розведених розчинів, у яких взаємодії між частинками, що поглинають випромінювання, відсутні. Також для його виконання необхідною є монохроматичність випромінювання. Якщо в розчині знаходиться дві або більше речовин, що поглинають, і поглинання кожної з них підкоряється закону Бугера–Ламберта–Бера, то поглинання розчину є адитивною величиною:

$$A = \sum A_i = \sum \varepsilon_i c_i l. \quad (7.2)$$

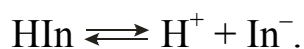
На практиці для зменшення похибки вимірювання використовують розчини, поглинання яких знаходиться в інтервалі від 0,2 до 0,8. Для створення оптимального значення поглинання, змінюють концентрацію поглинаючої речовини або товщину поглинаючого шару, тобто розмір кювети.

Спектр поглинання є дуже чутливою характеристикою стану речовини. Це дозволяє спостерігати за перебіганням процесів, що відбуваються у розчині. Наприклад, для великої кількості слабких органічних кислот та основ характерним є те, що їх молекули, а також продукти їх дисоціації вибірково поглинають випромінювання у видимій області спектра. Це дає змогу визначати константи їх

кисотно-основної дисоціації, спостерігаючи за зміною поглинання розчинів при зміні величини рН.

Індикаторами називають речовини, забарвлення яких у розчині змінюється залежно від рН середовища. Індикатори є слабкими органічними кислотами або основами, у яких дисоційована та недисоційована форми мають різний колір. Якщо забарвленими є обидві форми індикатора, то індикатор називають двоколірним, якщо тільки одна – одноколірним. Колір розчину двокольорового індикатора визначається співвідношенням концентрацій двох його форм.

У розчині молекула кислого індикатора дисоціює за схемою



Застосування закону дії мас до цієї рівноваги дає (без урахування коефіцієнтів активності)

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad (7.3)$$

або

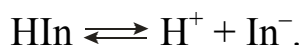
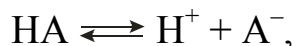
$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \quad (7.4)$$

де K – константа дисоціації індикатора. Очевидно, що співвідношення концентрацій двох форм індикатора, а, відповідно, і забарвлення всього розчину залежить від значення рН середовища. Людське око розрізняє зміну кольору, коли концентрація однієї з форм перевищує концентрацію іншої приблизно у десять разів, тому зміну забарвлення розчину індикатора при зміні рН можна візуально помітити при значенні співвідношення $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ від 10 до 0,1. Інтервал значень рН розчину, у якому спостерігається зміна кольору розчину індикатора, називають *інтервалом переходу*. Очевидно, що це відповідає інтервалу величини рН

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1. \quad (7.5)$$

Якщо індикатор знаходиться у розчині, значення рН якого знаходиться поза цим інтервалом, то розчин має колір однієї з форм.

Визначення константи дисоціації слабкої кислоти індикаторним методом засновано на дослідженні рівноваги її дисоціації за допомогою кислотно-основного індикатора. Якщо у розчині одночасно знаходиться слабка кислота HA , яка не поглинає світло у видимій області, та двокольоровий індикатор HIn , у системі встановлюються рівноваги їх дисоціації:



Для цих двох рівноважних процесів можна записати закон дії мас:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (7.6)$$

та

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (7.7)$$

Дістаючи з рівняння (7.7) вираз для $[\text{H}^+]$ та підставляючи його у рівняння (7.6), після логарифмування маємо

$$\text{p}K_{\text{HA}} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} + \lg \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (7.8)$$

Таким чином, для визначення величини $\text{p}K_{\text{HA}}$ необхідно знати константу дисоціації індикатора, а також співвідношення молекулярних та іонних форм кислоти ($[\text{A}^-]/[\text{HA}]$) та індикатора ($[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$) при їх одночасному знаходженні у розчині. Для проведення роботи необхідно підібрати такий індикатор, щоб величина $\text{p}K$ досліджуваної кислоти знаходилась у межах інтервалу переходу індикатора, тобто

$$\text{p}K_{\text{HIn}} - 1 \leq \text{p}K_{\text{HA}} \leq \text{p}K_{\text{HIn}} + 1. \quad (7.9)$$

Якщо виконується ця умова, то при одночасному знаходженні у розчині кислоти та індикатора молекули останнього будуть частково

дисоціювати і загальне поглинання розчину буде визначатися поглинанням молекулярної та іонної форм індикатора

$$A = A_{\text{HIn}} + A_{\text{In}^-} = \varepsilon_{\text{HIn}} \cdot [\text{HIn}] \cdot l + \varepsilon_{\text{In}^-} \cdot [\text{In}^-] \cdot l. \quad (7.10)$$

Для розрахунку відношення $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ необхідно знати коефіцієнти поглинання молекулярної та іонної форм індикатора. Для їх експериментального визначення необхідні такі розчини, що містять індикатор тільки в одній із форм. Цим вимогам відповідають розчини, які крім індикатора у певній кількості містять сильну кислоту (кислотна форма) або луг (основна форма). Для поглинання цих розчинів можна записати

$$A_{\text{HIn}} = \varepsilon_{\text{HIn}} C_{\text{HIn}} l, \quad (7.11)$$

$$A_{\text{In}^-} = \varepsilon_{\text{In}^-} C_{\text{In}^-} l. \quad (7.12)$$

Якщо проводити вимірювання поглинання розчинів, що містять однакову вихідну концентрацію індикатора C_0 , то для величин $[\text{In}^-]$ та $[\text{HIn}]$ у рівнянні (7.10) справедливо

$$C_0 = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]. \quad (7.13)$$

З рівнянь (7.11) та (7.12) випливає, що

$$\varepsilon_{\text{HIn}} = A_{\text{HIn}} / (C_0 l), \quad (7.14)$$

$$\varepsilon_{\text{In}^-} = A_{\text{In}^-} / (C_0 l). \quad (7.15)$$

Підставляючи вирази (7.14) та (7.15) до рівняння (7.10) і вводячи величини $x = [\text{HIn}]/C_0$ (частка індикатора, що знаходиться у кислотній формі) та $y = [\text{In}^-]/C_0$ (частка індикатора, що знаходиться у основній формі), для поглинання розчину, що містить слабку кислоту та індикатор, маємо

$$A = x A_{\text{HIn}} + y A_{\text{In}^-}. \quad (7.16)$$

Якщо провести вимірювання поглинання на двох довжинах хвиль (λ_1 та λ_2), то сумісне розв'язання рівнянь

$$A_{\lambda_1} = xA_{\text{HIn}, \lambda_1} + yA_{\text{In}^-, \lambda_1} \quad (7.17)$$

та

$$A_{\lambda_2} = xA_{\text{HIn}, \lambda_2} + yA_{\text{In}^-, \lambda_2} \quad (7.18)$$

дає можливість розрахувати величини x та y , відношення яких дорівнює

$$y/x = [\text{In}^-]/[\text{HIn}]. \quad (7.19)$$

Для визначення x та y також можна використати лише одне з рівнянь (7.17) або (7.18) та співвідношення $x + y = 1$.

Для того, щоб можна було легко визначити відношення $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$, яке входить до рівняння (7.8), у експерименті використовують буферний розчин, який містить кислоту HA та її сіль, що добре дисоціює. У такому розчині рівноважна концентрація молекулярної форми кислоти $[\text{HA}]$ практично дорівнює її вихідній концентрації, а рівноважна концентрація аніонів $[\text{A}^-]$ – концентрації солі.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №9.

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОЇ КИСЛОТИ ІНДИКАТОРНИМ МЕТОДОМ

Мета роботи: визначити константу дисоціації слабкої кислоти індикаторним методом.

Порядок виконання роботи

1) Кислоту та індикатор, що використовуються у роботі, визначає викладач. З вихідного розчину слабкої кислоти відбирають аліквоту об'ємом 10 мл та титруванням лугом у присутності індикатора фенолфталеїна визначають її концентрацію. Потім з вихідного розчину готують буферні розчини, у яких кислота частково нейтралізована лугом (ступінь нейтралізації кислоти вказує викладач).

2) У мірну колбу об'ємом 50 мл додають певний об'єм розчину індикатора і доводять до мітки розчином соляної кислоти.

Заповнюють цим розчином кювету та розміщують її у приладі для вимірювання поглинання, яке визначають на різних довжинах хвиль.

3) У тій же мірній колбі готують розчин, беручи таку ж саму кількість розчину індикатора та доводячи до мітки розчином гідроксиду натрію. Вимірюють поглинання цього розчину на тих же довжинах хвиль, що й розчину з кислотною формою індикатора.

4) Для точного визначення величини pK кислоти необхідно взяти такий об'єм вихідного розчину індикатора, щоб поглинання розчинів, що містять тільки кислотну або тільки основну форми, хоча би для однієї довжини хвилі знаходилося у межах $0,2 \div 0,8$. Якщо величина поглинання відрізняється від зазначеної, необхідно зменшити або збільшити об'єм вихідного розчину індикатора, що використовується для приготування розчинів.

5) У тій же мірній колбі об'ємом 50 мл готують розчин, що містить обрану кількість індикатора та буферний розчин, який додають до мітки. Поглинання цього розчину визначають на тих же довжинах хвиль, що й для розчинів, які містять тільки молекулярну або іонну форми індикатора.

6) Для кожного буферного розчину розраховують значення pK_{HA} за рівнянням (7.8), попередньо визначивши величини x та y . Для їх розрахунку за рівняннями (7.17) та (7.18) вибирають такі довжини хвилі, де поглинання кислої та лужної форм індикатора максимально розрізняються між собою, а поглинання розчину індикатора у буферному розчині знаходиться між значеннями A_{HIn} та A_{In^-} .

7) Для кожного буферного розчину визначають іонну силу та розраховують середньоіонні коефіцієнти активності іонів за рівнянням Девіс, яке для електроліту 1-1 валентного типу має вигляд

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0,1I,$$

де A – константа теорії сильних електролітів Дебая та Хюккеля, I – іонна сила розчину. Потім, використовуючи рівняння

$$pK_{HA, T} = pK_{HA} - 2\lg \gamma_{\pm},$$

розраховують термодинамічну константу дисоціації слабкої кислоти для кожного буферного розчину та середнє значення цієї величини, яке порівнюють з довідковою величиною.

ТЕМА 8. КРІОСКОПІЯ

Для розчинів характерним є зниження температури замерзання порівняно з чистим розчинником. Це явище називають кріоскопічним ефектом. Кріоскопічний ефект полягає у тому, що при охолодженні розчину кристалізація розчинника з нього починається при деякій температурі T , яка нижче ніж температура замерзання чистого розчинника T_o . Таким чином, спостерігається зниження температури кристалізації розчинника на величину ΔT , яка визначається рівнянням

$$\Delta T = T_o - T > 0. \quad (8.1)$$

Кріоскопічний ефект належить до групи так званих колігативних властивостей розчинів. До них також відносяться: зниження тиску пари розчинника над розчином у порівнянні з розчинником (описується законом Рауля), підвищення температури кипіння розчину порівняно з чистим розчинником (ебуліоскопічний ефект) та осмос. Для речовин, що утворюють ідеальні розчини, та при невисоких концентраціях розчиненої речовини ці властивості залежать тільки від властивостей розчинника і частинкової концентрації розчинених речовин (числа часток розчинених речовин, що знаходяться в одиниці об'єму розчину).

Кріоскопія – метод дослідження розчинів, заснований на визначенні температури їх замерзання. Кріоскопічним методом можна визначити молярну масу розчиненої речовини та ступінь її дисоціації, коефіцієнти активності електролітів та неелектролітів.

При кріоскопічному дослідженні розчинів кількісні розрахунки засновані на наступному. Оскільки при кристалізації розчинника із розчину у рівновазі знаходяться твердий розчинник та рідкий розчинник у розчині при температурі T , то, вважаючи, що твердий розчинник знаходиться у стандартному стані, та виходячи з умов фазової рівноваги, можна записати

$$\mu_{1,solid}^o(T) = \mu_{1,liq}(T), \quad (8.2)$$

$$\mu_{1,liq}(T) = \mu_{1,liq}^o(T) + RT \ln a_1, \quad (8.3)$$

де $\mu_{1,solid}^o(T)$, $\mu_{1,liq}^o(T)$ – відповідно, стандартні хімічні потенціали розчинника у твердому та рідкому станах при температурі T , $\mu_{1,liq}(T)$ – хімічний потенціал розчинника у розчині, a_1 – активність розчинника у розчині. Звідки витікає, що

$$RT \ln a_1 = \mu_{1,solid}^o(T) - \mu_{1,liq}^o(T),$$

$$RT \ln a_1 = -\Delta\mu_{1,fus}^o(T), \quad (8.4)$$

де $\Delta\mu_{1,fus}^o(T)$ – зміна стандартного хімічного потенціалу розчинника при плавленні при температурі T . Оскільки у двокомпонентному розчині

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2, \quad (8.5)$$

то

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} = -S; \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2}. \quad (8.6)$$

З правила про незалежність другої похідної від порядку диференціювання витікає, що

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{p,n_2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_1}\right)_{T,n_2} = -\bar{S}_1, \quad (8.7)$$

де $\bar{S}_1$ – парціально-молярна ентропія розчинника. При невеликих концентраціях розчиненої речовини можна вважати, що $\bar{S}_1$ дорівнює молярній ентропії чистого розчинника S_1^o , тому

$$\left(\frac{\partial \Delta\mu_{1,fus}^o}{\partial T}\right)_{p,n_2} = -\Delta S_{1,fus}^o, \quad (8.8)$$

де $\Delta S_{1,fus}^o$ – зміна ентропії при плавленні розчинника. Оскільки кріоскопічний ефект спостерігається при сталості тиску та складу

розчину, то від частинної похідної у рівнянні (8.8) можна перейти до звичайної. Тоді маємо

$$d(RT \ln a_1) = \Delta S_{1,fus}^o(T) dT, \quad (8.9)$$

$$\frac{d(\ln a_1)}{dT} = \frac{\Delta H_{1,fus}^o(T)}{RT^2}. \quad (8.10)$$

де $\Delta H_{1,fus}^o(T)$ – теплота плавлення розчинника. Оскільки, згідно з рівнянням Гіббса–Дюгема

$$d(\ln a_1) = -\frac{v_2}{v_1} d(\ln a_2), \quad (8.11)$$

де v_1 та v_2 – кількості розчинника та розчиненої речовини, що знаходяться у розчині, то

$$\frac{d(\ln a_2)}{dT} = -\frac{v_1}{v_2} \frac{\Delta H_{1,fus}^o(T)}{RT^2}. \quad (8.12)$$

Рівняння (8.10) та (8.12) є основним теоретичним підґрунтям кріоскопічного методу дослідження розчинів.

Для використання у практичній роботі рівняння (8.12) його перетворюють наступним чином. Можна вважати, що $\Delta H_{1,fus}^o$ не залежить від температури; якщо замість v_2 підставити молярність розчиненої речовини, то $v_1 = 1000/M_1$, де M_1 – молярна маса розчинника, якщо значення ΔT незначне, то можна прийняти, що $T \approx T_o$, звідси витікає

$$\frac{d(\ln a_2)}{dT} = -\frac{1}{m_2} \frac{1000 \Delta H_{1,fus}^o}{M_1 R T_o^2}. \quad (8.13)$$

Групуючи величини, що залежать тільки від властивостей розчинника, введемо кріоскопічну константу розчинника, яка визначається рівнянням

$$K_k = \frac{M_1 R T_o^2}{1000 \Delta H_{1, fus}^o}. \quad (8.14)$$

Для води величина K_k дорівнює 1.857 К·кг/моль.

Об'єднуючи рівняння (8.13) та (8.14), маємо

$$d(\ln a_2) = -\frac{1}{K_k m_2} dT. \quad (8.15)$$

Оскільки $\Delta T = T_o - T$, то

$$dT = -d(\Delta T), \quad (8.16)$$

$$d(\ln a_2) = \frac{1}{K_k m_2} d(\Delta T). \quad (8.17)$$

При дослідженні розбавлених розчинів замість активності можна використовувати молярність, тоді

$$d(\ln m_2) = \frac{1}{m_2} d(m_2) \quad (8.18)$$

та

$$d(\Delta T) = K_k dm_2. \quad (8.19)$$

Проводячи інтегрування рівняння (8.19), використовують те, що при $m_2 = 0$ величина ΔT теж дорівнює нулю, тому

$$\Delta T = K_k m_2. \quad (8.20)$$

Рівняння (8.20) є основним при застосуванні кріоскопічного метода до вивчення ідеальних та розбавлених розчинів.

Якщо кріоскопічний метод використовується для визначення молярної маси речовини, що знаходиться у розчині, то у розрахунках застосовується рівняння (8.21), яке витікає з рівняння (8.20),

$$M_2 = \frac{K_k \cdot g_2}{1000 \cdot \Delta T \cdot g_1}, \quad (8.21)$$

де M_2 – молярна маса речовини, що досліджується, г/моль; g_1 та g_2 – маси компонентів розчину, г.

При дослідженні розчинів із помітною концентрацією коефіцієнти активності відрізняються від одиниці, тому необхідно їх враховувати. Для зручності інтегрування рівняння (8.17) вводять допоміжну величину j , яка являє собою відносне, порівняно з ідеальним розчином, зниження температури замерзання

$$j = \frac{\Delta T_{id} - \Delta T}{\Delta T_{id}} = 1 - \frac{\Delta T}{K_k m_2}. \quad (8.22)$$

ΔT_{id} являє собою таке зниження температури, яким характеризувався би розчин тієї ж концентрації, якщо б він був ідеальним або нескінченно розбавленим. Похідна від функції j дорівнює

$$-dj = \frac{d(\Delta T)}{K_k m_2} - \frac{\Delta T dm_2}{K_k m_2^2}. \quad (8.23)$$

Поєднуючи рівняння (8.23) та (8.17) маємо

$$-dj = d(\ln a_2) - \frac{\Delta T dm_2}{K_k m_2^2},$$

$$-dj = d(\ln a_2) - (1 - j)d(\ln m_2),$$

$$-dj = d(\ln a_2 - \ln m_2) + jd(\ln m_2),$$

$$-d(\ln \gamma_2) = jd(\ln m_2) + dj,$$

де $\gamma_2 = a_2 / m_2$ – коефіцієнт активності розчиненої речовини. Проводячи інтегрування останнього рівняння та вважаючи, що при $m_2 = 0$ величина $\ln \gamma_2$ дорівнює нулю, маємо

$$-\ln \gamma_2 = \int_0^{m_2} \frac{j}{m_2} dm_2 + j. \quad (8.24)$$

Рівняння (8.24) використовують для визначення коефіцієнтів активності неелектроліту при температурі замерзання розчину. Межа його застосовності – концентрації розчиненої речовини до 3 моль/кг.

Для одержання рівняння, яке можна використовувати для визначення коефіцієнтів активності електролітів, рівняння (8.17) перетворимо так

$$\frac{1}{\nu} d(\ln a_2) = \frac{1}{\nu K_k m_2} d(\Delta T),$$

де ν – кількість іонів (у моль), що утворюється при дисоціації 1 моль електроліту. Враховуючи, що середня іонна активність електроліту у розчині $a_{\pm}$ пов'язана із загальною активністю співвідношенням

$$a_{\pm} = a_2^{1/\nu},$$

та вводячи допоміжну функцію j' , яка визначається рівнянням

$$j' = 1 - \frac{\Delta T}{\nu K_k m_2} \quad (8.25)$$

та має такий же фізичний зміст, що й функція j у рівнянні (8.22), маємо

$$-d(\ln \gamma_{\pm}) = j' d(\ln m_2) + dj',$$

де $\gamma_{\pm}$ – середній іонний коефіцієнт активності. Інтегрування цього рівняння проводимо аналогічно, як і при одержанні рівняння (8.24), і у підсумку маємо

$$-\ln \gamma_{\pm} = \int_0^{m_2} \frac{j'}{m_2} dm_2 + j'. \quad (8.26)$$

Рівняння (8.26) використовують для розрахунку коефіцієнтів активності електролітів у розчинах з концентрацією до 1 моль/кг.

Вимірювання температури замерзання розчинів

При проведенні кріоскопічних досліджень вимірювання температури замерзання необхідно робити з високою точністю, оскільки зміни температури замерзання при зміні концентрації розчину незначні. Для цього використовують термометр Бекмана, який дозволяє вимірювати зміну температури в інтервалі 5° з точністю до $0,005^\circ$. Якщо за рівнем ртуті у термометрі спостерігати за

допомогою лупи, то можна проводити вимірювання температури з точністю 0,002-0,003°.

Термометр Бекмана відрізняється від звичайних термометрів тим, що має додатковий резервуар із ртуттю, який з'єднується з верхньою частиною основного. Наявність цього резервуару дозволяє збільшувати або зменшувати кількість ртуті в нижньому (основному) резервуарі, що дає можливість вимірювати різницю температур у інтервалі від -30 до +100 °С. Загальний вигляд термометра Бекмана наведено на рис. 8.1.

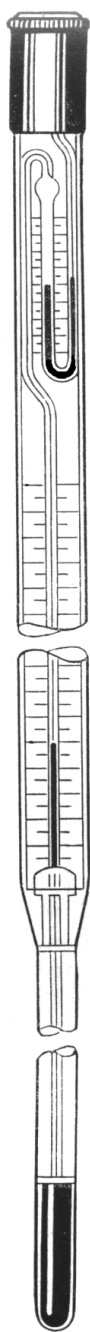


Рис. 8.1. Термометр Бекмана

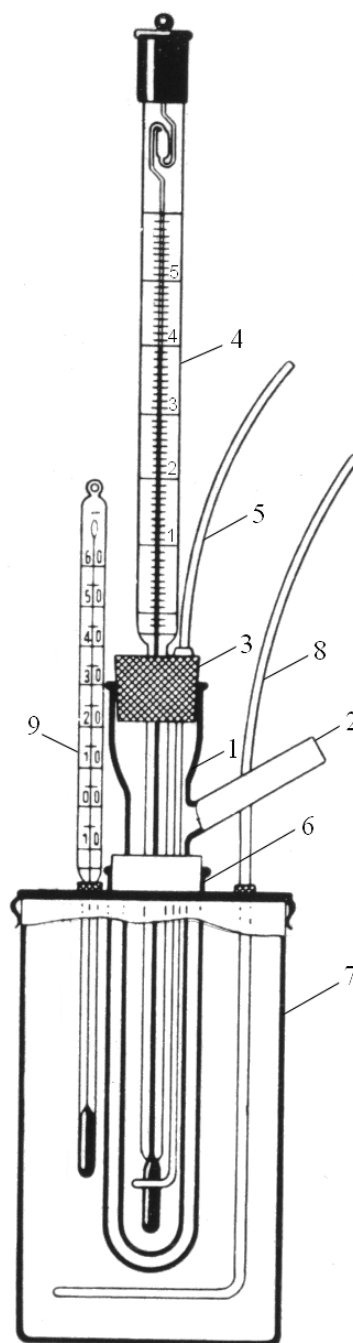


Рис. 8.2. Кріоскоп

Кріоскопічний експеримент проводять у спеціальному приладі – кріоскопі, конструкцію якого було запропоновано Е.О. Бекманом (рис. 8.2). Досліджуваний розчин наливають у пробірку 1, що має бічний патрубок 2, який використовується для введення речовини до пробірки 1 під час експерименту. Пробірка 1 закривається корковою пробкою 3 з двома отворами, до одного з них вставляють термометр Бекмана 4, до другого – металеву мішалку 5. Пробірку 1 занурюють до більш широкої пробірки 6, так, щоб їх стінки не торкалися, та між ними був повітряний прошарок. Систему з двох пробірок розміщують у великій склянці 7, яку заповнюють охолоджувальною сумішшю (лід або сніг, вода та хлорид натрію). Також до цієї склянки занурюють мішалку 8 та звичайний термометр 9. У деяких конструкціях кріоскопів замість пробірки 1 з патрубком використовується звичайна пробірка, у цьому випадку введення досліджуваної речовини до пробірки 1 проводять, підіймаючи пробку 3 разом з термометром Бекмана та мішалкою на деяку висоту.

Для знаходження величини ΔT спочатку необхідно визначити температуру замерзання розчинника (T_o), яка є самою високою температурою досліду. Для цього термометр попередньо настроюють, регулюючи кількість ртуті в основному резервуарі таким чином, щоб при температурі T_o ртутний стовпчик знаходився у верхній частині шкали між значеннями 4 та 5°. В окремій судині готують суміш води з льодом, якщо працюють з водними розчинами, або охолоджену до 5-5,5 °C воду при роботі з бензольними розчинами (температуру контролюють звичайним термометром з точністю до 0,1 °C), і занурюють у цю судину термометр Бекмана. Через декілька хвилин спостерігають за положенням меніска ртутного стовпчика у термометрі Бекмана. Якщо при температурі замерзання розчинника меніск ртуті знаходиться нижче четвертого градуса шкали, то з верхнього резервуара до основного необхідно перелити певну кількість ртуті. Переливання ртуті роблять, вийнявши термометр Бекмана із судини і підігріваючи рукою нижній резервуар, доки ртуть не підніметься до додаткового резервуара і не з'явиться у ньому у вигляді маленької краплі. Після цього перевертають термометр так, щоб ртуть основного та додаткового резервуарів об'єдналася. Потім обережно повертають термометр до такого положення, коли основний резервуар буде дещо вище додаткового, і охолоджують його. При

цьому ртуть буде переходити з верхнього резервуара до основного. Потім виймають термометр беруть його правою рукою за середню частину і різко та не сильно ударяють його верхньою частиною по великому пальцю лівої руки, обриваючи стовпчик ртуті на межі з'єднання двох резервуарів, при цьому надлишок ртуті переходить у нижню частину додаткового резервуара. Після охолодження термометра до температури замерзання розчинника рівень ртуті буде знаходитись у верхній частині шкали. Якщо ж при температурі замерзання розчинника рівень ртуті буде знаходитись вище шкали термометра, то необхідно перелити деяку кількість ртуті з основного резервуара до додаткового. Для цього також виймають термометр із посудини, підігрівають його нижній резервуар рукою до утворення краплі, а потім різким ударом роз'єднують ртуть на межі двох резервуарів. Ці операції іноді доводиться повторювати декілька разів.

Більш точної настройки термометра можна досягти таким способом. Підігрівають рукою нижній резервуар, об'єднують ртуть основного та додаткового резервуарів і обережно занурюють термометр на декілька хвилин у стакан з водою, температура якої на 1,5-2 °C вище температури кристалізації розчинника. Потім виймають термометр із стакану і ударом роз'єднують ртуть на межі двох резервуарів. Після охолодження термометра до температури замерзання розчинника рівень ртуті буде знаходитись у верхній частині шкали, оскільки довжина капіляра термометра від точки розриву ртуті до позначки 5 ° складає 1,5-2,5 °C.

Встановлений на необхідну температуру термометр Бекмана потрібно брати рукою посередині та неможна перевертати або класти горизонтально. Його необхідно закріпити у вертикальному положенні.

Для визначення температури замерзання чистого розчинника до внутрішньої пробірки кріоскопа наливають відому кількість розчинника. Ця кількість повинна бути такою, щоб нижній резервуар термометра Бекмана при встановленні на деякій відстані від дна пробірки був покритий шаром розчинника. Опускають внутрішню пробірку у зовнішню, і занурюють її у судину з охолоджувальною сумішшю. Мішалку та термометр Бекмана, в якому попередньо встановлений рівень ртуті, занурюють у внутрішню пробірку. Охолоджувальну суміш готують з товченого льоду (або снігу) із сіллю та води. Її температура повинна бути на 3-5° нижче за

температуру замерзання розчинника. Температуру охолоджувальної суміші регулюють, додаючи при перемішуванні сіль, якщо температура підвищується, або ж лід, якщо температура суміші надмірно знижується. Рідину у внутрішній пробірці кріоскопа увесь час перемішують, спостерігаючи за показаннями термометра Бекмана. Рівень ртуті у термометрі спочатку опускається нижче температури замерзання внаслідок переохолодження, потім з початком кристалізації розчинника швидко підіймається і тримається певний час на одному рівні в результаті виділення теплоти кристалізації. Якби переохолодження не було, то виміряти температуру замерзання було б дуже важко, особливо при визначенні температури замерзання розчинів, яка постійно знижується внаслідок збільшення концентрації розчину при кристалізації розчинника. Тому при відсутності переохолодження ртуть у капілярі рівномірно опускалась би нижче точки замерзання розчину. Найвища температура, що досягається після переохолодження і є істинною температурою замерзання, при якій рідка і тверда фази знаходяться у рівновазі. Визначення температури замерзання розчинника проводять три рази або більше, якщо значення T_o не будуть збігатися з точністю до 0.005° . При повторних визначеннях температури замерзання, внутрішню пробірку з розчинником виймають з приладу і відігрівають, взявши її рукою, до зникнення твердої фази, після чого знову поміщають пробірку у прилад і повторюють визначення. Визначивши показання термометра, що відповідає температурі замерзання чистого розчинника, приступають до аналогічного визначення температур замерзання досліджуваних розчинів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №10.

ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯРНОЇ МАСИ ТА ФАКТОРУ АСОЦІАЦІЇ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ У РОЗЧИНІ КРІОСКОПІЧНИМ МЕТОДОМ

Мета роботи: визначити молярну масу і фактор асоціації органічної речовини у розчині та дослідити їх залежність від концентрації.

Порядок виконання роботи

При виконанні роботи визначають молярну масу та фактор асоціації простого спирту – пропанолу, бутанолу або пентанолу (за вказівкою викладача), як розчинник використовують неполярну рідину, наприклад, бензол або толуол.

1. У внутрішню пробірку кріоскопа наливають 25 мл розчинника та поміщають її у кріоскоп, в якому знаходиться охолоджувальна суміш. Визначення температури замерзання розчинника проводять не менше трьох разів так, як було описано вище.

2. Досліджувану речовину переносять до внутрішньої пробірки кріоскопа за допомогою пікнометра Оствальда або іншого хімічного приладу, який дозволяє додавати рідину краплями. Для цього прилад попередньо зважують на аналітичних терезах, потім додають до внутрішньої пробірки кріоскопа 10-15 крапель спирту і знов зважують. За різницею мас приладу до та після додавання речовини визначають масу спирту, що потрапила у внутрішню пробірку кріоскопа, і проводять визначення температури замерзання розчину, який утворився у пробірці. Потім 5-7 разів виконують додавання по 3-5 крапель спирту до внутрішньої пробірки, кожен раз проводячи зважування до та після додавання та визначаючи температуру замерзання розчину не менше трьох разів.

3. За результатами кріоскопічних досліджень для кожного розчину розраховують величину ΔT як різницю між температурою замерзання розчинника та розчину.

4. Для кожного розчину розраховують молярну масу розчиненої речовини

$$M_{2,i} = \frac{K_k}{1000 g_1} \cdot \frac{g_{2,i}}{\Delta T_i},$$

де K_k – кріоскопічна константа розчинника, M_2 – молярна маса досліджуваної речовини, g_1 та g_2 – маси розчинника та спирту, i – номер розчину. Маса розчинника у цій формулі буде однаковою для всіх розчинів, її розраховують як добуток об'єму розчинника, що був взятий для експерименту, на його густину. Величина g_2 у розчині поступово збільшується при додаванні спирту до внутрішньої пробірки кріоскопа.

5. Будують графік залежності молярної маси досліджуваної речовини від молярності розчину і екстраполяцією на нульове значення концентрації знаходять молярну масу спирту, що відповідає нескінченному розведенню розчину. Значення величини M_2 при нескінченному розведенні відповідає істинній молярній масі речовини.

6. Для кожного розчину розраховують фактор асоціації за формулою

$$f_{ass,i} = M_{2,i} / M_{2,theor},$$

де $M_{2,theor}$ – теоретична молярна маса речовини, яка розраховується, виходячи з молярних мас елементів, що входять до складу її молекули.

7. Будують графік залежності фактора асоціації досліджуваної речовини від молярності розчину.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №11.

ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ ТА КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ КРІОСКОПІЧНИМ МЕТОДОМ

Мета роботи: визначити ступінь та константу дисоціації слабкого електроліту у водному розчині при різних концентраціях.

Порядок виконання роботи

При виконанні роботи визначають ступінь та константу дисоціації слабкого електроліту – мурашиної кислоти (або іншого, за вказівкою викладача) у водному розчині.

1. Готують 2-4 водних розчина слабого електроліту з різною концентрацією.

2. У внутрішню пробірку кріоскопа наливають приблизно 25 мл води та занурюють її у кріоскоп, у якому знаходиться охолоджувальна суміш. Проводять визначення температури замерзання розчинника так, як було описано вище. Ці визначення виконують не менше трьох разів.

3. З внутрішньої пробірки кріоскопа виливають воду та споліскують її розчином електроліту з найменшою концентрацією. Потім до пробірки наливають 25 мл цього розчину і не менше трьох разів проводять визначення температури його замерзання. Такі операції виконують для всіх приготовлених розчинів, поступово переходячи від розбавлених до більш концентрованих.

4. За результатами кріоскопічних досліджень для кожного розчину розраховують величину зниження температури замерзання ΔT як різницю між температурою замерзання розчинника та розчину.

5. Для кожного розчину розраховують експериментальне значення моляльності

$$m_{\text{exper}} = \Delta T / K_k,$$

де m_{exper} – експериментальне значення моляльності електроліту у розчині, K_k – кріоскопічна константа води, яка дорівнює 1,86 К·кг/моль.

6. Для кожного розчину розраховують ізотонічний коефіцієнт, ступінь та константу дисоціації. Ізотонічний коефіцієнт знаходять за формулою

$$i = m_{\text{exper}} / m_0,$$

i – ізотонічний коефіцієнт, m_0 – значення моляльності розчину, яке розраховується, виходячи з даних про його приготування. Ступінь дисоціації у загальному випадку визначається рівнянням

$$\alpha = (i - 1) / (n - 1),$$

де n – кількість іонів, що утворюється з однієї молекули електроліту при дисоціації. Для електролітів 1-1 валентного типу, до яких належить мурашина кислота, ця величина дорівнює 2, тому для неї

$$\alpha = i - 1.$$

Константу дисоціації розраховують, використовуючи закон розведення Оствальда

$$K = \alpha^2 m_0 / (1 - \alpha).$$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №12.

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ АКТИВНОСТІ СИЛЬНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ КРІОСКОПІЧНИМ МЕТОДОМ

Мета роботи: визначити коефіцієнти активності сильного електроліту у водному розчині при різних концентраціях.

Порядок виконання роботи

1. Приготувати 6-8 розчинів сильного електроліту (NaCl або KCl) з концентрацією від 0,01 до 0,5 моль/кг. Наважки солі розраховують на 50 г води. Беруть їх у бюксах на аналітичних терезах з точністю 0,0002 г і переносять до сухих колб. Потім за допомогою піпетки до кожної колби додають по 50 мл дистильованої води. Масу солі, що знаходиться у кожному розчині, розраховують як різницю у масі бюкса з сіллю та після її висипання у колбу. Масу води у колбах знаходять як добуток густини води при температурі досліду на її об'єм. Знаючи маси компонентів, що були використані для приготування розчинів, розраховують їх молярність.

2. Готують до роботи кріоскоп, розміщуючи у ньому охолоджувальну суміш. У внутрішню пробірку кріоскопа наливають таку кількість дистильованої води, щоб при зануренні до неї термометра Бекмана його нижній резервуар був покритий шаром води не менше ніж 2 см. Визначення температури замерзання води проводять не менше трьох разів так, як було описано вище (стор. 63-64).

3. Послідовно, починаючи з самого розведеного, проводять визначення температури замерзання всіх розчинів, попередньо споліскуючи внутрішню пробірку кріоскопа досліджуванним розчином. Для кожного розчину ці визначення проводять не менше ніж три рази.

4. За результатами визначення температур замерзання для кожного розчину розраховують величину ΔT як різницю між температурою замерзання розчинника та розчину.

5. Для кожного розчину розраховують допоміжну величину

$$j = 1 - \frac{\Delta T}{vK_k m_2},$$

де K_k – кріоскопічна константа розчинника, v – кількість іонів, що утворюється при дисоціації 1 молекули (умовно) електроліту, m_2 – моляльність розчину. Також розраховують значення j/m_2 .

6. Коефіцієнти активності розраховують за рівнянням

$$-\ln \gamma_{\pm} = \int_0^{m_2} \frac{j}{m_2} dm_2 + j,$$

при використанні якого необхідно визначати значення інтеграла

$$\int_0^{m_2} \frac{j}{m_2} dm_2 \quad \text{для кожної експериментальної точки. Це звичайно}$$

виконують графічним методом, який має певні особливості. Справа у тому, що залежність j/m_2 від m_2 в області низьких концентрацій ($m_2 < 0,01$ моль/кг) різко зростає (рис. 8.3), тому оцінка величини інтеграла для цих значень моляльності утруднена. Для зручності у розрахунках цей інтеграл розбивають на дві частини

$$\int_0^{m_2} \frac{j}{m_2} dm_2 = \int_0^{0,01} \frac{j}{m_2} dm_2 + \int_{0,01}^{m_2} \frac{j}{m_2} dm_2.$$

Інтегрування першого доданка виконують з використанням емпіричного рівняння, встановленого Л'юїсом та Лінхартом

$$j = \beta m^{\alpha},$$

де α та β – емпіричні константи, величини яких залежать від природи електроліту. Це рівняння справедливе для розчинів з низькою концентрацією розчиненої речовини. Воно лінеаризується у координатах $\ln j - \ln m$, це дає можливість розрахунку значень α та

β за експериментальними даними. Знайдено, що для водного розчину KCl $\alpha = 0,460$, для NaCl $\alpha = 0,447$. Якщо досліджується інший електроліт 1-1 валентного типу для якого значення α невідомо, то вважають, що $\alpha \approx 0,5$.

З урахуванням рівняння Л'юїса та Лінхарта маємо:

$$\int_0^{0,01} \frac{j}{m_2} dm_2 = \int_0^{0,01} \beta m_2^{\alpha-1} dm_2 = \frac{\beta m_2^\alpha}{\alpha} = \frac{j}{\alpha} \Big|_0^{0,01} = \frac{j(0,01)}{\alpha},$$

де $j(0,01)$ – значення функції j для розчину з молярністю 0,01 моль/кг. Таким чином, рівняння для розрахунку коефіцієнтів активності можна записати у наступному вигляді

$$-\ln \gamma_{\pm} = \frac{j(0,01)}{\alpha} + \int_{0,01}^{m_2} \frac{j}{m_2} dm_2 + j.$$

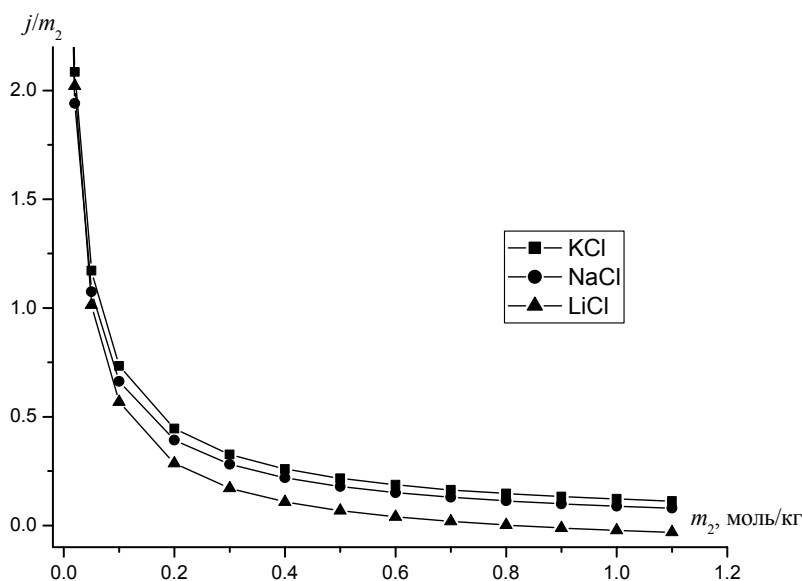


Рис. 8.3. Залежність величини j/m_2 від молярності для водних розчинів KCl, NaCl та LiCl

Графічне визначення інтеграла, що входить в останнє рівняння, не викликає труднощів. Для цього будують графік залежності j/m_2 від m_2 для $m_2 > 0,01$. За допомогою цього графіка для кожного значення концентрації знаходять величини інтеграла, які дорівнюють площі фігури, що обмежена кривою $j/m_2 - m_2$, вісями абсцис та ординат і

вертикальною лінією з абсцисою, яка відповідає даній молярності. Площу знаходять або підрахунком числа клітинок у фігурі, або ж шляхом її зважування. В останньому випадку зважують на аналітичних терезах вирізану з міліметрового паперу фігуру, площу якої потрібно визначити, а також один квадратний дециметр, що вирізають з того ж листа міліметрового паперу. Значення площі у дм^2 розраховують за формулою

$$S = y / x_1$$

де x_1 – маса 1 дм^2 паперу; y – маса фігури, для якої розраховують площу. Використовуючи масштаб графіка, розраховують коефіцієнт відповідності одного квадратного дециметра площі одиницям $j / m_2 - m_2$. Значення інтеграла для кожного розчину знаходять як добуток площі відповідної фігури на коефіцієнт відповідності.

Знайдені величини коефіцієнтів активності порівнюють з довідковими значеннями.

ТЕМА 9. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ

Під час перебігу більшості хімічних реакцій відбувається перехід електронів від одних частинок до інших. При хаотичному тепловому русі молекул реагентів їх зіткнення неупорядковані, тому перехід електронів відбувається у різних напрямках. Внаслідок цього енергія, що виділяється при перебігу хімічної реакції, як правило, розсіюється у вигляді теплоти. Для того, щоб теплову енергію хімічної взаємодії перетворити на електричну, рух електронів необхідно впорядкувати. Для досягнення цього потрібно змінити умови перебігу реакції. Необхідно, щоб реагенти були розділені просторово і між ними існував електричний контакт у вигляді, наприклад, металевого провідника. *Пристрій, призначений для одержання електричної енергії за рахунок перебігу хімічної реакції, називається електрохімічним (гальванічним) елементом або колом.* Гальванічний елемент складається з двох напівелементів або електродів, кожний з яких складається з провідників різного типу електропровідності (провідники першого та другого роду) та містить, як правило, окиснену та відновлену форму деяких сполук або елементів. Якщо обидва електроди, що складають елемент, знаходяться в одному розчині, то елемент називають *колом без переносу*, якщо ж електроди просторово роз'єднані, тобто знаходяться в різних розчинах, що мають електролітичний контакт, то елемент називають *колом з переносом*. Усі елементи залежно від процесів, що перебігають у них, можуть бути розділені на *хімічні та концентраційні*. Концентраційне коло складають однакові електроди, але з різницею у активності іонів у розчинах, у активності металу в металевих частинах напівелементів або тиску газу в газових електродах. Хімічні кола складаються з електродів, які є оборотними до різних іонів. Елемент є *правильно розімкнутим*, якщо на його кінцях знаходяться провідники, що виготовлені з однакового металу.

При схематичному записі електрохімічного елемента використовують наступні правила:

1) речовини, що входять до складу різних фаз електрохімічного елемента відокремлюються друг від друга вертикальною рисою; речовини, що знаходяться в одній фазі записують через кому;

2) ліворуч записують електрод, на якому перебігає процес окиснення, – це негативний електрод елемента; праворуч записують електрод, на якому відбувається відновлення, – це позитивний електрод елемента;

3) якщо розчини, що входять до складу електродів елемента, контактують через пористу перегородку при записі елемента їх розділяють вертикальною рискою; якщо для з'єднання електродів використовується електролітичний міст – використовують подвійну вертикальну риску.

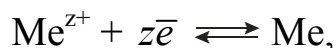
Найважливішою характеристикою електрохімічного елемента є його електрорушійна сила (ЕРС), що позначається буквою E та вимірюється у вольтах. *ЕРС дорівнює різниці потенціалів правильно розімкнутого кола елемента, що знаходиться у рівновазі, тобто коли у колі елемента електричний струм відсутній.* Якщо замкнути електроди, то у колі буде протікати струм, і різниця потенціалів елемента, яку називають напругою, буде меншою за ЕРС на величину падіння напруги на внутрішньому опорі елемента. Вимірювання ЕРС проводять компенсаційним методом, згідно з яким невідому ЕРС компенсують протилежно спрямованою зовнішньою різницею потенціалів з відомим значенням напруги U . У момент компенсації в елементі протікає струм, що нескінченно мало відрізняється від нуля, і $E = -U$. При зміні величини зовнішньої різниці потенціалів, наприклад, при $E > U$ у системі перебігають прямі (самодовільні) процеси, при $E < U$ реакція в елементі перебігає у зворотньому напрямі.

Фізико-хімічний метод дослідження розчинів, заснований на вимірюванні ЕРС електрохімічних кіл, називають потенціометрією. Потенціометричним методом можна визначати коефіцієнти активності електролітів, константи дисоціації слабких електролітів, константи стійкості комплексних сполук, добутки розчинності малорозчинних сполук, рН розчинів та інше. Широке застосування іонселективних електродів дозволяє проводити пряме визначення активності (концентрації) різних іонів як безпосередньо – так звана *пряма потенціометрія*, – так і шляхом *потенціометричного титрування*. Гальванічні елементи, що застосовуються у потенціометричному експерименті, складаються з індикаторного електрода й електрода порівняння. Потенціал індикаторного електрода повинен залежати від активності (концентрації) іона, що

досліджується. Потенціал електрода порівняння залишається сталим протягом усього експерименту, що відбувається у колах з переносом, або його зміна у ході роботи може бути точно визначена.

Типи електродів

Електроди 1-го роду являють собою металеву пластинку, занурену у розчин, який містить катіони цього металу. При роботі електрода у складі гальванічного елемента на ньому перебігає реакція



а електродний потенціал дорівнює

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}}.$$

Оскільки приймають, що активність твердої фази металу дорівнює одиниці, то

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}}.$$

Таким чином, електродний потенціал такого електрода залежить тільки від активності катіонів. Прикладами електродів першого роду є цинковий або мідний електроди, які складаються з відповідної металевої пластинки, що занурена до розчину сульфату цинку або купруму. До електродів першого роду відносять також амальгамні електроди, в яких замість чистого металу використовується його амальгама. Потенціал амальгамного електрода дорівнює

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me(Hg)}}},$$

де $a_{\text{Me(Hg)}}$ – активність металу в амальгамі. Схематично електрод першого роду записують так



де вертикальна риска вказує на межу розділу фаз.

Електроди 2-го роду складаються з металу, його малорозчинної сполуки (солі, оксиду або гідроксиду), що знаходяться у розчині

електроліту, який містить той же аніон, що і малорозчинна сполука. Найчастіше використовуються з цих електродів хлоридсрібний ($\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-$), каломельний ($\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$, його конструкцію наведено на рис. 9.1.) та ртуть-сульфатний електроди ($\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{SO}_4^{2-}$).

Розглянемо будову електродів 2-го роду на прикладі хлоридсрібного електрода, який складається зі срібної дротинки, що вкрита шаром хлориду срібла і знаходиться в розчині KCl або HCl . При роботі цього електрода перебігає реакція



а електродний потенціал визначається рівнянням

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}},$$

Оскільки Ag та AgCl є твердими речовинами, для яких приймають що $a = 1$, то

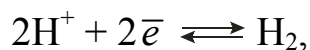
$$\varphi = \varphi^o - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Очевидно, що потенціал електродів другого роду визначається активністю аніона.

Газові електроди складаються з пластинки інертного металу, найчастіше платини, на якій адсорбується газ, що бере участь в електродному процесі. Наприклад, водневий електрод складається з платинової пластинки, що занурена у розчин кислоти, через який пропускають газоподібний водень. Для кращої адсорбції платину покривають платиновою черню, що веде до збільшення питомої поверхні електрода. Один з варіантів конструкції газового водневого електрода наведений на рис. 9.2. Схематично газовий водневий електрод записують так



Електродна реакція, що перебігає при роботі цього електрода, відповідає рівнянню



а його потенціал дорівнює

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{\tilde{p}_{\text{H}_2}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\tilde{p}_{\text{H}_2}^{1/2}},$$

де $\tilde{p}_{\text{H}_2}$ – відносний парціальний тиск газоподібного водню, який дорівнює відношенню його парціального тиску до стандартного значення тиску, тобто

$$\tilde{p}_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2} / p^o,$$

де $p^o = 1,01325 \cdot 10^5$ Па. Стандартний потенціал газового водневого електрода прийнятий рівним нулю при будь-якій температурі.

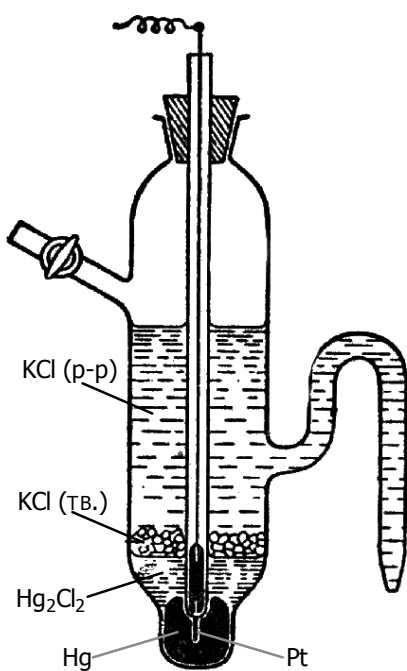


Рис. 9.1. Насичений каломельний електрод

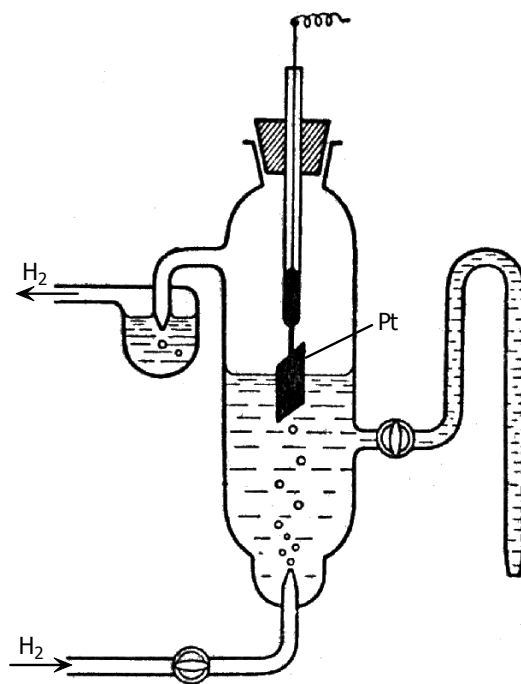
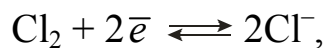


Рис. 9.2. Газовий водневий електрод

Подібну будову мають хлорний, кисневий та інші газові електроди. Наприклад, при роботі хлорного електрода на поверхні платини перебігає реакція



а його потенціал визначається рівнянням

$$\varphi = \varphi^o + \frac{2.303RT}{2F} \lg \frac{\tilde{p}_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2},$$

Окислювально-відновні або редокс-електроди складаються із пластинки інертного металу, зануреної в розчин, що містить окислену і відновлену форми деякої сполуки, наприклад, Fe^{3+} і Fe^{2+} , Sn^{4+} і Sn^{2+} . Схематично ці електроди записують так



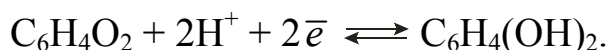
Для кожного з них потенціал визначається співвідношенням активностей окисленої та відновленої форм, наприклад, для системи $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Більш складним прикладом окислювально-відновного електрода є *хінгідронний електрод*, який являє собою платинову пластинку, що занурена в розчин, який насичений відносно хінону ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) та гідрохінону ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) і містить іони водню. Для утворення насиченого розчину цих сполук до розчину, що досліджується, вносять хінгідрон, який є еквімолекулярною сполукою хінону та гідрохінону – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$. Схематично цей електрод записують так:



При його роботі перебігає реакція



Потенціал хінгідронного електрода визначається рівнянням

$$\varphi = \varphi^{o'} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_x}{a_{\text{ГХ}}} = \varphi^o + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+},$$

де a_x і $a_{\text{ГХ}}$ – активності хінону та гідрохінону у розчині, які є сталими у насиченому розчині хінгідрону. Це рівняння є справедливим у розчинах зі значенням рН меншим за 8, тому у таких розчинах

хінгідронний електрод може використовуватися як електрод, потенціал якого визначається тільки активністю іонів водню. У сильно лужних середовищах гідроксид дисоціює повністю, і потенціал електрода практично не залежить від рН. При використанні хінгідронного електрода у розчин насипають невелику кількість хінгідрону і занурюють туди платинову пластинку зі струмовідводом, впаяним у скляну трубку.

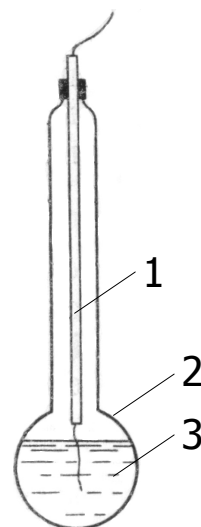


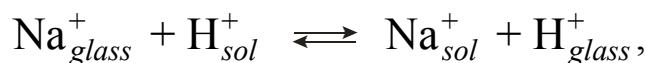
Рис. 9.3. Скляний електрод:
1 – внутрішній електрод;
2 – скляна мембрана;
3 – внутрішній розчин

Потенціал електродів першого та другого роду, окислювально-відновних та газових електродів визначається окислювально-відновними реакціями, що перебігають на межі розділу фаз. Принципово інший тип електродів являють собою *іонселективні електроди* (ІСЕ). Вони є електрохімічними системами, потенціал яких визначається процесами розподілу іонів між мембраною і розчином. Принцип роботи ІСЕ розглянемо на прикладі скляного електрода з водневою функцією. Цей електрод являє собою скляну трубку з видutoю на одному кінці тонкостінною скляною кулькою (скляна мембрана). Усередині його вмонтований допоміжний електрод, що занурений у розчин зі сталим значенням рН та містить іони, до яких обернений допоміжний електрод. Як внутрішній електрод використовують хлоридсрібний або каломельний електроди, які знаходяться в розчині HCl або KCl. Цей електрод служить струмовідводом. На рисунку 9.3 схематично зображено скляний електрод.

Принцип роботи скляного електрода заснований на обміні катіонів лужних металів (найчастіше Na^+), що містяться у структурі скла, з іонами водню у розчині. На поверхні скла при контакті з водою перебігають поверхнева дисоціація і гідроліз силікатів



Очевидно, що ступінь перебігу цих процесів, а отже і стрибок потенціалу на межі розділу розчин – скло, залежить від рН середовища та активності іонів натрію. При зануренні скляного електрода у досліджуваний розчин з часом на міжфазній границі встановлюється іонообмінна рівновага



де нижні індекси *glass* і *sol* вказують на знаходження катіона у склі та розчині відповідно. Ця рівновага характеризується константою обміну

$$K_{\text{H/Na}} = \frac{a_{\text{H}_{\text{glass}}^{+}} \cdot a_{\text{Na}_{\text{sol}}^{+}}}{a_{\text{H}_{\text{sol}}^{+}} \cdot a_{\text{Na}_{\text{glass}}^{+}}}.$$

Внаслідок іонного обміну змінюється величина стрибка потенціалу на межі поділу скло – розчин. Доведено, що потенціал скляного електрода описується рівнянням

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{2.303RT}{F} \lg(a_{\text{H}_{\text{sol}}^{+}} + K_{\text{H/Na}} \cdot a_{\text{Na}_{\text{sol}}^{+}}),$$

у подальшому викладенні розглядаються активності тільки тих іонів, які знаходяться у розчині, тому індекс *sol* буде опущений. У скляних електродах, призначених для визначення активності іонів водню, використовується скло, для якого значення константи обміну становить від 10^{-10} до 10^{-12} , тому при величинах рН розчину менших за 11 виконується нерівність $a_{\text{H}^{+}} \gg K_{\text{H/Na}} \cdot a_{\text{Na}^{+}}$ і рівняння для потенціалу електрода набуває вигляду

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{H}^{+}} = \varphi^{\circ} - \theta \text{pH},$$

де $\theta = 2,303RT/F$. Величина стандартного потенціалу скляного електрода та її зміни з температурою визначаються сортом скла та типом внутрішнього електрода. Тому для скляних електродів різних марок, на відміну від класичних електродів, в яких перебігає окислювально-відновна реакція, значення φ° відрізняються одне від одного.

Схематично скляний електрод записують так:

$\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{HCl} \mid \text{скляна мембрана} \mid \text{H}^+$ (досліджуваний розчин)

або більш коротко

Скляний електрод (H^+) $\mid \text{H}^+$ (досліджуваний розчин).

Якби внутрішня і зовнішня поверхні скляного електрода були зовсім однакові, то потенціал електрода визначався б тільки різницею рН розчинів по обидва боки мембрани. Однак, якщо скласти коло з двох однакових електродів, наприклад, хлоридсрібних, які занурені у один і той же розчин, що знаходиться по різні сторони скляної мембрани,

$\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid 0.1 \text{ M HCl} \mid \text{скляна мембрана} \mid 0.1 \text{ M HCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$,

то величина його ЕРС не буде дорівнювати нулю. Звичайно величина ЕРС цього елемента складає $\pm 1\text{-}2$ мВ. Ця невеличка різниця потенціалів називається потенціалом асиметрії скляного електрода. Потенціал асиметрії зумовлений незначним розходженням у структурі внутрішньої і зовнішньої поверхонь скляної мембрани, оскільки перша з них є увігнутою, друга – опуклою.

Вимірювання електрорушійної сили

Вимірювання ЕРС електрохімічних елементів проводять компенсаційним методом, який був розроблений І.Х. Поггендорфом. Згідно з цим методом, ЕРС досліджуваного елемента компенсують протилежно спрямованою зовнішньою різницею потенціалів з відомим значенням напруги. У момент компенсації в елементі протікає струм, що нескінченно мало відрізняється від нуля, і $E = -U$. Практичною реалізацією компенсаційного метода є схеми з двома та трьома магазинами опорів.

Компенсаційна установка з двома однаковими магазинами опорів

Принципову схему цієї установки наведено на рис. 9.4. Тут R_1 та R_2 – магазини з максимальним опором 1000 Ом; G – гальванометр; X – елемент, ЕРС якого вимірюється; N – нормальний елемент.

У ході вимірювання ЕРС загальна сума опорів на двох магазинах підтримується постійною (наприклад, $R_1 + R_2 = 9999 \text{ Ом}$). Це необхідно, щоб у мережі джерела струму (акумулятора) робочий струм залишався сталим. Вимірювання ЕРС починають з того, що за допомогою ключа K_1 до схеми включають нормальний елемент, на магазині R_1 встановлюють нуль, а на магазині R_2 – загальну суму – 9999 Ом. Періодично замикаючи ключ K_2 , підключають нормальний елемент до мережі акумулятора. Якщо ЕРС акумулятора не компенсує ЕРС нормального елемента, то стрілка гальванометра буде відхилятися від нульового положення. Для досягнення компенсації на магазині R_1 збільшують, а на магазині R_2 зменшують опір на одну й ту ж величину, так щоб сумарний опір магазинів залишався сталим.

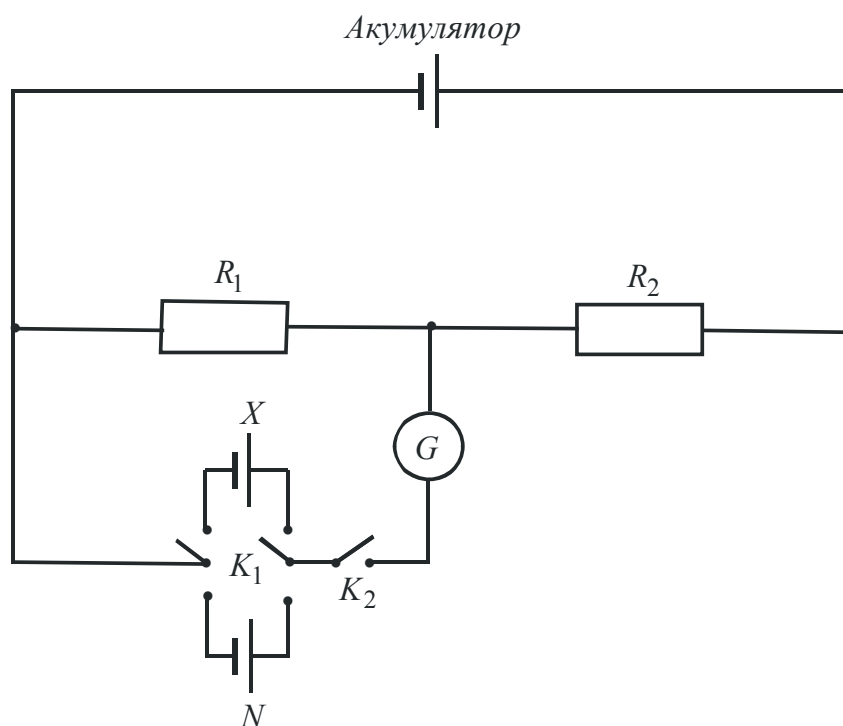


Рис. 9.4. Схема установки для вимірювання ЕРС з двома магазинами опорів

Це повторюють до тих пір, поки при замиканні ключа K_1 стрілка гальванометра не буде відхилятися від нульового положення. Значення опору магазину R_1 у момент компенсації записують у робочий журнал, позначаючи його R_N . Після компенсації нормального елемента за допомогою ключа K_1 до схеми підключають елемент з невідомим значенням ЕРС, на магазині R_1 встановлюють 0, а на магазині R_2 –

9999 Ом. Змінюючи опори R_1 і R_2 , досягають компенсації та записують значення опору R_1 , яке у цьому разі позначають як R_X . Розрахунок ЕРС досліджуваного елемента проводять за формулою

$$E_X = E_N \frac{R_X}{R_N},$$

де E_N – значення ЕРС нормального елемента. Цю величину для різних температур (T , К) можна розрахувати за формулою:

$$E_N = 1,01864 - 4,06 \cdot 10^{-5}(T - 293) - 9,5 \cdot 10^{-7}(T - 293)^2 + 1 \cdot 10^{-8}(T - 293)^3.$$

Компенсаційна установка з трьома магазинами опорів

Вимірювання ЕРС гальванічних елементів на установці з трьома магазинами опорів складається з двох послідовних операцій:

- 1) установка робочого струму;
- 2) вимірювання ЕРС досліджуваного елемента.

У мережі акумулятора встановлюють такий струм, при якому на опорі 1 Ом створюється падіння напруги в 1 мВ. Установка такого значення робочого струму досягається регулюванням магазину опору R_3 . Для того, щоб робочий струм у процесі вимірювання не змінювався, сумарний опір магазинів R_1 та R_2 підтримують постійним, наприклад, 9999,9 Ом. Установка робочого струму досягається у процесі компенсації ЕРС нормального елемента, що виконується наступним чином. За допомогою ключа K_1 (рис. 9.5) до схеми включають нормальний елемент, на магазині R_1 встановлюють значення опору, що чисельно дорівнює ЕРС нормального елемента у мВ, наприклад, 1018,3 мВ для температури 293 К, а на магазині R_2 , встановлюють опір, що дорівнює різниці $9999,9 - R_1$, тобто у наведеному прикладі $R_2 = 9999,9 - 1018,6 = 8981,3$ Ом. Періодично замикаючи ключ K_2 , регулюють опір магазину R_3 поки не буде досягнутий стан компенсації, у якому стрілка гальванометра не буде відхилятися від нульового положення. Після встановлення робочого струму компенсаційна установка підготовлена для вимірювання ЕРС елемента, що досліджується, і надалі, до наступної перевірки робочого струму, величину опору магазину R_3 не змінюють.

Після встановлення робочого струму до схеми підключають елемент, що досліджується, на магазині R_1 встановлюють нуль, а на магазині R_2 – загальну суму – 9999,9. Потім, залишаючи сталою суму ($R_1 + R_2$), підбирають таке значення опору магазину R_1 , при якому при замиканні ключа K_2 стрілка гальванометра не буде відхилятися. При цьому ЕРС елемента, що досліджується, у мілівольтах чисельно буде дорівнювати опору магазину R_1 в омах.

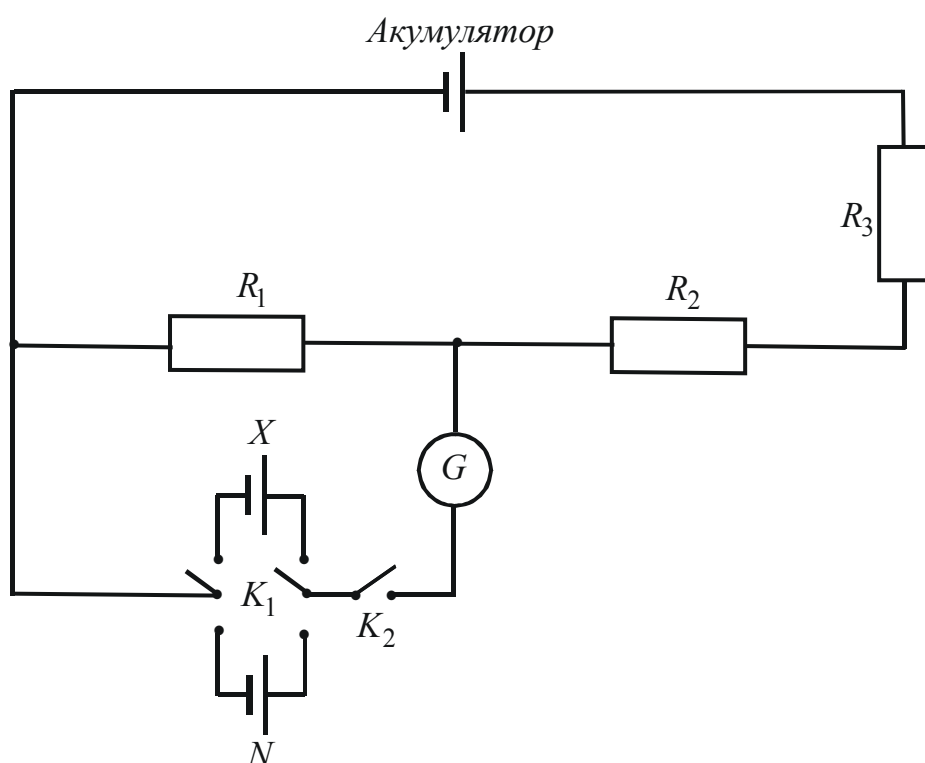


Рис. 9.5. Схема установки для вимірювання ЕРС з трьома магазинами опорів (R_1 , R_2 , R_3 – магазини з максимальним опором 1000 Ом; G – гальванометр; X – елемент, ЕРС якого вимірюється; N – нормальний елемент)

Вимірювання ЕРС за допомогою потенціометру постійного струму

Для вимірювання ЕРС з високою точністю використовують потенціометри постійного струму. Принципова схема потенціометра подібна до наведеної на рис. 9.5 схеми з трьома магазинами. Висока точність вимірювання досягається за рахунок ретельного встановлення робочого струму, а також тим, що компенсуючий пристрій складається з великого набору точних опорів. На рис. 9.6 схематично наведе-

ний зовнішній вигляд передньої панелі потенціометра Р307. Перед початком вимірювання ЕРС до відповідних клем потенціометра (1-5 на рис. 9.6) підключають ряд приладів: акумулятор з напругою 1,3-2,2 В (клеми "Б"), високочутливий дзеркальний гальванометр (клеми "Г"), нормальний елемент Вестона 1 або 2 класу точності (клеми "НЭ") та досліджуваний елемент (клеми "X₁" або "X₂"). Потім ручкою регулювання опору у колі нормального елемента (6 на рис. 9.6) встановлюють число, що відповідає числу сотисячних часток вольт

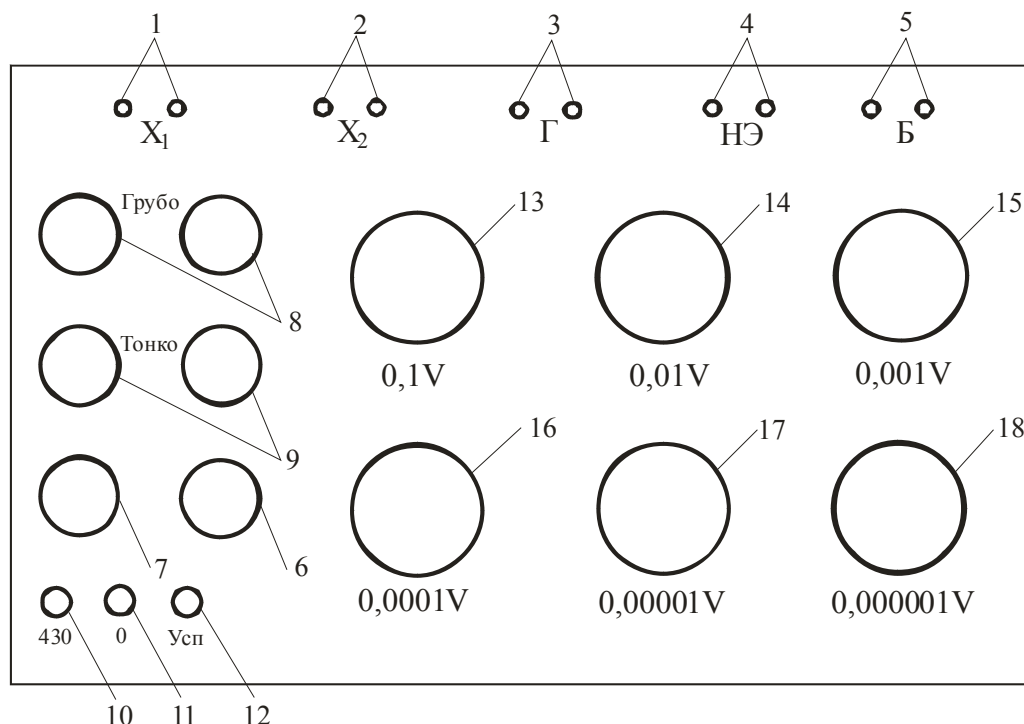


Рис. 9.6. Схематичний вигляд передньої панелі потенціометра Р307

у значенні ЕРС нормального елемента при даній температурі. Наприклад, якщо ЕРС нормального елемента дорівнює 1,01875 В, то ручку 6 встановлюють у положення, що позначено числом 75. Потім встановлюють робочий струм потенціометра. Для цього перемикач 7 переводять у положення "НЭ", та нажимають кнопку "430Ω", це вмикає гальванометр до кола нормального елемента через додатковий опір 430 Ом. Регулюючи опори кола гальванометра ручками 8, знаходять таке їх положення, щоб гальванометр показував відсутність струму. Для точної компенсації нажимають кнопку "0" та регулюють положення ручок опорів 9. Кнопку "Заспокоєння" (російською "Успокоение", 12 на рис. 9.6) використовують для швидкого

переведення стрілки гальванометра у нульове положення – "заспокоєння". Під час вимірювання ЕРС слід періодично перевіряти робочий струм потенціометра. Після встановлення робочого струму перемикач 7 переводять у положення X_1 або X_2 та виконують визначення ЕРС досліджуваного елемента. Для цього послідовно використовують рукоятки опорів 13-18 до тих пір, поки при нажатій кнопці "430Ω", а потім кнопки "0" стрілка гальванометра не буде відхилятися від нульового положення. Величину ЕРС досліджуваного елемента визначають за положенням ручок опорів при компенсації.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №13.

ВИЗНАЧЕННЯ ВЕЛИЧИНИ pH РОЗЧИНІВ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

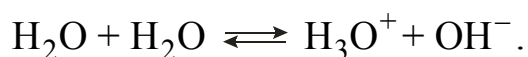
Мета роботи: визначення величини pH розчинів за даними про ЕРС електрохімічного кола з переносом, що включає скляний або хінгідронний електроди, та визначення буферної ємності буферного розчину.

Кількісною мірою кислотності середовища є величина водневого показника pH, що являє собою негативний десятковий логарифм активності іонів водню

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}.$$

У розведених розчинах коефіцієнти активності близькі до одиниці, тому можна вважати, що активність іонів водню дорівнює концентрації ($a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+}$, $\gamma_i \approx 1$), а величина pH визначається тільки концентрацією іонів водню.

У водному розчині встановлюється рівновага



Константа цієї рівноваги визначається рівнянням

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

Оскільки ступінь дисоціації води дуже малий, то величина $a_{\text{H}_2\text{O}}$ має сталі значення. Тому можна записати

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_w.$$

Константа K_w називається *іонним добутком води*. При 25°C величина K_w дорівнює $1,008 \cdot 10^{-14}$. Звичайно цю константу використовують як негативний десятковий логарифм: $\text{p}K_w = -\lg K_w = 14$. Якщо вміст іонів водню і гідроксилу у розчині однаковий, то $\text{pH} = \text{pOH} = 7$; таке середовище називають нейтральним.

Буферними розчинами називають розчини, які зберігають сталі значення pH при розведенні або додаванні невеликих кількостей кислот або основ. Звичайно буферний розчин складається зі слабкої кислоти (слабкої основи) і солі цієї кислоти (основи), що є сильним електролітом, наприклад, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ або $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ і т.п. У загальній формі можна сказати, що буферний розчин складається зі сполучених кислоти та основи.

Здатність буферного розчину підтримувати сталість величини pH при додаванні розчинника або іншого розчину, у тому числі сильних кислот або лугів, називається *буферною дією*. Кількісною мірою буферної дії є *буферна ємність* β . *Буферна ємність* – це кількість молей сильної кислоти або основи, яку необхідно додати до одного літра буферного розчину, щоб змінити значення його pH на одиницю. Буферну ємність можна визначити як похідну від кількості речовини сильної основи (b , моль), що додається до 1 л буферного розчину, по величині pH розчину

$$\beta = \frac{db}{d\text{pH}}.$$

Величина pH може бути визначена потенціометричним методом. Як індикаторний електрод з цією метою можна використовувати водневий газовий та хінгдронний електроди, а також іонселективний (скляний) електрод з pH -функцією. Як допоміжний електрод найчастіше застосовується хлоридсрібний напівелемент промислового виробництва, який окрім власне електрода містить і сольовий міст. Таким чином для визначення pH використовуються електрохімічні кола з переносом.

Порядок виконання роботи

Частина 1

Визначення рН за допомогою кола, що містить скляний електрод

Для визначення рН розчинів використовують електрохімічне коло з переносом, що складається зі скляного індикаторного електрода з рН-функцією та хлоридсрібного напівелемента:

Скляний електрод (H^+) | Розчин, що досліджується || KCl , AgCl | Ag .

Спочатку проводять калібрування електродної системи. Необхідність калібрування пов'язана з тим, що, по-перше, стандартний потенціал скляного електрода залежить від сорту та стану скла у мембрані і може мати різне значення навіть для електродів однієї марки, по-друге, зміна потенціалу електроду залежно від рН розчину – величина $\Delta E / \Delta \text{pH}$ – у деяких випадках не дорівнює теоретичному значенню $\theta = 2,303RT/F$. Калібрування скляного електрода полягає у вимірюванні ЕРС електрохімічного кола, коли скляний електрод занурений до розчину з відомим значенням рН. Калібрування виконують, використовуючи 3-5 стандартних буферних розчинів. За експериментальними даними будують калібрувальний графік, на вісі абсцис якого відкладають значення рН буферних розчинів, а на вісі ординат – відповідні їм значення ЕРС гальванічного елемента.

Для вимірювання величини ЕРС у хімічну склянку наливають розчин та занурюють до нього скляний електрод та хлоридсрібний напівелемент. Робоча частина скляного електрода (кулька) повинна бути цілком зануреною до розчину, але не торкатися дна й стінок склянки. При вимірюванні ЕРС роблять 2-3 заповнення для кожного розчину. Спочатку вимірюють ЕРС кола, що включає стандартні буферні розчини, а потім – розчини з невідомим значенням рН. За допомогою графіка знаходять значення рН розчинів (рис. 9.7) та визначають коефіцієнт нахилу прямої, який порівнюють з теоретичним значенням θ .

Частина 2

Визначення буферної ємності розчину за допомогою кола, що містить скляний електрод

Для визначення буферної ємності розчину, що досліджується, використовують коло з переносом, яке складається з індикаторного

скляного електрода з водневою функцією та хлоридсрібного напівелемента порівняння. Беруть 20 мл цього розчину, занурюють до нього напівелементи та вимірюють ЕРС кола. Потім до досліджуваного розчину періодично додають по 1 мл розчину NaOH з концентрацією 0,1 моль/л, кожного разу вимірюючи величину ЕРС. Так роблять до тих пір, поки величина ЕРС не почне різко змінюватися. Для розрахунку β для кожного додавання титранту розраховують кількість речовини лугу n , що була додана до розчину, та за допомогою калібрувального графіка, використовуючи експериментальні значення ЕРС, визначають величину рН. Потім величину n необхідно помножити на 50. Це дає величину b , яка дорівнює кількості сильної основи у молях, що додається до 1 л буферного розчину. Буферну ємність розраховують як тангенс кута нахилу першої (пологої) частини S-подібного графіка залежності величини b від рН розчину.

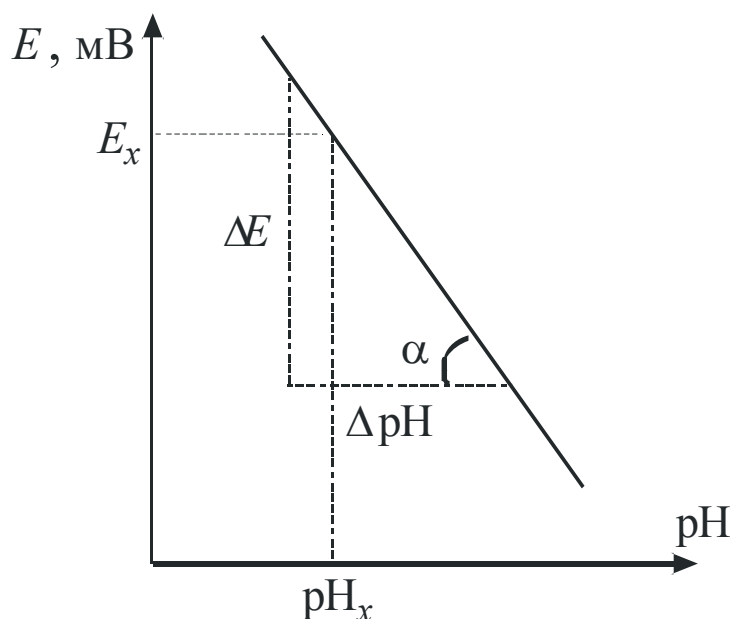


Рис. 9.7. Залежність ЕРС від рН; визначення рН розчину за допомогою калібрувального графіка

Частина 3

Визначення рН розчину за допомогою кола, що містить хінгідронний електрод

Для визначення величини рН розчину використовують коло з переносом (рис. 9.8), яке складається з індикаторного хінгідронного електрода (1), хлоридсрібного електрода порівняння (2) та сольового

мосту (3). Це коло також містить досліджуваний розчин та розчин KCl, які наливають відповідно до склянок (4) та (5).

1. Зібрати електрохімічне коло у відповідності до рис. 9.8. До склянки (4) наливають досліджуваний розчин, додають невелику кількість хінгідрона та занурюють скляну трубку із впаяним платиновим електродом (1). До склянки (5) наливають розчин хлориду калію та сполучають її з хінгідронним електродом за допомогою сольового мосту (3). До цієї склянки також занурюють носик хлоридсрібного електрода, відкривають кран (6) та, використовуючи грушу, яку приєднують до отвору трубки (7), всмоктують розчин KCl усередину електрода. Іноді для виконання роботи використовують хлоридсрібний електрод промислового виробництва, який занурюють у досліджуваний розчин.

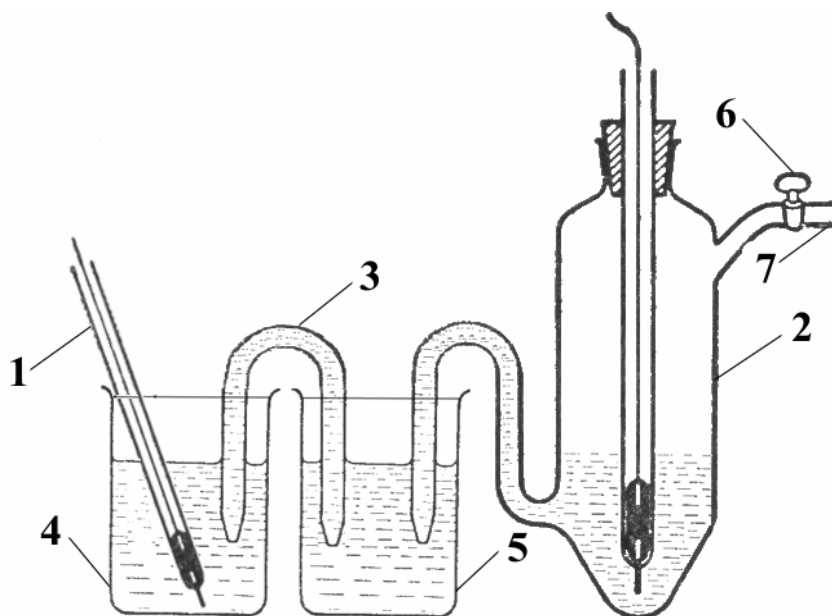


Рис. 9.8. Гальванічне коло з хінгідронним електродом, що використовується для визначення величини рН розчину

2. Для вимірювання ЕРС збирають схему з двома магазинами опорів та підключають до неї гальванічне коло. Вимірювання електрорушійної сили кола для кожного розчину проводять не менше ніж два рази. Вид досліджуваних розчинів вказує викладач. Величина ЕРС гальванічного кола пов'язана з рН досліджуваного розчину рівнянням

$$E_x = \varphi^o - \theta \text{pH}_x - \varphi_{\text{AgCl}} + \varphi_D,$$

де φ^o – стандартний потенціал хінгідронного електрода, φ_{AgCl} – потенціал хлоридсрібного електрода, φ_D – залишковий дифузійний потенціал, $\theta = 2,303RT / F$. Вводячи величину

$$E^o = \varphi^o - \varphi_{\text{AgCl}} + \varphi_D,$$

яка під час експерименту залишається сталою, маємо

$$E_x = E^o - \theta \text{pH}_x.$$

Також необхідно визначити ЕРС цього кола, коли склянка (4) містить стандартний буферний розчин з кислотністю pH_{st} . Це вимірювання дає величину E_{st} , яка пов'язана з величиною pH_{st} рівнянням

$$E_{st} = E^o - \theta \text{pH}_{st}.$$

3. Величину pH досліджуваних розчинів розраховують за формулою

$$\text{pH}_x = \text{pH}_{st} + (E_{st} - E_x) / \theta,$$

яка є комбінацією двох попередніх рівнянь.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №14. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Мета роботи: визначення концентрації кислоти у розчині методом потенціометричного титрування.

При проведенні будь-якого титрування до певного об'єму досліджуваного розчину невеличкими порціями додають розчин титранту – речовини, яка взаємодіє з однією зі сполук, що знаходяться у розчині. Для проведення титрування використовуються хімічні реакції, які перебігають з великою швидкістю, необоротньо та строго стехіометрично. У ході титрування в аналізованому розчині утворюються малодисоційовані сполуки, наприклад, вода, комплекси або осад. Внаслідок перебігу реакції змінюються певні властивості

розчину, наприклад, концентрації речовин, величина рН, електропровідність, світлопоглинання тощо. Після кожного додавання титранту до досліджуваного розчину значення однієї або декількох з цих властивостей визначають експериментально. Залежність певної властивості розчину від кількості доданого титранту використовують для знаходження точки еквівалентності (стехіометричності). У цій точці кількості досліджуваної речовини та титранту еквівалентні, тобто знаходяться у такому співвідношенні, що реагують повністю і без залишку.

Потенціометричне титрування засноване на визначенні точки еквівалентності за результатами потенціометричних вимірювань. При проведенні потенціометричного титрування, як правило, використовують електрохімічне коло з переносом, що складається з індикаторного електрода, зануреного в аналізований розчин, та електрода порівняння. Як електрод порівняння найчастіше застосовують хлоридсрібний електрод. Поблизу точки еквівалентності відбувається різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода. Це спостерігається у тому разі, коли індикаторний електрод оборотний хоча б до однієї з речовин, що беруть участь у реакції, яка перебігає при додаванні титранту. Так, при кислотно-основному титруванні використовують електроди, оборотні до іонів водню, при визначенні хлорид іонів – хлоридсрібні і т.п.

При проведенні титрування до досліджуваного розчину невеличкими порціями додають титрант і кожного разу вимірюють рівноважну ЕРС. Точку еквівалентності визначають за стрибком ЕРС, що відбувається внаслідок великої відносної зміни концентрації іона, до якого оборотний індикаторний електрод, при переході через точку еквівалентності. Точне значення точки еквівалентності знаходять по кривих титрування (рис. 9.7). На графіку у координатах „ЕРС – об’єм титранту” (це так звана інтегральна крива титрування), точці еквівалентності відповідає вертикальна або, принаймні, найбільш близька до вертикальної ділянка *S*-подібної кривої титрування. Якщо побудувати диференціальну криву – залежність величини $\Delta E / \Delta V$ (ΔE – різниця величин ЕРС даного і попереднього вимірів, ΔV – об’єм титранту, що був доданий між цими двома вимірюваннями) від об’єму титранту, – то у точці еквівалентності вона буде мати екстремум, оскільки тут відбувається найбільша зміна концентрації

аналізованого іона. Також точку еквівалентності можна визначити і за допомогою диференціальної кривої другого порядку – залежності величини $\Delta^2 E / \Delta V^2$ від об'єму титранту, – у точці еквівалентності значення цієї функції дорівнює нулю. Визначення точки еквівалентності за допомогою диференціальних кривих значно точніше, ніж за залежністю E від V .

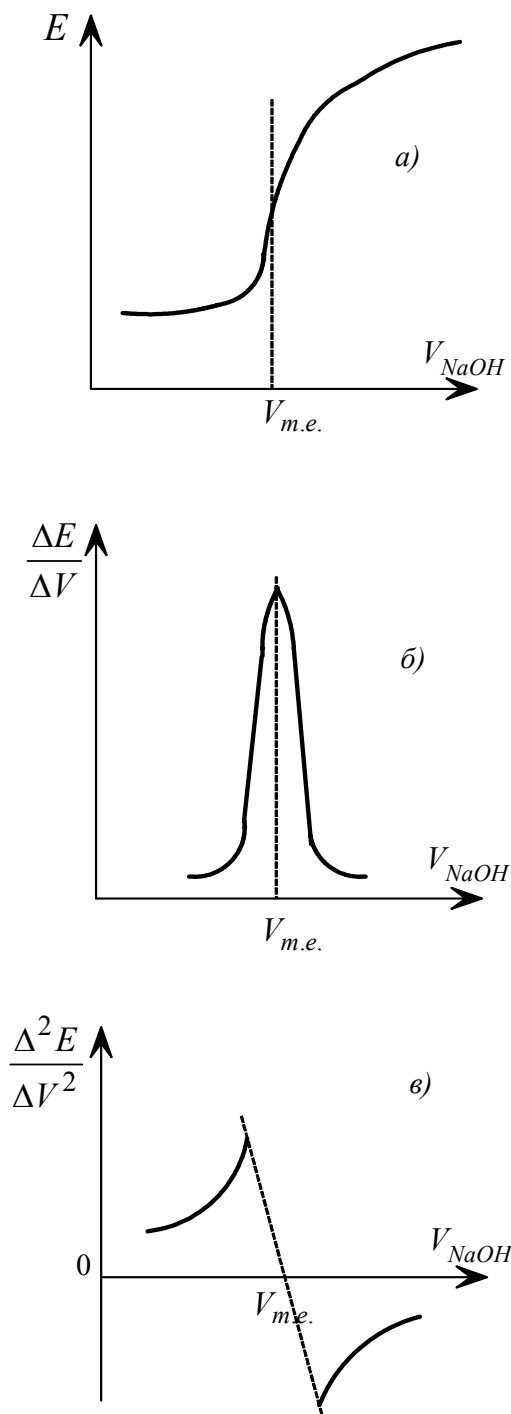


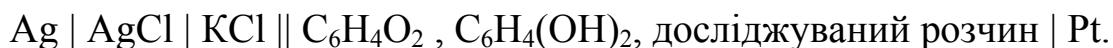
Рис. 9.7. Види кривих потенціометричного титрування: а) інтегральна крива; б) диференціальна крива першого порядку; в) диференціальна крива другого порядку

Потенціометричне титрування найчастіше використовують для визначення концентрацій електролітів; однак можливе його застосування і для визначення констант рівноваг у розчинах, наприклад, дисоціації або комплексоутворення. Крім того, потенціометричне титрування дозволяє визначати концентрації кислот або основ, що розрізняються за силою, при їх одночасному перебуванні у розчині. Для того, щоб нейтралізація одного з електролітів у суміші наставала тільки після відтитровки іншого, необхідно щоб константи їх дисоціації розрізнялися не менше, ніж у 10000 разів.

Наприклад, при титруванні суміші, що містить соляну й оцтову кислоти, на кривій титрування виявляється два стрибки. Перший свідчить про закінчення титрування HCl , другий стрибок спостерігається при повній нейтралізації оцтової кислоти. Також декілька стрибків мають криві титрування багатоосновних кислот, константи дисоціації яких істотно розрізняються, наприклад, для хромової або фосфорної кислот.

Порядок виконання роботи

При проведенні роботи використовують вимірювання ЕРС електрехімічного кола, що складається з хінгідронного та хлоридсрібного електродів:



У цьому колі хінгідронний електрод виступає як індикаторний електрод, а хлоридсрібний – як електрод порівняння.

У склянку для титрування наливають досліджуваній розчин, який містить одну кислоту або суміш двох кислот (об'єми кислот вказує викладач), і розбавляють дистильованою водою так, щоб електроди були цілком занурені у розчин і не заважали обертанню магнітної мішалки, потім додають невелику кількість хінгідрону. Величину ЕРС кола вимірюють за допомогою рН метра-мільвольтметра.

Спочатку виконують грубе титрування для приблизного встановлення об'єму лугу, що відповідає стрибку (стрибкам) титрування. При цьому розчин лугу доливають з бюретки однаковими порціями по 0,5-1 мл і кожного разу вимірюють величину ЕРС кола.

Після проведення грубого титрування і приблизного визначення точки або точок еквівалентності проводять точне титрування. Його відмінність від грубого полягає у тому, що в області встановленого у грубому титруванні стрибка ЕРС розчин лугу доливають порціями по 0,1 мл. Важливою умовою точного визначення точки еквівалентності є додавання розчину лугу і після стрибка ЕРС (5-6 разів) для забезпечення можливості побудови диференціальних кривих титрування.

За експериментальними даними будують інтегральну криву титрування та диференціальну криву титрування першого порядку, за допомогою яких визначають точку еквівалентності і розраховують концентрацію кислоти за формулою

$$c_{\text{HA}} = c_{\text{NaOH}} \frac{V_{m.e.}}{V_{\text{HA}}},$$

де $V_{m.e.}$ – об'єм лугу, що відповідає точці еквівалентності; V_{HA} – об'єм розчину кислоти, взятий для титрування.

Якщо у роботі досліджували суміш кислот, то концентрацію сильної кислоти визначають за вищезазначеним рівнянням, а для розрахунку концентрації слабкої кислоти використовують співвідношення

$$c_{\text{HA}} = c_{\text{NaOH}} \frac{V_{m.e.2} - V_{m.e.1}}{V_{\text{HA}}},$$

де $V_{m.e.1}$ – об'єм лугу, що відповідає точці еквівалентності сильної кислоти, $V_{m.e.2}$ – об'єм лугу, що відповідає точці еквівалентності слабкої кислоти, оскільки весь луг, доданий до першої точки еквівалентності, іде на нейтралізацію сильної кислоти.

Результати вимірювання оформлюють у вигляді таблиці

$c_{\text{NaOH}} = \dots \text{ моль/л; } V_{\text{HA}} = \dots \text{ мл}$		
$V_{\text{NaOH}}, \text{ мл}$	$E, \text{ мВ}$	$\Delta E / \Delta V$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №15.

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ АКТИВНОСТІ СИЛЬНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Мета роботи: визначити коефіцієнти активності сильного електроліту методом вимірювання ЕРС гальванічного кола без переносу, що включає скляний та хлоридсрібний електроди.

Для опису властивостей розчинів сильних електролітів використовують метод активностей. У якості стандартного стану іона у розчині, в якому його активність дорівнює одиниці, вибирають стан нескінченно розведеного розчину, тобто коли іон оточують тільки молекули розчинника, а міжйонні взаємодії відсутні. Звичайно, що такий стан є гіпотетичним. Хімічний потенціал компонента розчину визначається його активністю

$$\mu = \mu^o + RT \ln a = \mu^o + RT \ln m + RT \ln \gamma,$$

де μ^o – хімічний потенціал компонента у стандартному стані, a , m , γ – активність, моляльність та коефіцієнт активності компонента, відповідно. При дисоціації речовини у розчині присутні іони, і для кожного іона можна записати аналогічний вираз для його хімічного потенціалу. Наприклад, для катіона

$$\mu_+ = \mu_+^o + RT \ln a_+ = \mu_+^o + RT \ln m_+ + RT \ln \gamma_+,$$

звичайно, що для аніона можна записати аналогічне рівняння. Загальний хімічний потенціал розчиненої речовини у розчині дорівнює сумі хімічних потенціалів іонів

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- ,$$

$$\mu = \nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o + RT \ln m_+^{\nu_+} + RT \ln m_-^{\nu_-} + RT \ln \gamma_+^{\nu_+} + RT \ln \gamma_-^{\nu_-} ,$$

$$\mu = \nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o + RT \ln(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}) + RT \ln(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}) ,$$

де ν_+ , ν_- – кількість іонів різного знака, що утворюються при дисоціації одного моль електроліту. З порівняння першого та

останнього рівнянь для хімічного потенціалу компонента розчину впливає, що

$$\mu^o = \nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o, \quad a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}, \quad m = m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}, \quad \gamma = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}.$$

Електростатичні взаємодії, які обумовлюють відхилення від стандартного стану, є сумарною величиною, що залежить як від властивостей катіона, так і аніона. Внаслідок цього неможливо розділити внески окремого іона в сумарний ефект, не використовуючи деяких нетермодинамічних припущень. Тому у практику було введено поняття середнього іонного коефіцієнта активності. Згідно з визначенням *середній іонний коефіцієнт активності* дорівнює

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \right)^{1/(\nu_+ + \nu_-)}.$$

Аналогічно можна визначити середню іонну активність і середню іонну моляльність. З урахуванням середнього іонного коефіцієнта активності хімічний потенціал будь-якого іона у розчині визначається рівнянням

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_{i,\pm}.$$

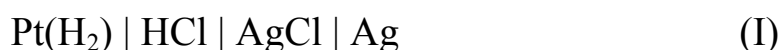
Середні іонні коефіцієнти активності електролітів можуть бути визначені потенціометричним та криоскопічним методами, вимірюванням тиску насиченої пари речовини над розчином та методом визначення розчинності малорозчинного електроліту в присутності інертних солей, а також деякими іншими способами. Численні експериментальні дослідження показали, що коефіцієнти активності у розведених розчинах електролітів однакового валентного типу визначаються величиною іонної сили розчину, яка дорівнює півсумі добутків квадрата заряду іона на його концентрацію

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i.$$

Це положення було сформульовано Г. Льюїсом та М. Рендаллом як *правило іонної сили*: у розчині з даною іонною силою коефіцієнти активності всіх електролітів не залежать від природи і концентрації речовини, а визначаються лише числом та зарядом його іонів. У

більш короткій формі це правило можна сформулювати так: середній іонний коефіцієнт активності електроліту залежить тільки від іонної сили розчину. Це правило виконується в розведених розчинах, у яких іонна сила не перевищує 0,02 моль/кг.

Для точного визначення коефіцієнтів активності електролітів найчастіше використовуються хімічні кола без переносу, один з електродів яких оборотний по відношенню до катіонів, а інший – до аніонів, що утворюються при розчиненні електроліту. Наприклад, для визначення коефіцієнтів активності HCl можна використовувати коло з водневим газовим електродом



або зі скляним електродом, що є оборотним до катіонів H^+ ,



Для дослідження коефіцієнтів активності NaCl можна використовувати коло з амальгамним натрієвим електродом



або зі скляним електродом, який є оборотним до катіонів натрію,



Скляний електрод порівняно з газовим або амальгамним електродами є більш зручним у роботі, тому на практиці частіше використовуються кола (II) та (IV).

Як приклад розглянемо визначення коефіцієнтів активності HCl за допомогою кола (II), потенціали електродів якого згідно з рівнянням Нернста дорівнюють

$$\varphi_{\text{glass}} = \varphi_{\text{glass}}^o + \frac{2,303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{glass}}^o + \theta \lg a_{\text{H}^+}, \quad (9.1)$$

$$\varphi_{\text{AgCl,Ag}} = \varphi_{\text{AgCl,Ag}}^o - \frac{2,303RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{AgCl,Ag}}^o - \theta \lg a_{\text{Cl}^-}, \quad (9.2)$$

де φ_{glass}^o та $\varphi_{\text{AgCl,Ag}}^o$ – стандартні потенціали скляного та хлоридсрібного електродів; a_{H^+} та a_{Cl^-} – активності іонів у розчині. ЕРС кола (II) дорівнює різниці потенціалів електродів, що його

складають, і, залежно від співвідношення величини їх потенціалів, передається рівняннями

$$E = \Phi_{glass} - \Phi_{AgCl, Ag} \quad (9.3)$$

або

$$E = \Phi_{AgCl, Ag} - \Phi_{glass} \quad (9.4)$$

З рівнянь (9.3) та (9.4) витікає, що у загальному випадку ЕРС кола (II) визначається рівнянням

$$E = E^o \pm 2\theta \lg a_{\pm HCl}, \quad (9.5)$$

де E^o – стандартна ЕРС кола, $a_{\pm HCl}$ – середньоіонна активність HCl у розчині. У подальшому викладенні для спрощення опустимо нижній індекс HCl та приймемо для визначеності, що у рівнянні (9.5) стоїть знак "–", тобто

$$E = E^o - 2\theta \lg a_{\pm}. \quad (9.6)$$

Оскільки для HCl $\ln a_{\pm} = \ln m + \ln \gamma_{\pm}$, де m – моляльність електроліту у розчині, то можна записати

$$E = E^o - 2\theta \lg m - 2\theta \lg \gamma_{\pm}. \quad (9.7)$$

Для використання цього рівняння з метою розрахунку коефіцієнтів активності необхідно знання величини стандартної ЕРС кола, яка у загальному випадку невідома.

Для експериментального визначення E^o використовують методику, яка ґрунтується на наступних положеннях. Згідно з теорією Дебая та Хюккеля, для 1-1 зарядних електролітів (до яких належить HCl) при низьких концентраціях у розчині (до 0.01 моль/кг) середньоіонний коефіцієнт активності визначається рівнянням

$$\lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{m}, \quad (9.8)$$

де A – коефіцієнт теорії Дебая–Хюккеля, $A = 1,825 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}$; для водних розчинів при 298 К A дорівнює 0,51. При більших концентраціях електроліту для опису концентраційної залежності коефіцієнтів активності можна використовувати рівняння

$$\lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{m} + bm, \quad (9.9)$$

де b – емпіричний коефіцієнт. Поєднуючи рівняння (9.7) з рівнянням (9.8) та використовуючи допоміжну функцію E' , яка згідно з визначенням дорівнює

$$E' = E + 2\theta \lg m, \quad (9.10)$$

маємо

$$E' = E^o + 2\theta A\sqrt{m}. \quad (9.11)$$

Згідно з рівнянням (9.11), величина E' лінійно змінюється із зміною $\sqrt{m}$, тому, проводячи екстраполяцію графіка залежності E' від $\sqrt{m}$ на значення $\sqrt{m}=0$, можна знайти стандартну ЕРС кола E^o . При роботі в області концентрацій електроліту більших, ніж 0,01 моль/кг, для знаходження величини E^o використовують допоміжну функцію E'' , яка дорівнює

$$E'' = E + 2\theta \lg m - 2\theta A\sqrt{m}. \quad (9.12)$$

Поєднуючи рівняння (9.7) з рівняннями (9.9) та (9.12), маємо

$$E'' = E^o - 2\theta bm. \quad (9.13)$$

Очевидно, що функція E'' лінійно залежить від моляльності розчину, тому екстраполяцією графіка E'' від m на значення $m=0$ можна знайти стандартну ЕРС кола.

Таким чином, для визначення E^o за експериментальними даними про концентраційну залежність ЕРС гальванічного кола (II) необхідно розрахувати функції E' та E'' , побудувати графіки їх залежності відповідно від $\sqrt{m}$ та m , а потім екстраполяцією цих залежностей на нульове значення їх аргументу знайти величину E^o (рис. 9.8).

Якщо стандартна ЕРС кола (II) відома, то для розрахунку коефіцієнтів активності використовують рівняння (7), яке розв'язують відносно $\gamma_{\pm}$

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E^o - E}{2\theta} - \lg m. \quad (9.14)$$

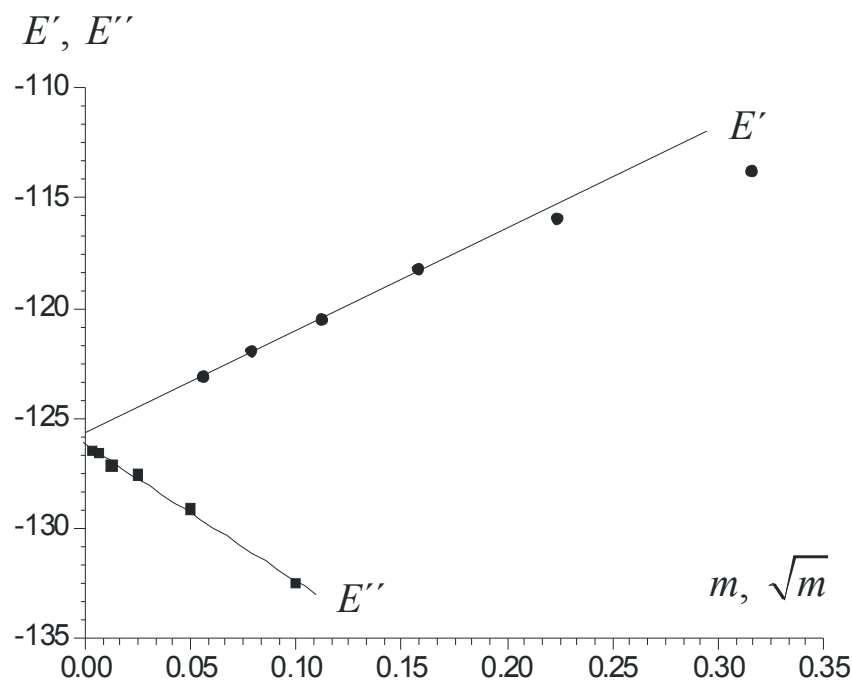


Рис. 9.8. Екстраполяційне визначення стандартної ЕРС гальванічного кола

Порядок виконання роботи

1. Готують 5-6 розчинів сильного електроліту (HCl або NaCl) з максимальною концентрацією до 0,1 моль/кг.

2. За допомогою електричної схеми, що включає потенціометр, вимірюють ЕРС кола (II) або (IV), що містить розчини сильного електроліту. Вимірювання починають з найбільш розведеного розчину, для кожного розчину виконують не менше двох заповнень комірки. У разі, якщо значення ЕРС для двох заповнень значно розрізняються, виконують третє заповнення.

3. Визначають знак, що стоїть перед доданком $2\theta \lg a_{\pm}$ у рівнянні (9.5). Для цього необхідно проаналізувати залежність експериментальних значень ЕРС від концентрації електроліту у системі. Якщо величина ЕРС зростає із ростом концентрації, то знак "+", якщо зменшується, то знак "-".

4. Розраховують значення функцій E' та E'' , причому, якщо попередньо визначено, що рівняння (9.5) містить знак "-" у розрахунках використовують рівняння (9.10) та (9.12). Якщо ж встановлено, що у рівнянні (9.5) стоїть знак "+" розрахунки ведуть за такими рівняннями

$$E' = E^o - 2\theta A\sqrt{m} \text{ та } E'' = E - 2\theta \lg m + 2\theta A\sqrt{m}.$$

5. Будують графіки залежності E' від $\sqrt{m}$ та E'' від m .

6. Проводять графічну екстраполяцію залежностей E' від $\sqrt{m}$ та E'' від m на нульове значення аргументу та визначають стандартну ЕРС кола (рис. 9.8).

7. Розраховують середньоіонні коефіцієнти активності для кожного розчину, причому, якщо у рівнянні (9.5) стоїть знак "-", то для розрахунку використовують рівняння (9.14), у іншому випадку розрахунки ведуть за рівнянням

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E - E^o}{2\theta} - \lg m.$$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №16.

ВИЗНАЧЕННЯ ДОБУТКУ РОЗЧИННОСТІ СОЛІ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Мета роботи: визначити добуток розчинності галогеніду срібла (AgCl , AgBr або AgI) потенціометричним методом.

У розчинах, що містять малорозчинний електроліт, встановлюється рівновага між нерозчинною кристалічною фазою та іонами у розчині, якій відповідає рівність хімічних потенціалів твердої солі та іонів. Константа цієї рівноваги для бінарного електроліту, наприклад, хлориду срібла, має вигляд

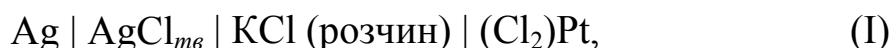
$$K = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}, \text{тв}}},$$

де a_{Ag^+} та a_{Cl^-} – активності іонів у розчині, $a_{\text{AgCl}, \text{тв}}$ – активність твердої фази солі. Оскільки активність твердої фази є сталою величиною, то її можна перенести до лівої частини цього рівняння. Це дозволяє записати

$$K_s = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = \text{const},$$

де K_s – добуток розчинності, величина якого залежить від температури та не змінюється при додаванні інших електролітів. Таким чином, якщо розчин є насиченим відносно малорозчинного електроліту, добуток активностей його іонів є сталою величиною. Це дозволяє пояснити різке зниження розчинності солі при додаванні електролітів, що мають однойменні з малорозчинною сіллю іони, а також невелике зростання розчинності цієї солі при додаванні електролітів, що не містять однойменних іонів.

Розчинність деяких малорозчинних солей можна визначити за вимірюваннями ЕРС кіл без переносу. При цьому один з електродів кола повинен бути оборотним по відношенню до катіонів, а інший – до аніонів, які входять до складу солі. Наприклад, для визначення добутку розчинності хлориду срібла можна використати коло (I)



ЕРС якого при стандартному тиску газоподібного хлору визначається рівнянням

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) = E^o - \theta \lg K_s, \quad (9.15)$$

де $\theta = 2,303RT/F$. Це дозволяє легко розрахувати добуток розчинності з експериментальних даних про ЕРС кола (I), оскільки E^o цього кола є довідковою величиною, яка дорівнює різниці стандартних потенціалів хлорного та срібного електродів.

Але у багатьох випадках не вдається підібрати електроди, оборотні до катіонів і аніонів малорозчинної солі, тому частіше використовуються кола з переносом, в яких у сумарному електрохімічному процесі бере участь лише один з іонів досліджуваної солі. Наприклад, якщо вивчається розчинність хлориду срібла, то можна використовувати гальванічне коло наступного типу



Умовно це коло можна розглядати як концентраційне, що складається з двох срібних електродів, причому електрод, записаний зліва, містить розчин KCl, до якого додається невелика кількість твердого AgCl. Потенціали електродів кола (II) визначаються рівняннями

$$\varphi_1 = \varphi^o + \theta \lg a_{\text{Ag}^+ (\text{у розчині AgNO}_3)}, \quad (9.16)$$

$$\varphi_2 = \varphi^o + \theta \lg a_{\text{Ag}^+ (\text{у розчині KCl})}. \quad (9.17)$$

Оскільки активність іонів срібла у розчині AgNO_3 значно вище, ніж у розчині, що містить KCl , то правий електрод кола (II) є позитивним, а ЕРС кола визначається рівнянням

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_D = \theta \lg \frac{a_{\text{Ag}^+ (\text{у розчині AgNO}_3)}}{a_{\text{Ag}^+ (\text{у розчині KCl})}}, \quad (9.18)$$

де φ_D – дифузійний потенціал, для зменшення якого звичайно використовують сольовий міст, що містить концентрований розчин деяких солей (KCl , KNO_3 , NH_4Cl та інші). Оскільки для розчину KCl , що містить тверду фазу AgCl ,

$$a_{\text{Ag}^+ (\text{у розчині KCl})} = K_s / a_{\text{Cl}^- (\text{у розчині KCl})},$$

то

$$E = \theta \lg \left(a_{\text{Ag}^+ (\text{у розчині AgNO}_3)} \cdot a_{\text{Cl}^- (\text{у розчині KCl})} \right) - \theta \lg K_s.$$

Приймаючи, що коефіцієнти активності іонів дорівнюють середньоіонним коефіцієнтам активності солей, одержуємо

$$E = \theta \lg \left(c_{\text{AgNO}_3} \cdot \gamma_{\pm \text{AgNO}_3} \cdot c_{\text{KCl}} \cdot \gamma_{\pm \text{KCl}} \right) - \theta \lg K_s.$$

Звідси витікає рівняння, яке використовують для обчислення добутку розчинності

$$\lg K_s = \lg \left(c_{\text{AgNO}_3} \cdot \gamma_{\pm \text{AgNO}_3} \cdot c_{\text{KCl}} \cdot \gamma_{\pm \text{KCl}} \right) - E / \theta. \quad (9.19)$$

Порядок виконання роботи

1. Збирають гальванічне коло, яке складається з двох хлоридсрібних електродів та сольового моста (рис. 9.9). Комірку першого електрода заповнюють розчином галогеніду калію (KCl , KBr або KI) з додаванням 1-2 крапель розчину нітрату срібла для

утворення осаду AgI , а другого – розчином AgNO_3 ; концентрацію розчинів вказує викладач.

2. Для вимірювання ЕРС збирають схему з трьома магазинами опорів та підключають до неї гальванічне коло. Вимірювання проводять не менше ніж два рази для кожного розчину галогеніду калію. Кількість таких розчинів та їх концентрацію вказує викладач.

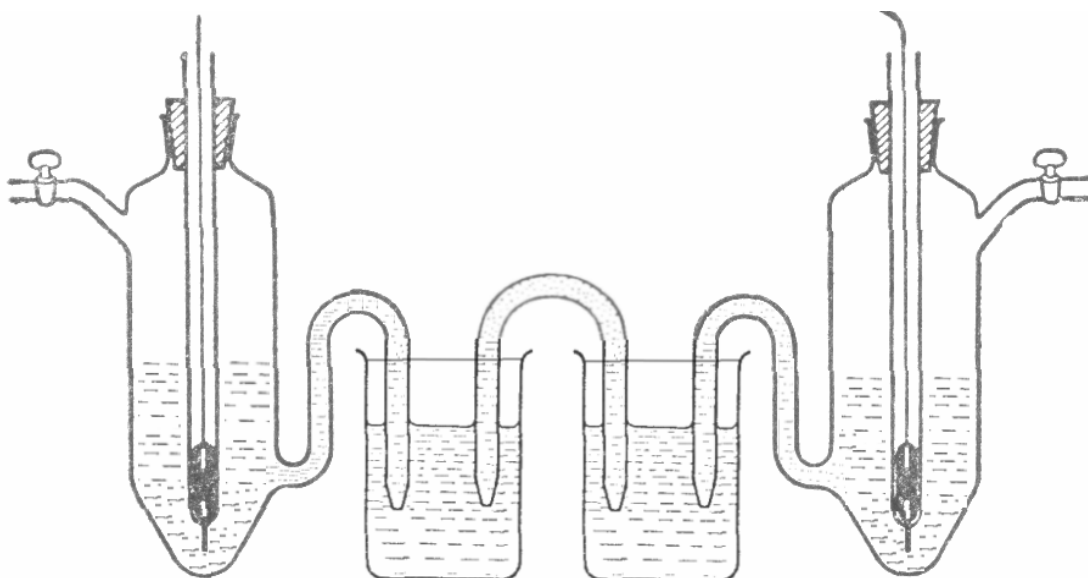


Рис. 9.9. Гальванічне коло, що використовується для визначення добутку розчинності

3. Добуток розчинності галогеніду срібла розраховують за формулою (9.19) з використанням довідкових значень коефіцієнтів активності нітрату срібла та галогеніду калію.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №17.

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ВІДДАЧІ АКУМУЛЯТОРА

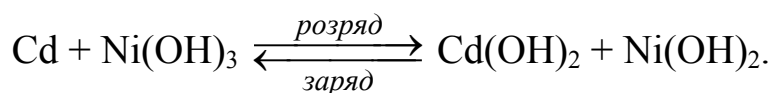
Мета роботи: визначення коефіцієнта віддачі лужного акумулятора за струмом і за енергією за результатами проведення циклу заряд – розряд.

Найбільш поширеними лужними акумуляторами є нікель-кадмієвий та залізо-нікелевий, які мають схожі характеристики. Вони

надійні у роботі та прості в експлуатації. В основі роботи нікель-кадмієвого акумулятора лежить електрохімічна система



Сумарна реакція, що перебігає при роботі такого акумулятора, може бути представлена таким рівнянням:



Корпус лужного акумулятора виготовляють з нікельованого заліза, бокові стінки для збільшення міцності піддають гофруванню. Число позитивних пластин завжди на одну більше, ніж негативних. Між негативними та позитивними пластинами розташовані ебонітові прокладки. Крайні позитивні пластини не ізолюються від стінок корпусу, тому він є позитивним полюсом акумулятора. Між дном корпусу і нижніми краями пластин є вільний простір, що перешкоджає короткому замиканню акумулятора при потраплянні активної маси електродів на дно судини. ЕРС зарядженого акумулятора становить 1,75-1,8 В; розрядженого – 1,0-0,8 В. Коефіцієнт корисної дії лужних акумуляторів близький до 60%. Термін служби складає 5000-1000 циклів заряд-розряд.

Порядок виконання роботи

Роботу починають із зовнішнього огляду акумулятора. Основну увагу звертають на стан гайок та шайб, що повинні мати чисту контактну поверхню. Якщо вони вкриті шаром карбонату, то білий наліт видаляють ватним тампоном, що змочують 3% розчином борної кислоти. Наліт іржі знімають наждачним папером. Потім за допомогою ареометра визначають густину електроліту, яка повинна бути близька 1.1 г/мл. Також необхідно визначити рівень електроліту над верхнім краєм пластин, який має бути не менше 15 мм. Це роблять за допомогою скляної трубки, яку занурюють усередину акумулятора до зіткнення з пластинами. Після цього верхній кінець трубки закривають пальцем, а трубку виймають з акумулятора. Стоп рідини в трубці вказує рівень розчину лугу в акумуляторі.

Потім збирають схему, зображену на рис. 9.10. В електричне коло послідовно включають джерело постійного струму (1), акумулятор (2),

амперметр (3), реостат (4) і паралельно з акумулятором вольтметр (5). Перемикач (6) ставлять у положення розряд і визначають напругу на пластинах акумулятора. На підставі значення напруги роблять висновок про те, заряджений чи розряджений акумулятор та приступають до зарядки, або до розрядки акумулятора. Сила зарядного струму складає $1/4$ від ємності акумулятора, сила розрядного струму вдвічі менша за силу зарядного струму.

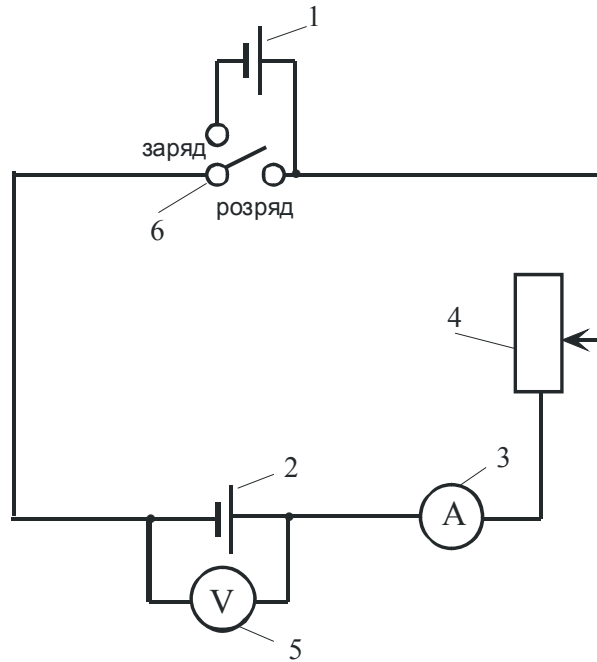


Рис. 9.10. Схема приладу для дослідження циклу заряд–розряд акумулятора

У процесі заряду і розряду в електричному колі за допомогою реостата підтримують постійну силу струму. Через однакові проміжки часу за допомогою вольтметра вимірюють напругу на пластинах акумулятора та заносять ці результати до зошиту.

За експериментальними даними будують криві заряду і розряду акумулятора у координатах „напруга – час” і визначають кількість енергії, яку отримав та віддав акумулятор під час робочого циклу, а також коефіцієнт віддачі акумулятора за струмом (η_I) та енергією (η_E).

Розрахунок за струмом: кількість електрики $Q = It$,

$$\eta_I = Q_{\text{розряд}} / Q_{\text{заряд}}.$$

Розрахунок за енергією: кількість енергії $E = \int IU(t)dt$,

$$\eta_E = E_{\text{розряд}} / E_{\text{заряд}}.$$

Величини інтегралів $\int IU(t)dt$ визначають графічним методом аналогічно до того, як описано у розділі „Кріоскопія” (стор.71) або аналітичним методом з використанням комп'ютерних програм.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №18.

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОЇ КИСЛОТИ МЕТОДОМ ЕРС У ГАЛЬВАНИЧНИХ КОЛАХ З ПЕРЕНОСОМ

Мета роботи: визначення константи дисоціації слабкої кислоти за даними ЕРС електрохімічного кола з переносом.

Для визначення константи дисоціації кислот потенціометричним методом можна використовувати коло з переносом типу



де HA_1 – слабка досліджувана кислота; HA_2 – слабка кислота, що використовується як стандарт, тобто з відомою константою дисоціації; MeA_1 та MeA_2 – солі цих кислот. Оскільки потенціал хінгідронного електрода визначається рівнянням

$$\varphi = \varphi^o + \frac{2,303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = \varphi^o + \theta \lg a_{\text{H}^+}, \quad (9.20)$$

де φ^o – стандартний потенціал електрода; a_{H^+} – активність іонів водню у розчині, то ЕРС кола (I) дорівнює

$$E_1 = \theta \lg \frac{a_2}{a_1}, \quad (9.21)$$

де a_1 та a_2 – активність іонів водню в розчинах, що знаходяться у лівому і правому напівелементах кола (I), відповідно. Оскільки активність іонів водню у буферному розчині, що містить слабку кислоту та її сіль, визначається рівнянням

$$a_{\text{H}^+} = K \frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}},$$

де K – константа дисоціації кислоти, a_{HA} та a_{A^-} – активності кислоти та її аніона в розчині, то рівняння (9.21) можна перетворити таким чином:

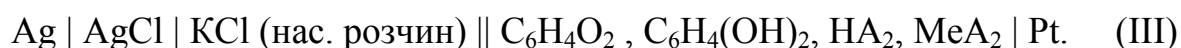
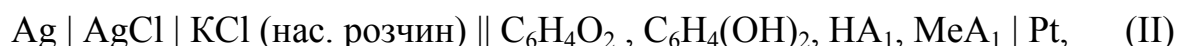
$$E_1 = \theta \lg \frac{K_2}{K_1} + \theta \lg \left(\frac{a_{\text{HA}_2}}{a_{\text{A}_2^-}} \cdot \frac{a_{\text{A}_1^-}}{a_{\text{HA}_1}} \right), \quad (9.22)$$

де K_1 та K_2 – константи дисоціації досліджуваної та стандартної кислот. Використовуючи величину $\text{p}K$ і перетворюючи рівняння (9.22), одержуємо рівняння для розрахунку невідомої константи дисоціації

$$\text{p}K_1 = \text{p}K_2 + \frac{E_1}{\theta} - \lg \frac{a_{\text{HA}_2} a_{\text{A}_1^-}}{a_{\text{HA}_1} a_{\text{A}_2^-}} = \text{p}K_2 + \frac{E_1}{\theta} - \lg \frac{m_{\text{HA}_2} m_{\text{A}_1^-}}{m_{\text{HA}_1} m_{\text{A}_2^-}} - \lg \frac{\gamma_{\text{HA}_2} \gamma_{\text{A}_1^-}}{\gamma_{\text{HA}_1} \gamma_{\text{A}_2^-}}, \quad (9.23)$$

де m і γ – відповідні моляльності та коефіцієнти активності.

У практичній роботі використовують вимірювання ЕРС гальванічних кіл, що складаються з насиченого хлоридсрібного та хінгідронного електродів



Якщо при вимірюваннях у колах (II) і (III) використовується один і той же хлоридсрібний електрод, а величина дифузійного потенціалу в них однакова, то величина ЕРС, що входить до рівняння (9.23), дорівнює різниці ЕРС кіл (III) та (II)

$$E_1 = E_{\text{III}} - E_{\text{II}}. \quad (9.24)$$

Буферні розчини, що використовуються у колах (II) та (III), готують нейтралізацією розчинів кислот з відомою концентрацією. У буферні розчини також додають надлишок фоновому електроліту, наприклад, хлориду калію, так, щоб іонні сили в розчинах обох кислот були однакові. Це забезпечує сталість дифузійного потенціалу у

гальванічних колах (II) та (III), а також наближення останнього доданка у рівнянні (9.23) до нуля.

Для визначення ЕРС у хімічний стаканчик наливають такий об'єм буферного розчину, щоб робоча частина електродів була цілком занурена до розчину, потім додають невелику кількість хінгідрону. Величину ЕРС гальванічного елемента вимірюють за допомогою рН метра-мілівольтметра.

Порядок виконання роботи

1. Титруванням визначають концентрацію розчину досліджуваної кислоти.

2. Готують робочі розчини стандартної та досліджуваної кислот з однаковою концентрацією. Значення концентрацій кислот у цих розчинах повинні знаходитись у межах $0,005 \div 0,015$ моль/л, точне значення концентрації вказує викладач.

3. Нейтралізацією кислот розчином NaOH (ступінь відтитрованості вказує викладач) готують буферні розчини.

4. Додають до буферних розчинів однакову кількість фонові солі (NaCl або KCl) так, щоб їх концентрація перевищувала концентрацію кислот не менше ніж у п'ять разів.

5. Вимірюють ЕРС кіл з переносом (II) і (III). Звичайно роблять по три заповнення електрохімічного кола приготовленими розчинами.

6. Розраховують ЕРС кола (I) за рівнянням (9.24) та константу дисоціації досліджуваної кислоти за рівнянням (9.23).

ТЕМА 10. ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Електрична провідність розчинів електролітів зумовлена переносом заряджених частинок – іонів. Кількість електрики, що проходить через поперечний переріз такого провідника за одиницю часу, залежить від концентрації розчиненої речовини, природи іонів і розчинника, температури та градієнта потенціалу. Опір однорідного провідника прямо пропорційний його довжині l та зворотній площі його поперечного перерізу s :

$$R = \rho \frac{l}{s},$$

де ρ – питомий опір провідника. При вивченні розчинів використовують величину електропровідності, яка обернено-пропорційна опору

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{s}{l} = \kappa \frac{s}{l},$$

де κ – *питома електропровідність* розчину. Ця величина дорівнює електропровідності розчину, що знаходиться між електродами з площею 1 м^2 , які закріплені на відстані 1 м . У системі СІ вона має одиниці вимірювання $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ або $\text{Сименс} \cdot \text{м}^{-1}$, у експериментальній роботі часто використовують величини κ , виражені в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Велике значення при дослідженні розчинів електролітів мають молярна (λ) та еквівалентна (λ^*) електричні провідності. Ці величини дорівнюють електропровідності розчину, що містить один моль або еквівалент розчиненої речовини та знаходиться між електродами, які розташовані на відстані 1 метр . Відповідно до визначення

$$\lambda = \kappa / c,$$

$$\lambda^* = \frac{\lambda}{z_+ \nu_+} = \frac{\lambda}{z_- \nu_-},$$

де z_+ і z_- , ν_+ і ν_- – заряд катіонів і аніонів, що утворюються при дисоціації електроліту, та число катіонів і аніонів у молекулі

електроліту. Одиниця вимірювання молярної електропровідності у системі СІ – $\text{м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Однак на практиці часто використовують величини λ , виражені у $\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; при використанні таких одиниць вимірювання молярна електропровідність звичайних розчинів складає від 1 до декількох сотень. Якщо κ виражена в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а концентрація – у моль/л, то

$$\lambda = 1000\kappa / c.$$

Для електролітів 1-1 валентного типу молярна й еквівалентна електропровідності розчинів збігаються.

При експериментальному визначенні електропровідності розчинів використовують комірку із платиновими електродами, до якої для вимірювання опору підключають реохордний міст або міст перемінного струму. Найпростіша мостова схема (рис. 10.1) складається з чотирьох опорів (один з яких – R_x – складає розчин, що вивчається), джерело струму та нуль-інструмент G . Опори R_1 - R_x є плічми моста. Якщо величини опорів R_1 - R_x довільні, то при замиканні ключа K електричний струм піде не тільки через ці опори, але й через нуль-інструмент. Це зумовлено тим, що потенціали точок, до яких він підключений, у загальному випадку відрізняються. Однак, якщо значення опорів R_1 - R_3 змінювати (усі чи одне з них), то можна досягти такого співвідношення між опорами плечей мосту, при якому струм через нуль-інструмент проходити не буде. Такий стан мосту буде досягнутий, якщо виконується співвідношення $R_1 / R_2 = R_3 / R_x$. Тому у момент відсутності струму у колі гальванометра можна легко розрахувати опір провідника, що досліджується, якщо відомі опори R_1 , R_2 та R_3 . При вимірюванні опору провідників 2-го роду, якими є розчини електролітів, звичайно використовують перемінний струм. Використання постійного струму у мостовій схемі можливе, але пов'язане з певними труднощами, які зумовлені тим, що проходження такого струму викликає хімічні та концентраційні зміни на границі розчину електроліту і поверхні електродів, у результаті чого опір провідника може помітно змінюватися у процесі вимірювання.

Вимірювання електричної провідності розчинів проводять у спеціальній судині – кондуктометричній комірці, яка виготовляється зі скла та містить металеві електроди, розташовані на певній відстані

(рис. 10.2). Шар розчину між електродами дорівнює довжині рідкого провідника, а площа металевих електродів – площі поперечного перерізу рідкого провідника. Кондуктометрична комірка повинна задовольняти таким вимогам: а) відстань між електродами та їх площа мають бути сталими; б) електроди повинні бути хімічно стійкими, тобто не вступати у хімічну реакцію з розчином, електропровідність якого досліджується; в) електроди не повинні поляризуватися. Для виконання цих вимог використовують платиновані платинові електроди, тобто платинові електроди, поверхня яких електролітично покривається високодисперсною платиною.

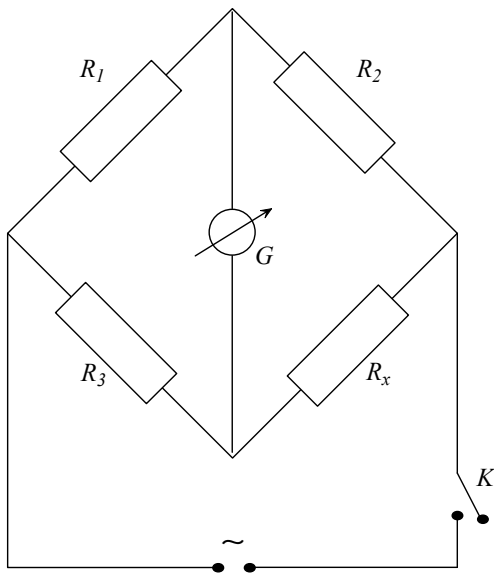


Рис. 10.1. Схема моста для вимірювання електропровідності

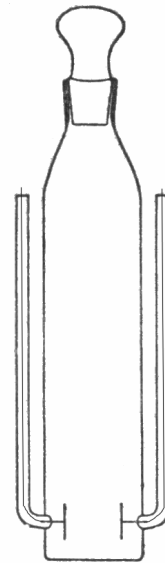


Рис. 10.2. Комірка для вимірювання електричної провідності розчинів

Оскільки електропровідність розчину залежить від температури, то при проведенні вимірювань комірку занурюють у термостат.

Якщо опір розчину R , що міститься у комірці, відомий, то питому електропровідність розчину можна розрахувати за рівнянням

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{s},$$

тут l – відстань між електродами, s – їх площа. Оскільки під час вимірювання параметри l та s кондуктометричної комірки залишаються сталими, то й відношення l/s є константою, яка відома як стала кондуктометричної комірки β . Таким чином,

$$\kappa = \frac{1}{R} \beta.$$

Величину β визначають, вимірюючи опір розчину з відомим значенням κ , найчастіше для цього використовують розчини хлориду калію.

Методи дослідження властивостей розчинів, засновані на вимірюванні електропровідності, називають *кондуктометрією*. Найчастіше кондуктометрія використовується для визначення концентрацій речовин у розчинах у вигляді кондуктометричного титрування, а також для визначення констант дисоціації, асоціації та комплексоутворення.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №19.

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ МЕТОДОМ ВИМІРЮВАННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОВІДНОСТІ РОЗЧИНУ

Мета роботи: дослідження електричної провідності розчинів слабкого електроліту, визначення константи його дисоціації.

Ступінь дисоціації слабкого електроліту α при невеликих концентраціях розчину можна обчислити як відношення молярної електричної провідності до граничної молярної провідності $\alpha = \lambda / \lambda^0$. Використовуючи закон розведення Оствальда, маємо

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 c}{(\lambda^0)^2} \frac{1}{1 - \lambda / (\lambda^0)^2} = \frac{\lambda^2 c \lambda^0}{(\lambda^0)^2 (\lambda^0 - \lambda)} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)},$$

де K та α – константа та ступінь дисоціації відповідно. Таким чином, для розрахунку K необхідно знати граничну молярну провідність електроліту та для розчину з відомою концентрацією визначити величину λ . При відсутності даних про λ^0 речовини, що досліджується, використовують *рівняння Крауса та Брея*

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{1}{(\lambda^0)^2 K} \lambda c,$$

яке є лінійним у координатах $1/\lambda - \lambda c$. Це дозволяє провести графічну екстраполяцію для серії даних з електропровідності розчинів з різною концентрацією електроліту та одночасно знаходити i константу, i граничну молярну електропровідність.

Порядок виконання роботи

1. Готують розчини слабого електроліту (електроліт, кількість розчинів та їх концентрацію вказує викладач).

2. У кондуктометричну комірку наливають дистильовану воду, яку використовували для приготування розчинів, занурюють її у термостат та підключають електроди до приладу, який буде використовуватися для вимірювання опору. Звичайна температура у термостаті дорівнює 25 °С, але за вказівкою викладача вона може бути змінена. Через 15 хвилин термостатування вода у комірці набуває необхідної температури, після чого можна проводити вимірювання її опору. Для води та кожного з розчинів, що використовуються в роботі, виконують по три заповнення комірки з подальшим термостатуванням та вимірюванням опору.

3. Проводять вимірювання опору розчинів слабого електроліту, починаючи з розчину з найменшою концентрацією та поступово переходячи до більш концентрованих.

4. Операції, зазначені у пункті 2), повторюють для стандартного розчину KCl з концентрацією 0,02 моль/л.

5. Константу кондуктометричної комірки розраховують, використовуючи експериментальні дані з опору розчину KCl та довідкові дані з питомої електричної провідності

$$\beta = R_{\text{KCl}} \cdot \kappa_{\text{KCl}}.$$

6. Розраховують питому електропровідність води за формулою

$$\kappa(\text{H}_2\text{O}) = \beta / R(\text{H}_2\text{O}).$$

7. Для кожного розчину слабого електроліту розраховують питому електропровідність

$$\kappa(\text{HA}) = \beta / R(\text{HA}).$$

Потім з кожної з одержаних величин віднімають $\kappa(\text{H}_2\text{O})$

$$\kappa = \kappa(\text{HA}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}),$$

та розраховують молярну електропровідність розчину

$$\lambda = 1000\kappa / c,$$

а також константу дисоціації

$$K = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)}.$$

8. Якщо у роботі було використано більше ніж 4 розчини електроліту з різними концентраціями, будують лінійний графік залежності $1/\lambda$ від λc . Екстраполяцією прямої на $\lambda c = 0$ визначають величину $1/\lambda^0$ та розраховують λ^0 (рис. 10.3). Знаходять тангенс кута

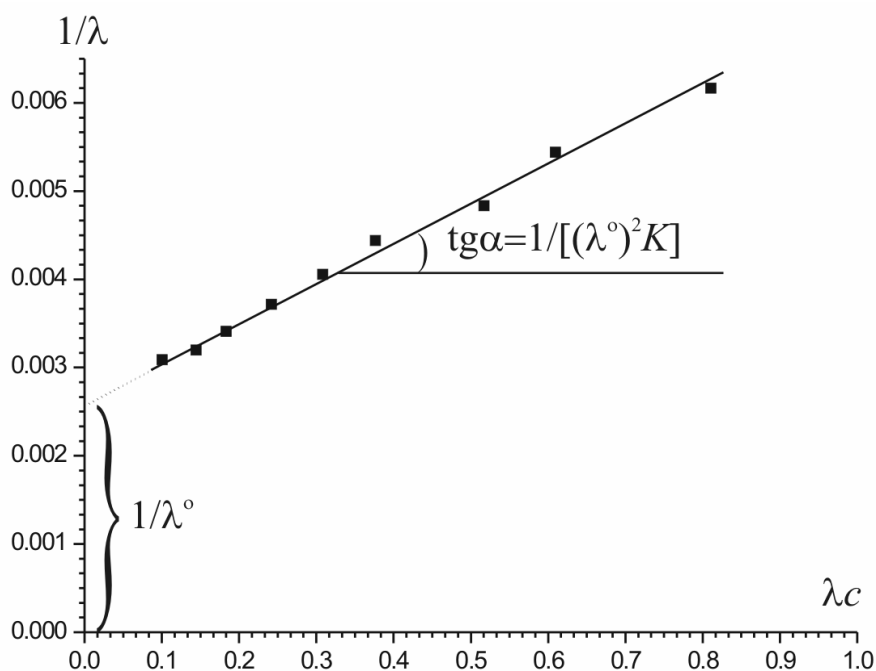


Рис. 10.3. Визначення константи дисоціації слабкого електроліту за кондуктометричними даними відповідно до рівняння Крауса та Брея

нахилу прямої $1/\lambda - \lambda c$, який дорівнює $1/[(\lambda^0)^2 K]$ та розраховують константу дисоціації слабкого електроліту, використовуючи величину λ^0 , знайдену екстраполяцією. Величини λ^0 та K порівнюють з довідковими даними.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №20. КОНДУКТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Мета роботи: визначення концентрації електролітів у розчині методом кондуктометричного титрування.

При проведенні кондуктометричного титрування точку еквівалентності визначають по зламах на залежності електропровідності розчину від об'єму титранту, що додається до розчину (загальні відомості про титрування наведено у роботі "Потенціометричне титрування"). Кондуктометричне визначення концентрації можна проводити у забарвлених та мутних середовищах, де застосування індикаторів затруднено. Для проведення такого аналізу необхідно, щоб при додаванні титранту перебігала реакція, у результаті якої змінювалася б кількість або тип іонів у розчині, що, у свою чергу, викликало би зміну його електропровідності. У цій якості можуть бути використані реакції нейтралізації, осадження або комплексоутворення. Точку кінця титрування або точку еквівалентності, яка відповідає еквівалентності кількості титрованої речовини та титранту, при кондуктометричному титруванні визначають за допомогою кривої титрування – графіку залежності електропровідності розчину від об'єму або кількості титранту, що додається.

Розглянемо кислотно-основне кондуктометричне титрування, наприклад, титрування розчину HCl розчином NaOH . У цьому випадку при додаванні титранту іони H^+ , що знаходяться у розчині внаслідок дисоціації HCl , будуть зв'язуватися з іонами OH^- , що додаються. У результаті цього в розчині буде відбуватися заміна іонів водню на еквівалентну кількість іонів натрію, загальне ж число іонів у розчині залишається сталим. Електропровідність розчину при цьому буде знижуватися оскільки рухливість іонів водню вище, ніж іонів натрію. Така залежність електричної провідності буде спостерігатися до точки еквівалентності. Коли вся кислота, що знаходилася у вихідному розчині, буде нейтралізована, додавання титранту буде призводити до збільшення кількості іонів у розчині і, відповідно, до росту електропровідності. Таким чином, крива титрування сильної кислоти сильною основою буде мати мінімум, який відповідає точці еквівалентності. Інший тип кривої титрування спостерігається при

титруванні розчину слабкої кислоти сильною основою. Слабка кислота, наприклад, оцтова, має низький ступінь дисоціації, тому її розчин має незначну електропровідність. При поступовому додаванні до такого розчину сильної основи відбувається нейтралізація і утворюються сіль та вода. Солі слабких кислот та лугів, як правило, добре дисоціюють, тому утворення солі у розчині під час титрування призводить до збільшення числа іонів і росту електропровідності розчину. Після точки еквівалентності при титруванні слабкої кислоти розчином NaOH спостерігається різкіше зростання електропровідності, оскільки у розчині накопичуються іони OH^- , що мають дуже високу рухливість, та іони натрію. Таким чином, крива титрування слабкої кислоти сильною основою буде мати злам, що відповідає точці еквівалентності. Різний характер зміни електропровідності для сильних і слабких кислот дозволяє використовувати кондуктометричне титрування для визначення концентрації сильної і слабкої кислот при їх одночасному знаходженні у розчині. При цьому на кривій титрування будуть спостерігатися характерні злами, як і при окремому титруванні. Перший з них відповідає точці еквівалентності сильної кислоти, другий – слабкої, оскільки на початку титрування у присутності сильної кислоти слабка знаходиться у молекулярному стані та не вступає у реакцію нейтралізації. Схематично вид кривих кондуктометричного титрування показаний на рис. 10.4.

Для того, щоб нейтралізація однієї з кислот у суміші відбувалася тільки після закінчення титрування іншої, необхідно щоб їх здатність до дисоціації значно відрізнялася. Це можливо для кислот, константи дисоціації яких розрізняються не менше, ніж у 10000 разів.

Порядок виконання роботи

1. У скляну посудину вносять точно виміряний об'єм розчину кислоти або суміші двох кислот (об'єм та вид кислот визначає викладач). Для запобігання розбавлення розчину під час титрування до судини додають певну кількість дистильованої води та опускають платинові електроди.

2. Під час титрування до посудини за допомогою бюретки додають титрант порціями по 0,5-1,0 мл та кожного разу після ретельного перемішування розчину вимірюють його опір.

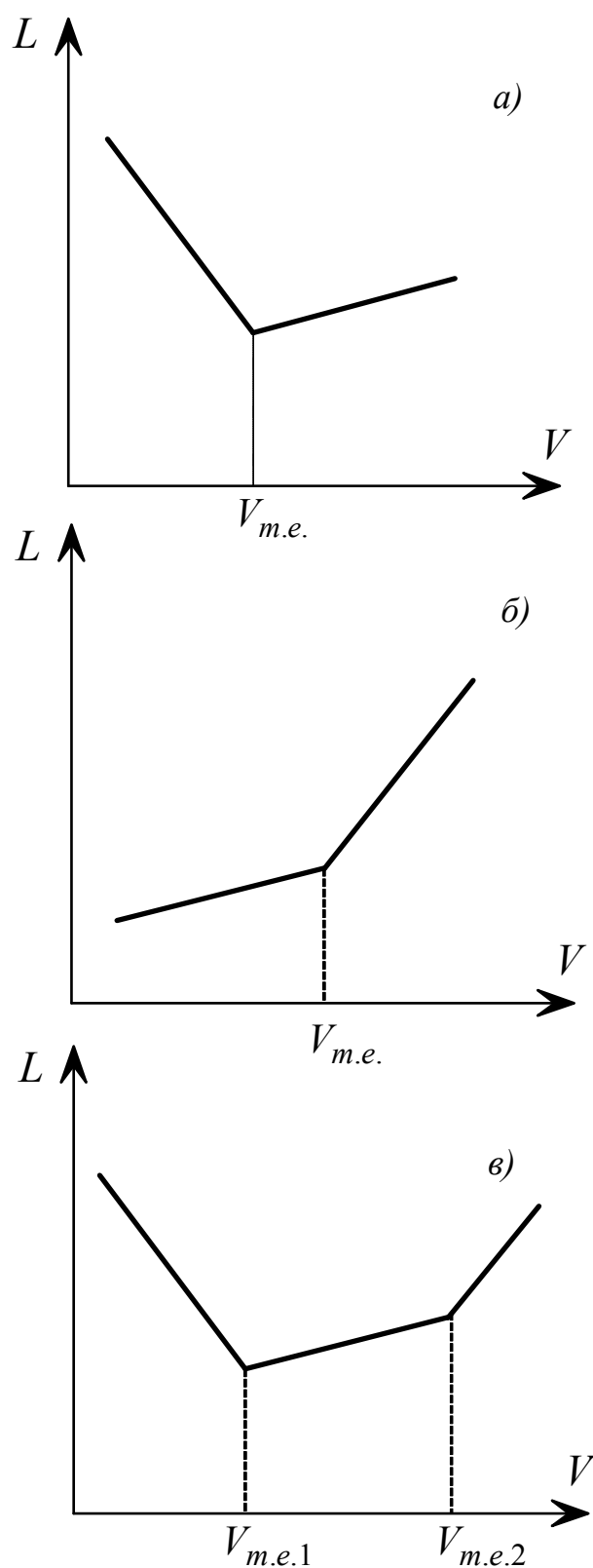


Рис. 10.4. Криві кондуктометричного титрування:
а) титрування сильної кислоти сильною основою;
б) титрування слабкої кислоти сильною основою;
в) титрування суміші сильної і слабкої кислот сильною основою

3. Додавання титранту продовжують доти, доки не зміниться характер залежності електропровідності від об'єму титранту, тобто до досягнення точки еквівалентності. Після точки еквівалентності також необхідно провести декілька вимірювань.

4. Побудувати графік залежності величини електричної провідності розчину від об'єму титранту. Точка перетину прямих на графіку відповідає точці еквівалентності.

5. Розрахувати концентрацію кислоти у розчині, що був взятий для титрування, за формулою

$$c_{HA} = c_{NaOH} \frac{V_{m.e.}}{V_{HA}},$$

де $V_{m.e.}$ – об'єм лугу, що відповідає точці еквівалентності; V_{HA} – об'єм розчину кислоти, що був взятий для титрування. Якщо для проведення роботи використовувалася суміш сильної та слабкої кислот, то концентрація сильної кислоти розраховується за вище вказаним рівнянням, а для розрахунку концентрації слабкої кислоти використовують рівняння

$$c_{HA} = c_{NaOH} \frac{V_{m.e.2} - V_{m.e.1}}{V_{HA}},$$

де $V_{m.e.1}$ – об'єм лугу, що відповідає точці еквівалентності сильної кислоти, $V_{m.e.2}$ – об'єм лугу, що відповідає точці еквівалентності слабкої кислоти, V_{HA} – об'єм слабкої кислоти, взятий для титрування.

ТЕМА 11. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Хімічна кінетика – розділ фізичної хімії, у якому вивчаються закономірності перебігу хімічного процесу в часі та його механізм.

У якості швидкості хімічної реакції розглядають величину зміни кількості речовини за одиницю часу в одиниці об'єму або зміну концентрації речовини за одиницю часу, якщо об'єм системи не змінюється. Швидкість реакції можна визначати за зменшенням концентрації одного з реагентів, або за збільшенням концентрації одного з продуктів реакції. Оскільки швидкість реакції є позитивною величиною, то в загальному випадку можна записати

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \pm \left(\frac{dc}{dt} \right)_V,$$

де знак плюс береться при розгляді концентрації продукту реакції, мінус – при розгляді концентрації реагенту.

Відповідно до *основного постулату хімічної кінетики*, швидкість реакції пропорційна концентраціям реагуючих речовин, що зведені у деякі ступені. Це положення іноді ще називають законом дії мас, а рівняння, що його описує – *кінетичним рівнянням реакції*. Так, для будь-якої реакції, яку в загальному вигляді можна записати як

$$\sum_{i=1}^l a_i A_i = \sum_{j=1}^m b_j B_j,$$

швидкість буде дорівнювати

$$v = k c_{A_1}^{n_1} \cdot c_{A_2}^{n_2} \cdot \dots \cdot c_{A_i}^{n_i},$$

де k – *константа швидкості реакції* (питома швидкість), що дорівнює швидкості реакції при одиничних концентраціях реагуючих речовин, n_1, n_2, n_i – *порядок реакції* за даною речовиною. Сума порядків по всіх речовинах визначає загальний порядок реакції. Константа швидкості реакції залежить від температури і природи реагентів.

В експериментальній практиці застосовують різні способи спостереження за розвитком хімічної реакції у часі. Зручними для проведення кінетичного дослідження є реакції, перебіг яких може бути припинений у визначений момент часу додаванням, наприклад, якого-небудь реагенту, що гальмує процес, чи охолодженням системи. Зупинивши перебіг реакції у такій системі, потім роблять хімічний аналіз її складу. Найбільш зручними для проведення кінетичного дослідження є методи, засновані на безперервному спостереженні за станом системи. Вибір методу аналізу системи залежить насамперед від природи реагуючих речовин і фізико-хімічних властивостей системи в цілому. Особливо важливими є такі методи, що допускають безперервне спостереження за ходом реакції без втручання в її хід, як, наприклад, вимірювання обертання площини поляризації або світлопоглинання. При дослідженні газових реакцій, що протікають зі зміною числа молекул, кінетичні розрахунки легко проводити на основі спостережень за зміною загального тиску в системі. При вивченні реакцій у розчинах, що супроводжуються виділенням слабкорозчинних газів, наприклад, азоту чи кисню, розрахунки ґрунтуються на вимірі тиску газу, що виділяється. Для спостереження за реакціями, що супроводжуються зміною концентрації кислот, лугів або солей застосовують періодичний відбір проб для титрування. При вивченні кінетики реакцій у розчинах дослідження проводять на основі вимірювання таких фізичних властивостей, як світлопоглинання, обертання площини поляризації, електропровідність, коефіцієнт заломлення.

Відповідно до емпіричного *правила Вант-Гоффа*, при зміні температури на 10 °С швидкість більшості реакцій збільшується приблизно у 2-4 рази. Очевидно, що це пов'язано з таким же збільшенням константи швидкості. Математично це правило записується так

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

де γ – *температурний коефіцієнт Вант-Гоффа*, що показує у скільки разів змінюється константа швидкості реакції при підвищенні

температури на 10 °С, звичайно він має величину від 2 до 4. Більш точно залежність константи швидкості від температури передається емпіричним рівнянням Арреніуса, відповідно до якого логарифм константи швидкості лінійно залежить від $1/T$

$$\ln k = A - \frac{B}{T}.$$

З цього рівняння випливає, що константа швидкості може бути представлена як добуток двох множників, один з яких залежить від температури, а інший – ні

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln k_o,$$

$$k = k_o e^{-E_a/RT},$$

де k_o – передекспоненційний множник, E_a – експериментальна енергія активації реакції. Відповідно до цих позначень маємо

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_p = \frac{E_a}{RT^2} \text{ або } \left(\frac{\partial \ln k}{\partial \frac{1}{T}} \right)_p = -\frac{E_a}{R}.$$

Коефіцієнти рівняння Арреніуса можуть бути легко знайдені, наприклад, графічним методом. Для цього необхідно побудувати графік залежності $\ln k$ від $1/T$, що є лінійним. Тангенс кута нахилу цієї прямої відповідає величині $-E_a/R$, а відрізок, що відсікається на осі ординат, $-\ln k_o$. Пояснення фізичного змісту коефіцієнтів k_o і E_a рівняння Арреніуса може бути зроблено на основі теоретичних уявлень хімічної кінетики.

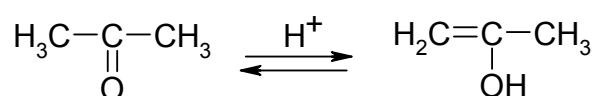
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №21.

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ ТА ЕНЕРГІЇ АКТИВАЦІЇ РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ ЙОДУ З АЦЕТОНОМ

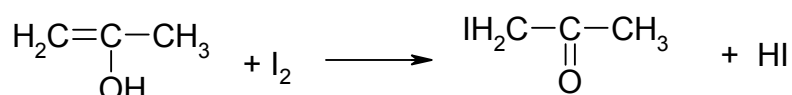
Мета роботи: дослідження кінетики реакції взаємодії йоду з ацетоном, визначення константи швидкості, температурного коефіцієнта та енергії активації цієї реакції.

Реакція йодування ацетону перебігає у дві стадії:

1) оборотна реакція енолізації ацетону, каталізатором якої є катіони H^+



2) взаємодія йоду з енольною формою



Перша реакція перебігає повільно, друга – швидко і практично необоротньо. Тому швидкість процесу взаємодії в цілому визначається швидкістю стадії енолізації ацетону, яка пропорційна концентрації ацетону та катіонів водню

$$v = \frac{dc}{dt} = k(c_{\text{o,H}^+} + c)(c_{\text{o,ац}} - c),$$

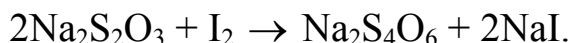
де $c_{\text{o,ац}}$ – вихідна концентрація ацетону, $c_{\text{o,H}^+}$ – вихідна концентрація іонів водню, c – зменшення концентрації ацетону, яка відповідає моменту часу t з початку реакції. Інтегрування цього рівняння дає вираз для розрахунку константи швидкості з експериментальних даних

$$k = \frac{1}{t(c_{\text{o,H}^+} + c_{\text{o,ац}})} \ln \frac{c_{\text{o,ац}} (c_{\text{o,H}^+} + c)}{c_{\text{o,H}^+} (c_{\text{o,ац}} - c)}.$$

Порядок виконання роботи

1. У мірну колбу об'ємом 250 мл наливають 25 мл 0,1 моль/л розчину йоду в 4%-ому розчині KI, додають 25 мл розчину HCl з концентрацією 1 моль/л і доливають дистильованою водою трохи нижче мітки (приблизно на 20-30 мл).

2. Колбу занурюють до термостату із зазначеною викладачем температурою і через 15-20 хвилин додають приблизно 1,5 г ацетону (наважку ацетону беруть на аналітичних терезах за допомогою пікнометра Оствальда). Після вливання ацетону вміст колби швидко доводять до мітки дистильованою водою, яка має таку ж саму температуру. Суміш енергійно збовтують і негайно за допомогою сухої піпетки відбирають з неї першу пробу в кількості 25 мл, а колбу ретельно закривають пробкою для уникнення випаровування ацетону та йоду. Час відбору першої проби приймають за час початку реакції йодування. Цю пробу виливають у колбу, що містить 25 мл розчину NaHCO_3 з концентрацією 0,1 моль/л. Концентрацію йоду у пробі визначають титруванням 0,005 моль/л розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у присутності крохмалю як індикатора, який додають у вигляді розчину в кінці титрування, коли розчин набуває солом'яного кольору. Реакція тіосульфату з йодом перебігає відповідно до рівняння



Згідно зі стехіометрією цієї реакції, у точці еквівалентності $2\nu_{\text{I}_2} = \nu_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, тому концентрація йоду у першій пробі (на початку реакції йодування) дорівнює

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

де $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ та $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та його об'єм, що пішов на титрування.

3. За ходом реакції спостерігають шляхом відбору й аналізу проб реакційної суміші через певні проміжки часу. Рекомендується відбирати проби приблизно через 30 хвилин після початку досліду при 20-25 °C, та приблизно через 15 хвилин при температурі більше 30 °C. Під час відбору проб реакційну колбу з термостату не виймати. Все дослідження триває дві-три години.

4. Для кожної з проб розраховують концентрацію йоду на час її відбору c_{t,I_2} , а потім і величину c – зменшення концентрації ацетону за час t

$$c = c_{o,I_2} - c_{t,I_2},$$

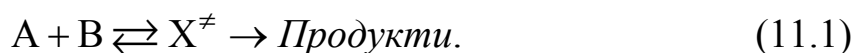
що дає можливість розрахунку константи швидкості.

5. Для кожної температури визначають середнє значення константи швидкості, розраховують температурний коефіцієнт та енергію активації реакції йодування ацетону.

СОЛЬОВІ ЕФЕКТИ У КІНЕТИЦІ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Ефекти зміни швидкості хімічної реакції в розчині під дією солей називаються *сольовими ефектами*. Вони можуть бути позитивними, якщо реакція прискорюється при додаванні солі у розчин, чи негативними – при уповільненні реакції. Сольові ефекти розділяють на *первинний сольовий ефект*, коли вплив солей на швидкість реакції визначається зміною коефіцієнтів активності реагентів, і *вторинний сольовий ефект*, якщо додавання солі призводить до зміни ефективної концентрації одного з реагентів. Також розрізняють *специфічний і неспецифічний сольові ефекти*. Перші можуть бути описані та пояснені на основі теорії сильних електролітів Дебая та Хюккеля з урахуванням тільки концентрації присутніх іонів та їх зарядів, але без розгляду природи іонів, другі ж викликаються явищами, які залежать від природи солі, що додається (розмір і форма кожного іону, що входять до складу солі, їх поляризуємість і т.д.).

Пояснення природи первинного сольового ефекту може бути проведено на основі теорії перехідного стану, відповідно до якої реакція між іонами А та В перебігає через рівноважне утворення активованого комплексу $X^\ddagger$, що потім розпадається на продукти реакції



Вперше кількісний опис первинного сольового ефекту був даний Бренстедом (1922 р.) та Б'єррумом (1924 р.). У його основі лежить розгляд окремих стадій процесу, що представлений схемою (11.1).

Швидкість утворення продуктів реакції v пропорційна до рівноважної концентрації активованого комплексу

$$v = k_1 [X^\ddagger] , \quad (11.2)$$

де k_1 – константа швидкості розпаду активованого комплексу. Оскільки константа рівноваги утворення активованого комплексу визначається активностями реагентів і комплексу

$$K = \frac{a_{X^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \cdot \frac{\gamma_{X^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B} , \quad (11.3)$$

то концентрація активованого комплексу визначається рівнянням

$$[X^\ddagger] = K[A][B] \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}} , \quad (11.4)$$

а швидкість реакції дорівнює

$$v = k_1 K[A][B] \cdot \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}} = k[A][B] . \quad (11.5)$$

Таким чином, константа швидкості реакції залежить від коефіцієнтів активності реагентів і активованого комплексу

$$k = k_1 K \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}} , \quad (11.6)$$

де k – константа швидкості у реальному розчині, а k_0 – константа швидкості у стандартному стані у даному розчиннику і при даній температурі, коли коефіцієнти активності учасників реакції дорівнюють одиниці. Логарифмуючи рівняння (11.6), отримуємо

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma_{X^\ddagger} . \quad (11.7)$$

Відповідно до теорії сильних електролітів Дебая та Хюккеля, концентраційний коефіцієнт активності іона у розчині визначається рівнянням

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + C_i I , \quad (11.8)$$

де A і B – константи теорії Дебая та Хюккеля, C_i – емпірична константа, a – параметр найбільшого зближення іонів, z_i – заряд іона, I – іонна сила розчину; $A = 1.825 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}$, якщо a виражено в ангстремах, то $B = 5.029 \cdot 10^9 / (\epsilon T)^{1/2}$; ϵ – діелектрична проникність розчинника, T – абсолютна температура; Об'єднуючи рівняння (11.7) та (11.8), маємо

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \left(z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2 \right) + CI,$$

$$\lg k = \lg k_0 + 2Az_A z_B \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + CI, \quad (11.9)$$

де z_A і z_B – заряди реагуючих іонів, $C = C_A + C_B - C_{X^\neq}$.

При невеликих іонних силах (менше ніж 0.01 моль/л), коли виконується граничний закон Дебая та Хюккеля, знаменник другого доданка у рівнянні (11.9) дорівнює одиниці, а внесок третього доданка незначний. Тому в цій області іонних концентрацій швидкість реакції визначається тільки зарядом частинок та іонною силою розчину

$$\lg k = \lg k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I}. \quad (11.10)$$

Рівняння (11.10) називають рівнянням Бренстеда–Б'єррума. Відповідно до цього рівняння, логарифм константи швидкості процесу повинен зростати лінійно з ростом величини $\sqrt{I}$ для реакцій між іонами з однаковими зарядами. У випадку ж іонів із протилежними зарядами повинно спостерігатися аналогічне уповільнення реакції.

Незважаючи на те, що при виведенні рівняння (11.9) вважалося, що реакція відбувається між іонами, його можна застосовувати, якщо один з реагентів не заряджений. У цьому разі добуток $z_A z_B$ дорівнює нулю і, при незначних концентраціях швидкість реакції не повинна залежати від присутності солі, тобто варто очікувати нульового сольового ефекту. Однак при великих концентраціях солей (більше ніж 1 моль/л), навіть якщо один з реагентів є незарядженою частинкою,

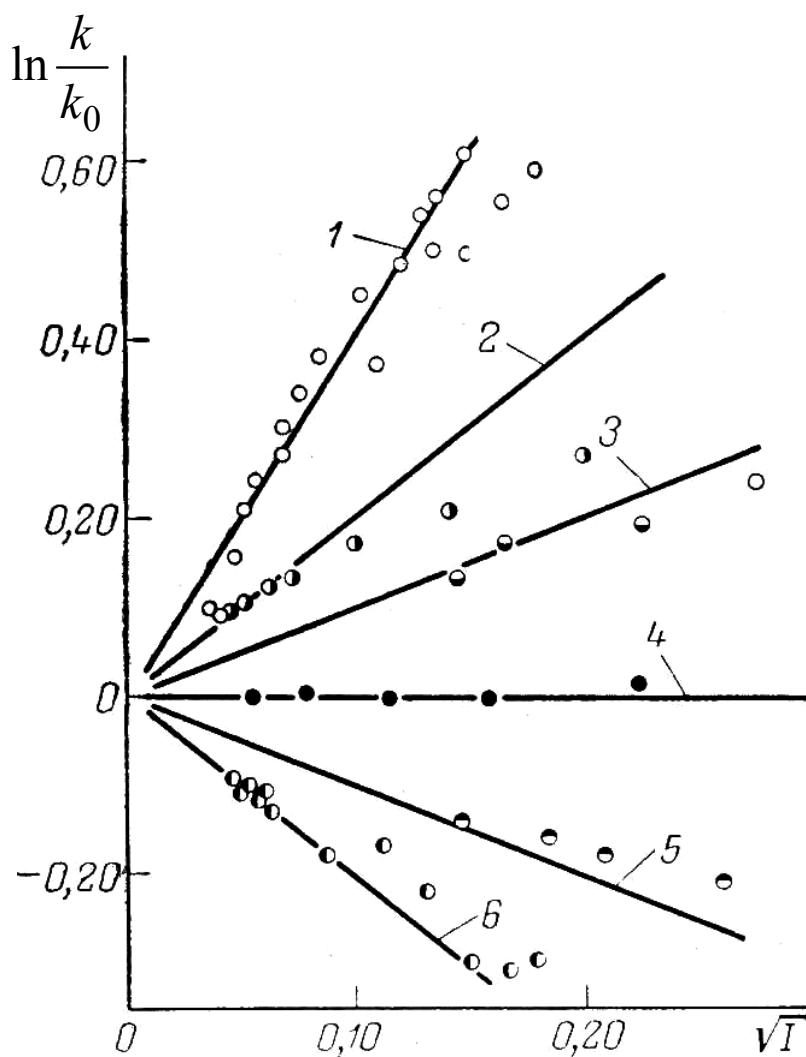
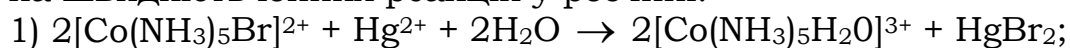
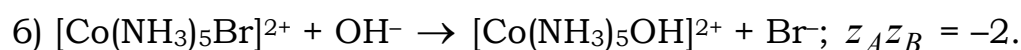
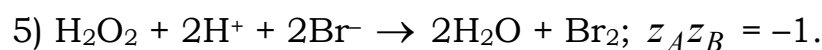
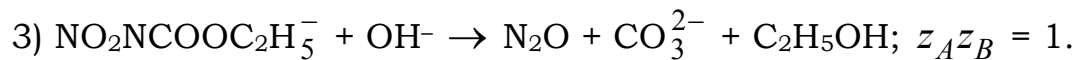
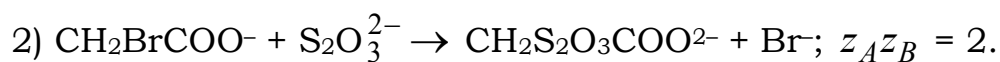


Рис. 11.1. Діаграма Лівінгстона, що ілюструє вплив іонної сили на швидкість іонних реакцій у розчині:



$$z_A z_B = 4.$$



спостерігається лінійна залежність логарифма константи швидкості від іонної сили. Це відбувається внаслідок росту величини останнього доданка у рівнянні (11.9), яке за цих умов має вигляд

$$\lg k = \lg k_0 + CI. \quad (11.11)$$

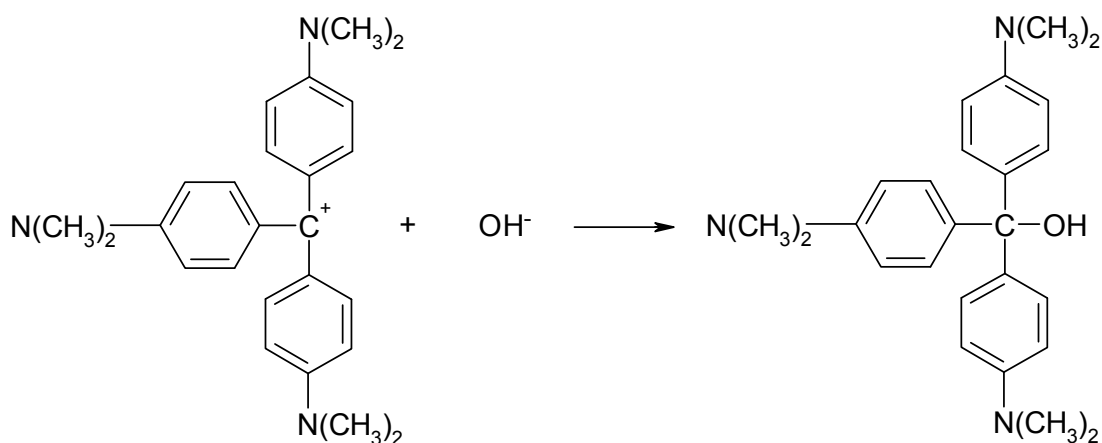
Підтвердженням справедливості рівняння Бренстеда–Б'єррума є діаграма Лівінгстона для реакцій між іонами різного заряду (рис. 11.1). Лінії на цьому рисунку побудовані відповідно до майже цілих значень тангенса кута нахилу, які знайдені за рівнянням (11.10) при різних значеннях z_A і z_B . Незважаючи на деяке відхилення експериментальних даних від теоретичної залежності, ця діаграма безперечно підтверджує правильність рівняння Бренстеда–Б'єррума.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №22.

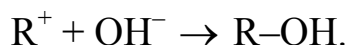
ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ ВЗАЄМОДІЇ БАРВНИКА КРИСТАЛІЧНОГО ФІОЛЕТОВОГО З ГІДРОКСИД ІОНОМ

Мета роботи: визначення константи швидкості реакції барвника кристалічного фіолетового з гідроксид іоном у воді за результатами вимірювання оптичного поглинання розчину, дослідження залежності константи швидкості від іонної сили розчину.

Реакція взаємодії барвника кристалічного фіолетового (КФ) з гідроксид іоном у воді перебігає за рівнянням



або більш коротко



Катіон R^+ має інтенсивне забарвлення з максимумом поглинання на довжині хвилі 590 нм і коефіцієнтом поглинання близько $1 \cdot 10^5$

л/(моль·см), у той час як сполука R–ОН не поглинає у видимій області. Тому в ході перебігу реакції інтенсивність забарвлення розчину зменшується, що легко фіксується за допомогою фотокolorиметра.

Ця реакція є бімолекулярною. Відповідно до основного постулату хімічної кінетики, швидкість такої реакції визначається рівнянням

$$v = k \cdot c_{R^+} \cdot c_{OH^-}.$$

Якщо для проведення реакції приготувати розчин, у якому концентрація лугу набагато перевищує концентрацію барвника, то зміною концентрації OH^- у ході реакції можна знехтувати. За цих умов реакція буде псевдомономолекулярною. Тому для її швидкості можна записати

$$v = k' \cdot c_{R^+},$$

де $k' = k \cdot c_{OH^-} = const$ – константа швидкості псевдомономолекулярної реакції.

Відповідно до загальних уявлень хімічної кінетики, величина k' може бути розрахована за рівнянням

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{o,R^+}}{c_{R^+}},$$

де c_{o,R^+} та c_{R^+} – концентрація барвника до початку реакції та у момент часу t , відповідно. Лінійна форма цього рівняння має вигляд

$$\ln \frac{c_{o,R^+}}{c_{R^+}} = k't.$$

Оскільки $A = \varepsilon cl$, то $c_{R^+} = A_t / \varepsilon l$ і $c_{o,R^+} = A_o / \varepsilon l$, то

$$\ln \frac{A_o}{A_t} = k't,$$

$$\ln A_t = \ln A_o - k't,$$

де A_o і A_t – оптичне поглинання розчину у вихідний момент часу та у момент часу t . Останнє рівняння дозволяє знайти величину k' як тангенс кута нахилу залежності $\ln A_t$ від часу. Константа бімолекулярної реакції може бути розрахована за рівнянням

$$k = k' / c_{\text{OH}^-}.$$

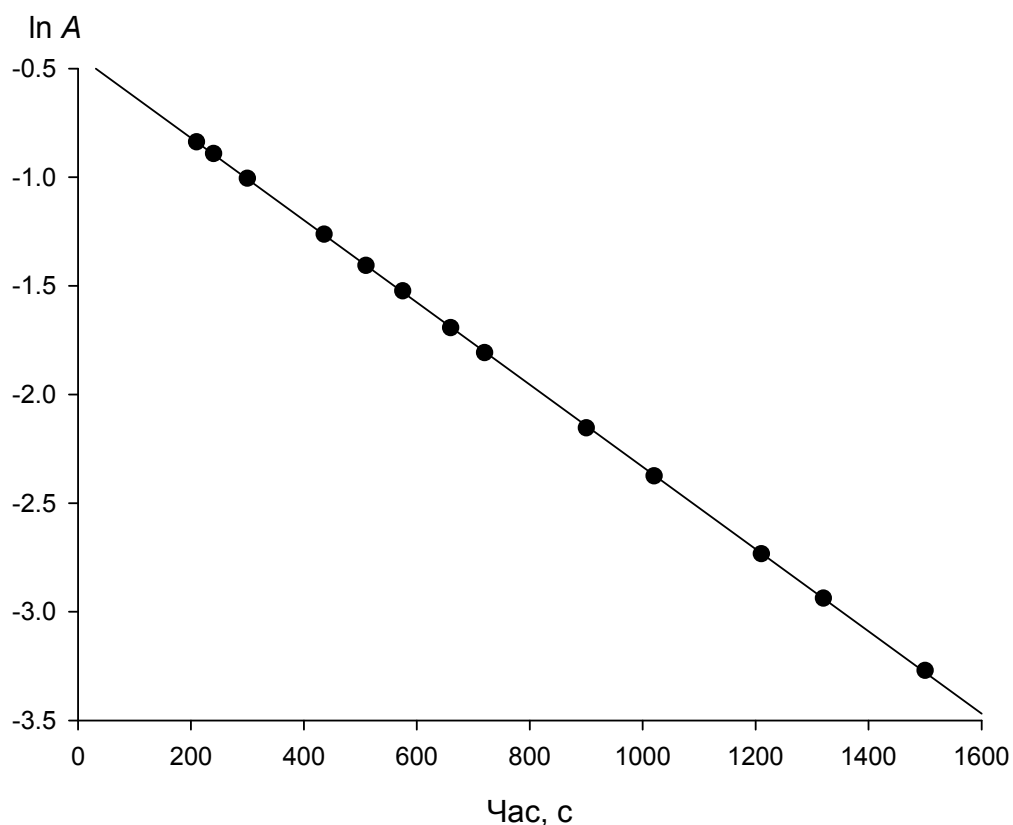


Рис. 11.2. Графік залежності логарифма оптичного поглинання розчину від часу перебігу реакції

Порядок виконання роботи

1) У мірній колбі готують розчин, у якому концентрація КФ близька до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а концентрація лугу не менше ніж у 500 разів її перевищує, тобто $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для цього беруть розчини барвника ($2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, що готується з солі $\text{C}_{25}\text{N}_3\text{H}_{30}\text{Cl}$) та лугу (0,1 моль/л). При роботі з кюветою довжиною 1 см при концентрації КФ у розчині близько до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л оптична густина приблизно складає 0.6 одиниць на довжині хвилі 590 нм.

2) Наливають приготовлений розчин у кювету та розміщують її у концентраційному фотоколориметрі (КФК).

3) Вимірюють оптичне поглинання приготовленого розчину на довжині хвилі 590 нм доти, доки оптична густина не зміниться на 0,2-0,3 одиниці; при температурі 25 °С це відбувається за 20-30 хвилин.

4) Готують розчин з таким же вмістом барвника і луку, як у пункті 1), але з додаванням хлориду натрію, причому $c_{\text{NaCl}} = c_{\text{NaOH}}$. Для цього використовують концентрований розчин NaCl (0.5 моль/л). Потім знімають залежність світлопоглинання цього розчину від часу.

5) Готують розчин, з таким же вмістом барвника і луку, як і в пункті 1), але з таким додаванням хлориду натрію, що $c_{\text{NaCl}} = 2c_{\text{NaOH}}$, та знімають залежність світлопоглинання цього розчину від часу.

6) Будують графіки залежності $\ln A_t$ від часу.

7) Із графіка знаходять величину k' та розраховують k .

9) Будують графік залежності $\lg k$ від $\sqrt{I}$ та, аналізуючи його, перевіряють відповідність експериментальних даних рівнянню Бренстеда–Б'єррума.

КІНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

Гетерогенні хімічні реакції, що перебігають між речовинами, які знаходяться в різних фазах, є дуже розповсюдженими. Головна особливість таких процесів полягає у тому, що хімічна взаємодія відбувається на границі розділу фаз. Величина площі поверхні розділу і стан молекул реагентів на цій поверхні є найважливішими факторами, що визначають швидкість утворення продуктів реакції. У якості швидкості гетерогенної хімічної реакції використовують величину, що дорівнює кількості речовини, яка реагує за одиницю часу на одиниці площі поверхні розділу фаз або кількості продукту реакції, що утворюється за одиницю часу на одиниці площі

$$v = \pm \frac{1}{s} \frac{dn}{dt},$$

де s – площа поверхні розділу фаз.

Хімічна взаємодія, що перебігає на границі розділу фаз, призводить до виникнення розходжень у складі поверхневого шару й об'ємної фази – вміст продуктів реакції у поверхневому шарі вище, а

регентів – нижче, ніж в об'ємі кожної з фаз. Різниця концентрацій призводить до виникнення дифузійних потоків речовини усередині системи, що здійснюють доставку реагентів до границі розділу фаз і відвід продуктів реакції з поверхневого шару усередину фази. Тому в ході гетерогенних реакцій можна виділити такі стадії: 1) перенос реагентів до поверхні розділу; 2) хімічне перетворення; 3) відвід продуктів зі сфери реакції. Стадії 1) та 3) найчастіше здійснюються за рахунок дифузії. Таким чином, швидкість гетерогенної хімічної реакції визначається не тільки швидкістю хімічного перетворення на границі розділу фаз, але й швидкістю дифузії. Оскільки швидкість утворення продукту реакції визначається найбільш повільною стадією, то залежно від умов перебігання швидкість сумарного процесу може визначатися або швидкістю хімічного перетворення, або швидкістю дифузії. Якщо стадією гетерогенного процесу, яка його лімітує, є дифузія, то кажуть, що процес перебігає в *дифузійній області*. Якщо швидкість хімічної реакції менше швидкості дифузії, то кажуть, що процес перебігає в *кінетичній області*. При близьких швидкостях дифузії та хімічного перетворення процес перебігає в *перехідній області*. Оскільки з підвищенням температури на 10 градусів швидкість дифузії зростає приблизно у 1,2 рази, а швидкість хімічної реакції у 2-4 рази, то підвищення температури переводить процес у дифузійну область, а зниження температури – у кінетичну.

Крім трьох зазначених стадій гетерогенного хімічного процесу в ході реакцій, що перебігають на твердих поверхнях, велике значення мають стадії адсорбції реагентів на поверхні і десорбції продуктів, що утворюються.

Швидкість процесу дифузії дорівнює кількості речовини, яка дифундує через поверхню розділу з площею s за одиницю часу. Згідно із законом Фіка, швидкість дифузії пропорційна до градієнта концентрації дифундуючої речовини

$$\frac{dn}{dt} = -Ds \frac{dc}{dx},$$

де D – коефіцієнт дифузії, який дорівнює кількості речовини, що дифундує через одиницю площу поверхні при одиничному градієнті концентрації в одиницю часу; $\frac{dc}{dx}$ – градієнт концентрації

дифундуючої речовини. Мінус у цьому рівнянні означає, що дифузія відбувається у напрямку зменшення концентрації дифундуючої речовини. Відповідно до рівняння Стокса–Ейнштейна, коефіцієнт дифузії сферичних частинок, які при дифузії не взаємодіють між собою, дорівнює

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A},$$

де R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; r – радіус частинки, що дифундує; η – в'язкість середовища, у якому відбувається дифузія; N_A – число Авогадро.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №23.

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РОЗЧИНЕННЯ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ У ВОДІ

Мета роботи: дослідження кінетики розчинення бензойної кислоти у воді та перевірка сталості константи швидкості розчинення.

У багатьох випадках швидкість процесів, що перебігають на межі поділу тверде тіло – рідина, визначається швидкістю розчинення. Процес розчинення може бути розділений на дві стадії: 1) взаємодія твердого тіла з розчинником з утворенням навколо поверхні речовини тонкого шару насиченого розчину; 2) дифузія розчиненої речовини всередину рідкої фази. Відповідно до результатів досліджень В. Нернста, процес взаємодії речовини з розчинником на межі розділу фаз протікає набагато швидше, ніж дифузія розчиненої речовини з приповерхневої області в об'єм розчину. Тому біля поверхні твердої фази утворюється шар розчину речовини товщиною δ , у якому концентрація речовини змінюється від стану насичення до значення в об'ємі розчину. Для багатьох речовин у воді при кімнатній температурі величина δ складає близько $3 \cdot 10^{-5}$ м. Оскільки швидкість процесу розчинення у цілому визначається швидкістю дифузії як найбільш повільної стадії, то для опису кінетичних закономірностей розчинення можна використовувати закон Фіка. Градієнт

концентрації речовини, що розчинюється, у напрямку від твердої фази в глибину рідини за цих умов буде дорівнювати

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c_{нас}}{\delta},$$

де $c_{нас}$ та c – концентрація насиченого розчину речовини та його концентрація в об'ємній фазі. Загальна швидкість процесу розчинення дорівнює зміні концентрації речовини в одиниці об'єму рідкої фази та визначається рівнянням

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{V} \cdot Ds \frac{c - c_{нас}}{\delta} = k(c_{нас} - c),$$

де $k = \frac{Ds}{V\delta}$ – константа швидкості розчинення; s – площа поверхні твердого тіла, на якій відбувається розчинення, V – об'єм розчину, D – коефіцієнт дифузії.

Таким чином, швидкість процесу розчинення описується кінетичним рівнянням першого порядку. Перший порядок швидкості реакції буде спостерігатися для всіх процесів, у яких лімітуючою стадією буде розчинення твердої речовини. У результаті інтегрування останнього рівняння одержуємо

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{нас}}{c_{нас} - c}.$$

Це рівняння справедливе за таких умов: 1) температура залишається постійною; 2) об'єм системи не змінюється; 3) площа поверхні, на якій відбувається розчинення, та товщина шару δ залишаються незмінними. Сталість величини δ забезпечується сталістю швидкості перемішування системи.

Порядок виконання роботи

1. Для виконання роботи необхідно мати циліндрик, виготовлений з твердої бензойної кислоти та закріплений на вісі електромотора. Якщо він відсутній, то його виготовляють наступним чином*. У тонкостінній пробірці довжиною приблизно 10 см та

* Звичайно ці операції виконує лаборант.

діаметром 20 мм розплавляють кристалічну бензойну кислоту. Після повного розплавлення кислоти у пробірку занурюють майже до дна скляну паличку діаметром 5 мм з розплющеним кінцем. Потім чекають поки кислота у пробірці закристалізується та роблять на пробірці декілька надрізів напилком, після чого пробірку розбивають. Таким чином отримують циліндрик кислоти з гладкою поверхнею, верхня площа якого згладжується напилком. Верхній кінець палички закріплюється на вертикальній металевій вісі, яка приводиться до обертання за допомогою електромотору.

2. Беруть три хімічні стакани та за допомогою піпетки або бюретки наливають в кожен з них по 100 мл води. До кожного зі стаканів послідовно занурюють циліндрик бензойної кислоти та включають електромотор. У першому стакані кислоту розчинюють упродовж 10 хвилин, у другому – 15 хвилин, у третьому – 20 хвилин (або інший час за вказівкою викладача).

3. З кожного стакану відбирають 3 аліквоти по 10 мл і титрують розчином гідроксиду барію з фенолфталеїном у якості індикатора. Кінець титрування визначають за зміною кольору розчину: спочатку він незабарвлений, а після точки еквівалентності стає малиновим, причому лугу необхідно додавати до появи блідо-рожевого забарвлення. За результатами титрування розраховують концентрацію бензойної кислоти у кожному стакані. Оскільки бензойна кислота взаємодіє з гідроксидом барію згідно з рівнянням



то у точці еквівалентності кількості кислоти та лугу взаємопов'язані рівнянням

$$v_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 2v_{\text{Ba}(\text{OH})_2}.$$

Тому для розрахунку концентрації кислоти у розчині використовують формулу

$$c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 2c_{\text{Ba}(\text{OH})_2} \cdot \frac{V_{\text{Ba}(\text{OH})_2}}{V},$$

де $c_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$ – молярна концентрація лугу, $V_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$ – об'єм титранту у точці еквівалентності, V – об'єм аліквоти.

4. Для кожного дослід з різним часом розчинення розраховують константу швидкості розчинення за рівнянням

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{\text{нас}}}{c_{\text{нас}} - c},$$

де t – час розчинення; c – концентрація бензойної кислоти, що утворилася внаслідок її розчинення. Величини розчинності бензойної кислоти в одиницях молярності ($m_{\text{нас}}$) залежно від температури наведені у таблиці 11.1. Для розрахунку константи швидкості розчинення за останнім рівнянням необхідно брати величину $c_{\text{нас}}$ в одиницях вимірювання моль/л; враховуючи, що концентрації, які наведено у таблиці незначні, можна вважати, що для цих розчинів $c_{\text{нас}} = m_{\text{нас}}$.

Таблиця 11.1. Залежність розчинності бензойної кислоти у воді від температури

Т, К	$m_{\text{нас}}$, моль/кг	Т, К	$m_{\text{нас}}$, моль/кг
283	0,0172	293	0,0242
284	0,0177	294	0,0250
285	0,0182	295	0,0259
286	0,0188	296	0,0268
287	0,0195	297	0,0277
288	0,0202	298	0,0286
289	0,0209	299	0,0295
290	0,0217	300	0,0304
291	0,0225	301	0,0314
292	0,0233	302	0,0324

ФЕРМЕНТАТИВНИЙ КАТАЛІЗ

Каталіз – процес прискорення швидкості хімічної реакції під дією речовин, які залишаються після реакції у незмінному стані й кількості і називаються *каталізаторами*.

Кожний каталізатор може прискорювати тільки певні реакції або класи хімічних реакцій. Дія каталізатора полягає у тому, що він спрямовує реакцію іншим шляхом з більшою швидкістю, ніж це можливе за відсутності каталізатора.

Каталізатор знижує енергію активації і підвищує швидкість як прямого, так і зворотного процесів так, що константа рівноваги залишається незмінною, оскільки хімічна рівновага не залежить від механізму реакції.

Каталізатори біологічних процесів, що відбуваються у живих організмах, є білковими молекулами, які називаються *ферментами* або *ензимами*. Термін «ензим» (від грец. *en zyme* – у дріжджах), так само як і «фермент» (від лат. *fermentatio* – бродіння), означає процес, пов'язаний із виділенням газів.

Ферменти відрізняються від неорганічних каталізаторів наявністю характерних властивостей. Передусім ферменти надзвичайно ефективні й виявляють високу каталітичну активність в умовах помірної температури (температура тіла), нормального тиску і в середовищах, близьких до нейтральних.

Для біологічних каталізаторів характерна висока специфічність дії відносно певного субстрату, тобто в умовах живого організму кожний фермент прискорює, як правило, лише один біохімічний процес.

У природі існують як прості, так і складні ферменти. Перші повністю представлені поліпептидними ланцюгами й під час гідролізу розпадаються тільки на амінокислоти. До таких ферментів належать гідролітичні ферменти – пепсин, трипсин, папаїн, уреаза, лізоцим, рибонуклеаза, фосфатаза та ін. Більшість природних ферментів відноситься до класу складних білків, що містять, крім поліпептидних ланцюгів, небілковий компонент, який називається *кофактором* (*коферментом*). Подібні кофактори можуть приймати різні форми й розрізняються міцністю зв'язку з поліпептидним ланцюгом.

Характерною рисою складних (двокомпонентних) ферментів є те, що ні кофактор окремо, ні сам по собі *апофермент* (білкова частина ферменту) каталітичної активності не мають. Тільки їх об'єднання в єдине ціле відповідно до програми їх структурної (тримірної) організації забезпечує прискорення хімічної реакції.

Молекули субстрату, які беруть участь у ферментативних реакціях, як правило, мають невеликі розміри у порівнянні з молекулами ферментів, тому в безпосередній контакт із молекулою субстрату вступає обмежена частина амінокислот пептидного ланцюга. Звідси виникло уявлення про «*активний центр*» ферменту. Під активним центром мається на увазі унікальна комбінація амінокислотних залишків у молекулі ферменту, що забезпечує безпосередню взаємодію її з молекулою субстрату й спрямовану участь в акті каталізу.

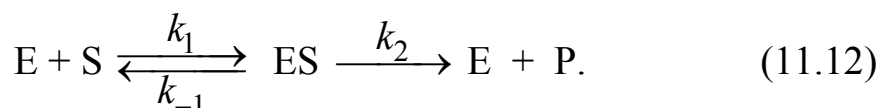
В активному центрі умовно розрізняють каталітичну ділянку, яка безпосередньо вступає у хімічну взаємодію із субстратом, і «*контактну*» (або *якірну*) площадку, яка забезпечує специфічну спорідненість (комплементарність) до субстрату й формування його комплексу з ферментом. Крім активного центра, у молекулі ферменту може бути також *алостеричний* центр (від грец. *allos* – інший і *stereos* – просторовий, структурний), який є ділянкою молекули ферменту, з якою зв'язуються певні, звичайно низькомолекулярні речовини, що називаються *ефекторами* або *модифікаторами*, молекули яких не схожі будовою із субстратом. Ферменти, активність яких контролюється станом як активного, так і алостеричного центрів, називаються *алостеричними* ферментами.

Особливістю ферментативного каталізу є те, що він *високоспецифічний*, закінчується без утворення проміжних або побічних продуктів і перетворює субстрат лише одним шляхом з багатьох можливих. Регуляція ферментів, поряд з їхніми каталітичними властивостями, є вирішальним фактором того, що практично всі процеси в біологічних системах відбуваються за участю каталізаторів білкової природи. Звідси швидкість реакцій і зміни активності метаболізму за різних умов зовнішнього оточення (температури, рН, іонної сили, дифузії тощо), а також впливу факторів внутрішнього середовища може відбуватися двома шляхами: а) зміною кількості молекул ферментів за рахунок зміни швидкості процесів їхнього синтезу та розпаду; б) зміною каталітичної

активності індивідуальних молекул ферментів під впливом активаторів й інгібіторів.

У механізмі ферментативного каталізу головну роль відіграють проміжні фермент-субстратні комплекси, утворення яких обумовлене тонкою структурою активного центра й унікальною структурою всієї молекули ферменту, що забезпечує високу каталітичну активність і специфічність дії біокаталізаторів.

Загальні принципи кінетики хімічних реакцій застосовні й до ферментативних реакцій. Найпростіша схема ферментативного каталізу включає оборотне утворення проміжного комплексу (ES) ферменту (E) з реагуючою речовиною (субстрат, S) і руйнування цього комплексу з утворенням продуктів реакції (P)



Такий механізм каталізу найбільш характерний також для каталізу іонами металів і їхніми комплексами.

Кінетика реакцій, що відбуваються за схемою (11.12) і яка включає стадію утворення комплексу *фермент – субстрат*, описується двома кінетичними рівняннями

$$v_{ES} = k_1 c_E \cdot c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES}, \quad (11.13)$$

$$v_P = k_2 c_{ES} \quad (11.14)$$

і двома рівняннями матеріального балансу

$$c_E + c_{ES} = c_{E,0}, \quad (11.15)$$

$$c_S + c_{ES} + c_P = c_{S,0}, \quad (11.16)$$

де $c_{E,0}$ – вихідна концентрація активних центрів ферменту, $c_{S,0}$ – вихідна концентрація субстрату, v_{ES} – швидкість утворення фермент-субстратного комплексу, v_P – швидкість утворення продукту реакції, k_1, k_{-1}, k_2 – константи швидкостей реакцій, c – поточні концентрації.

Звичайно, процес розглядається у квазірівноважному, або квазістаціонарному наближенні, тобто коли $v_P = dc_{ES} / dt = 0$. Це означає, що стан рівноваги, який встановлюється у процесі утворення комплексу *фермент – субстрат* не порушується з утворенням

продукту реакції. Це еквівалентно припущенню, що константа швидкості дисоціації комплексу набагато більше швидкості його перетворення у продукт $k_{-1} \gg k_2$. У цьому випадку рівняння (11.13) можна перетворити до вигляду

$$k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} = 0, \quad (11.17)$$

звідки з урахуванням (11.15) маємо

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_S c_{E,0}}{k_1 c_S + (k_{-1} + k_2)} \text{ або } c_{ES} = \frac{c_{E,0}}{1 + \{(k_{-1} + k_2)/k_1\}/c_S}. \quad (11.18)$$

Як правило, при каталізі іонами металів або ферментами концентрація активних центрів каталізатора значно менше ніж концентрація субстратів, тобто $c_{S,0} \gg c_{E,0}$, а концентрація вільного (не зв'язаного у комплекс) субстрату c_S практично не відрізняється від вихідної концентрації субстрату $c_S \approx c_{S,0}$. Величину $(k_{-1} + k_2)/k_1$ називають *константою Міхаеліса* для субстрату S та позначають K_M .

Отже,

$$v_P = k_2 c_{ES} = \frac{k_2 c_{E,0}}{1 + K_M / c_{S,0}} = \frac{k_2 c_{E,0} c_{S,0}}{c_{S,0} + K_M}. \quad (11.19)$$

Коли $c_{S,0} \ll K_M$, то швидкість утворення продукту визначається рівнянням

$$v_P = k_2 c_{E,0} c_{S,0} / K_M,$$

тобто прямо пропорційна до $c_{S,0}$. Якщо $c_{S,0} \gg K_M$, то швидкість утворення продукту не залежить від $c_{S,0}$ і має максимальне значення

$$v_P = k_2 c_{E,0} = v_{\max}. \quad (11.20)$$

В обох випадках рівняння швидкості має перший порядок відносно концентрації каталізатора. Фізична суть рівняння (11.20) полягає в тому, що при великих концентраціях субстрату весь каталізатор входить до складу проміжної сполуки ES, а концентрація ES сягає найбільшого значення $c_{E,0}$. Отже, швидкість утворення продукту

реакції також досягає найбільшої для даної кількості каталізатора величини $v_{\max}$. З рівнянь (11.19) та (11.20) випливає, що

$$v_P = \frac{dc_P}{dt} = \frac{v_{\max} c_{S,0}}{c_{S,0} + K_M}; \quad (11.21)$$

це рівняння називають рівнянням Міхаеліса–Ментен.

Константа K_M дорівнює концентрації субстрату, при якій швидкість реакції дорівнює половині максимальної швидкості. Типові значення K_M – від 10^{-6} до 10^{-1} моль/л. Крім природи субстрату, вона залежить від величини рН, температури та інших факторів. Тому значення K_M приводять для характеристики конкретних фермент-субстратних систем у певних умовах. Константу швидкості k_2 іноді називають *числом обертів ферменту*. Вона може змінюватися у межах від 10 до 10^8 хв $^{-1}$.

Рівняння Міхаеліса–Ментен можна записати в інших координатах, більш зручних для обробки експериментальних даних

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{c_{S,0}} \quad (11.22)$$

(координати Лайнуївера–Берка) або

$$v = v_{\max} - K_M \cdot \frac{v}{c_{S,0}}. \quad (11.23)$$

Для визначення параметрів K_M та $v_{\max}$ за рівняннями (11.22) або (11.23) проводять серію вимірювань для встановлення залежності вихідної швидкості реакції від вихідної концентрації субстрату. Потім, при використанні рівняння (11.22), будують лінійний графік залежності $1/v$ від $1/c_{S,0}$, для якої тангенс кута нахилу дорівнює $K_M/v_{\max}$, а на вісі ординат пряма відсікає відрізок $1/v_{\max}$. При обробці експериментальних даних за рівнянням (11.23) будують графік залежності v від $v/c_{S,0}$, для цієї прямої $\operatorname{tg} \alpha = K_M$, а на вісі абсцис вона відсікає відрізок $v_{\max}$.

Білкові ферменти мають ряд характерних для цього класу органічних сполук властивостей, відмінних від властивостей неорганічних каталізаторів.

Термолабільність ферментів. Реакції, які каталізуються ферментами, чутливі до змін температури. Однак через білкову природу ферменту теплова денатурація білка-ферменту при підвищенні температури буде знижувати ефективну концентрацію ферменту з наступним зниженням швидкості реакції. Так, приблизно до 45-50 °C переважає ефект підвищення швидкості реакції, що передбачається теорією хімічної кінетики. Вище за 45 °C більш важливою стає теплова денатурація білка-ферменту й швидке падіння швидкості реакції. Оптимальною температурою для функціонування більшості ферментів теплокровних тварин є 37-40 °C.

Вплив pH. У залежності від кислотності середовища активний центр може перебувати в частково іонізованій або неіонізованій формі, що відбивається на третинній структурі білка і, відповідно, на формуванні активного фермент-субстратного комплексу. Залежність швидкості каталітичної реакції від pH середовища має дзвоноподібну форму з максимумом при певному значенні pH розчину. Ця величина pH середовища відповідає максимальній активності фермента.

Специфічність ферментів. Висока специфічність ферментів зумовлена конформаційною та електростатичною комплементарністю між молекулами субстрату та ферменту й унікальною структурою активного центра ферменту, що забезпечує «упізнавання», високу спорідненість і вибірковість окремої реакції з багатьох інших.

У залежності від механізму дії розрізняють ферменти з *відносною* або *груповою специфічністю* і з абсолютною специфічністю. Групову специфічність мають трипсин, хімотрипсин, пептидази, ферменти, які гідролізують α -глікозидні зв'язки у полісахаридах і т.д. Звичайно ці ферменти забезпечують процеси травлення, і їх групова специфічність, найвірогідніше, має певне біологічне значення.

Абсолютною специфічністю називають здатність ферменту прискорювати перетворення тільки єдиного субстрату. Прикладом таких ферментів є аргіназа, що розщеплює в організмі аргінін, а також уреаза, яка прискорює розпад сечовини.

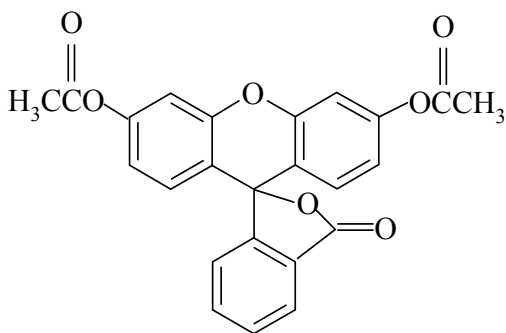
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №24.

КІНЕТИКА ГІДРОЛІЗУ ДІАЦЕТАТУ ФЛУОРЕСЦЕЇНУ В ПРИСУТНОСТІ
БУТИРИЛХОЛІНЕСТЕРАЗИ*

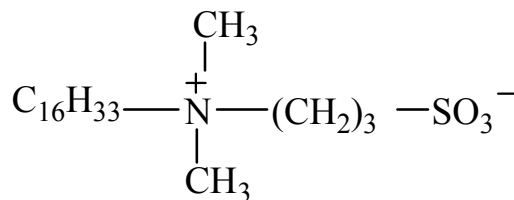
Мета роботи: дослідження кінетики гідролізу діацетату флуоресцеїну в присутності бутирилхолінестерази. Розрахунок максимальної швидкості та константи Міхаеліса ферментативного гідролізу діацетату флуоресцеїну.

Порядок виконання роботи

1. Приготувати розчин субстрату – діацетату флуоресцеїну (ДАФ) – з концентрацією приблизно $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л у міцелярному розчині цвітеріонної сульфобетаїнової речовини – цетилдиметиламонійпропансульфонату (ЦДАПС) з концентрацією $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Критична концентрація міцелоутворення цієї ПАР – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Структурні формули субстрату та ПАР наведено нижче:



ДАФ



ЦДАПС

Одержаний розчин субстрату протягом 15 хвилин перемішувати за допомогою магнітної мішалки. Потім відфільтрувати на

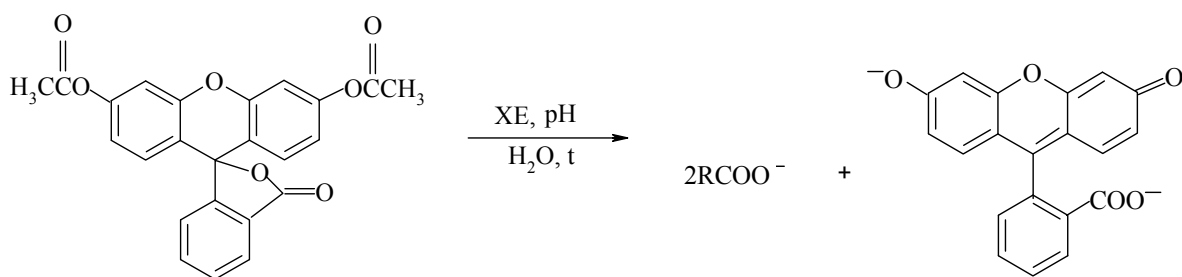
* Вперше методику роботи з обмежено розчинними субстратами, яка базується на використанні розчинів поверхнево-активних речовин, при дослідженні кінетики гідролізу діацетату флуоресцеїну в присутності бутирилхолінестерази запропоновано у статті: Малеваний С.В., Водолазкая Н.А., Мчедлов-Петросян Н.О., Орлов В.Д. Диацетилфлуоресцеин как флуорогенный субстрат холинэстеразы // Вестник Харьковского университета. Химия. – 2000. №495. Вып. 6 (29). – С. 34-39.

паперовому складчастому фільтрі, тому що повного розчинення ДАФ у мицелярному розчині не відбувається.

2. Приготувати боратний буферний розчин з $\text{pH} = 8,0$ (дивись таблицю 12 у додатку) із вмістом бутирилхолінестерази (ХЕ) 1 мг/мл.

3. У кварцеву кювету з довжиною поглинаючого шару, l , 1 см налити 2 мл розчину субстрату і термостатувати впродовж 3 хвилини, потім до кювети додати 1 мл боратного буферного розчину з ХЕ. Провести 10-15 вимірювань поглинання через певні проміжки часу (звичайно через $0,5 \div 2$ хвилини) при довжині хвилі $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 495 \text{ нм}$.

Збільшення інтенсивності поглинання обумовлено накопиченням забарвленого діаніона флуоресцеїну в процесі ферментативного гідролізу субстрату:



4. Концентрацію флуоресцеїну, що утворюється при гідролізі у кожний момент часу, розраховують згідно закону Бугера–Ламберта–Бера (дивись тему 7), використовуючи рівняння:

$$A = \varepsilon c l,$$

де A – поглинання, ε – молярний коефіцієнт поглинання; c – молярна концентрація речовини, що поглинає; l – товщина поглинаючого шару. Коефіцієнт молярного поглинання діаніона флуоресцеїну у мицелярному розчині ЦДАПС ($c_{\text{ПАВ}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) складає $78440 \text{ см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$.

Швидкість реакції гідролізу, v , розраховують за формулою:

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t},$$

де Δc – зміна концентрації флуоресцеїну, що відбувається за проміжок часу Δt .

5. Для знаходження значення максимальної швидкості реакції, $v_{\max}$, та константи Міхаеліса, K_M , необхідно побудувати лінійний графік залежності $1/v$ від $1/c_S$. Для цієї прямої, згідно з рівнянням Лайнуївера–Берка (11.22), тангенс кута нахилу дорівнює $K_M / v_{\max}$, а відрізок, який пряма відсікає на вісі ординат, відповідає величині $1/v_{\max}$.

ТЕМА 12. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

До дисперсних систем відносять гетерогенні системи, які характеризуються значною поверхнею розділу фаз завдяки тому, що речовина в них перебуває в роздробленому стані. Слово „дисперсний” означає „роздроблений”, „розсіяний”. Для існування дисперсних систем важливим є те, що одна з речовин подрібнена не до молекулярного стану, а утворює агрегати певного розміру, розташовані у об’ємі іншої речовини.

Кількісною мірою роздробленості дисперсної системи є лінійний розмір частинок a (для сферичних частинок a дорівнює діаметру, для кубічних – довжині ребра), дисперсність $D=1/a$ та питома поверхня $S_{\text{пит}}$, тобто міжфазна поверхня, що припадає на одиницю об’єму дисперсної фази або її маси. До колоїдних об’єктів відносяться частинки, величина a яких лежить у межах $10^{-7} - 10^{-9}$ м (від 100 до 1 нм).

Дисперсність і гетерогенність – дві основні ознаки колоїдного стану речовини. Роздроблене тіло утворює дисперсну фазу, а безперервне середовище, у якому розподілена дисперсна фаза, називається дисперсійним середовищем.

Колоїдні розчини мають деякі характерні властивості:

1. Колоїдні розчини розсіюють світло, тобто опалесцюють*. Зокрема, виявляється „ефект Тіндала”, який можна спостерігати в такому досліді: яскраве світло від лампи фокусують за допомогою конденсорної лінзи на кюветі з розчином. При спостереженні збоку чиста рідина або молекулярні розчини видаються оптично “порожніми”, тоді як у випадку колоїдного розчину помітний яскравий конус, що вказує на присутність грубодисперсних частинок, які відбивають світло.

2. Подібно до істинних колоїдні розчини проходять без змін через звичайні фільтри, однак на ультрафільтрах колоїдно розчинена речовина затримується.

3. Для них характерні досить низькі значення колігативних властивостей, що залежать від числа розчинених частинок в об’ємі

* Опалесценція – явище розсіювання світла мутним середовищем, зумовлене його оптичною неоднорідністю.

розчину (зниження тиску пари розчинника над розчином, осмотичний тиск, зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчину).

4. Дифузія частинок перебігає повільно.

5. При електролізі практично вся маса колоїдно-розчиненої речовини збирається біля одного з електродів.

6. При тривалому стоянні колоїдні розчини звичайно стійкі, але можуть осаджуватися у відцентровому полі (у центрифугі) або під дією електролітів.

Класифікація дисперсних систем. Існують такі основні способи класифікації дисперсних систем за різними ознаками:

1) за агрегатним станом фаз;

2) за ступенем дисперсності;

3) за формою частинок;

4) за ступенем структурованості;

5) за енергією взаємодії фаз (для систем з рідким дисперсійним середовищем).

Способи одержання дисперсних систем. Розміри частинок у дисперсних системах є проміжними між звичайними гетерогенними системами й істинними розчинами. Одержати колоїдні системи можна двома основними шляхами: диспергуванням більш великих частинок або конденсацією окремих молекул істинного розчину. Тому всі способи одержання дисперсних систем поділяються на дві основні групи: *диспергаційні* та *конденсаційні*.

Диспергаційні способи. Для одержання колоїдних систем диспергуванням необхідно затратити зовнішню механічну енергію на подолання міжмолекулярних сил і збільшення вільної поверхневої енергії речовини.

Конденсаційні способи. Конденсаційні методи одержання дисперсних систем засновані на переході від молекулярних або іонних розчинів до колоїдних шляхом перевodu речовини в нерозчинний стан. Конденсація може відбуватися як хімічний або як фізичний процес. Тому конденсаційні способи прийнято поділяти на *хімічні* та *фізичні*.

У випадку *хімічної конденсації* нова фаза виникає під час перебігу реакцій, що призводять до утворення нерозчинних у даному середовищі речовин. Це можуть бути реакції відновлення, окиснення, обміну, гідролізу.

Одним зі способів одержання дисперсних систем *фізичною конденсацією* є метод заміни розчинника. Для цього беруть тверду речовину, яка практично не розчиняється у воді, і готують досить концентрований або навіть насичений істинний її розчин в етиловому спирті (іноді в ацетоні). Декілька крапель такого розчину вносять у набагато більший (50-100 мл) об'єм води. У результаті у багатьох випадках утворюється гідрозоль. Таким шляхом можна одержати гідрозолі фосфору, сірки, селену, каніфолі, парафіну, холестерину тощо.

Під час конденсаційного утворення дисперсних систем спочатку відбувається утворення зародків твердої фази, а потім – ріст цих зародків. Для виникнення дисперсної системи необхідно, щоб швидкість утворення зародків перевищувала швидкість їхнього росту.

Будова колоїдних частинок ліофобних золів. Золь складається з міцел та інтерміцелярної рідини. Частинку дисперсної фази у гетерогенно-дисперсній системі разом з дифузною частиною подвійного електричного шару (ПЕШ) називають *міцелою*. *Інтерміцелярною* (міжміцелярною) рідиною називають дисперсійне середовище, що розділяє міцели і в якому можуть бути розчинені електроліти, неелектроліти або поверхнево-активні речовини (ПАР), що виступають як стабілізатори колоїдної системи. Частинки дисперсної фази ліофобних золів мають складну структуру, що залежить від умов одержання золів.

Розглянемо будову типової міцели ліофобного колоїду. Основою міцели (рис. 12.1) є *електронейтральний агрегат* нерозчинної речовини, що складається, як правило, з декількох сотень або тисяч атомів і має кристалічну будову. На поверхні агрегату адсорбуються *потенціалвизначальні іони*. Агрегат разом з потенціалвизначальними іонами складає *ядро* колоїдної частинки. Далі знаходиться адсорбційний шар іонів, які заряджені протилежно потенціалвизначальним іонам – *щільний шар протиіонів (шар Штерна)*, який частково нейтралізує заряд ядра. Ядро колоїдної частинки разом з адсорбційним шаром протиіонів називається *гранулою*. Далі йде *дифузний шар протиіонів (шар Гуї–Чепмена)*, що має розміту просторову будову. Міцела у цілому є електро-нейтральною. Коли говорять про заряд колоїдних частинок, то мають на увазі заряд гранули. Тип протиіонів і потенціалвизначальних іонів залежить від умов одержання даного золю: від складу вихідних

розчинів, від порядку зливання, від наявності стабілізаторів й ін. Наприклад, якщо золь AgI одержується зливанням розчинів нітрату срібла та йодиду калію в умовах надлишку іонів Ag^+ , будова міцели буде такою: $\{ m[\text{AgI}] \ n\text{Ag}^+ \ (n-x)\text{NO}_3^- \}^{x+} x\text{NO}_3^-$, у випадку ж надлишку йодид-іонів – такою, як показано на рис. 12.1. Для ліофобних золів n приблизно на порядок менше, ніж m .

Емульсії. До емульсій відносять дисперсні системи, в яких одна рідина диспергована у іншій, тобто в цих системах і дисперсна фаза і дисперсійне середовище знаходяться у рідкому стані. Для утворення емульсій необхідно, щоб рідини, які її складають, були взаємно нерозчинними, або, принаймні, слабо розчинними. Якщо одна з цих рідин вода, то іншу позначають „масло”, хоча вона може бути не тільки маслом, а й іншою неполярною рідиною. Емульсії масла у воді називають прямими, емульсії води у маслі – оберненими. Іноді ці емульсії називають емульсіями „першого роду” та „другого роду”.

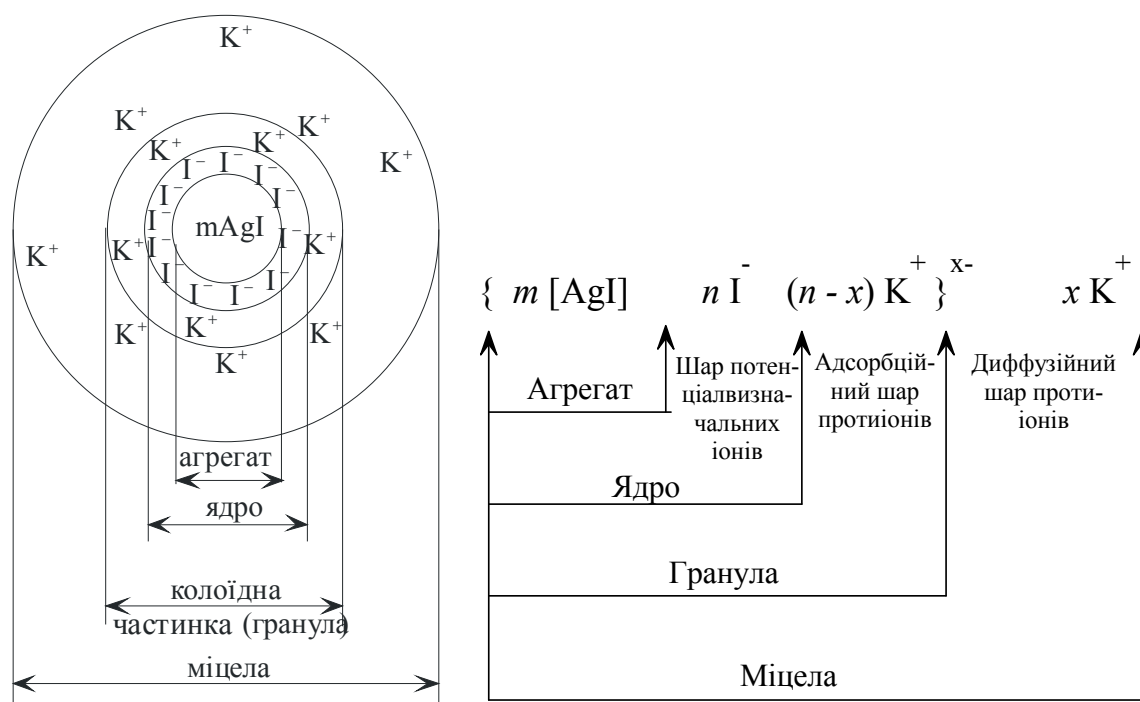


Рис. 12.1. Будова міцели гідрозолу йодиду срібла з негативно зарядженими частинками

Для визначення типу емульсій існує ряд спеціальних прийомів. Один з них – фарбування органічної фази маслорозчинним барвником, який не розчиняється у воді. Наприклад, суданом III, що

має червоний колір. Розглядаючи під мікроскопом краплю рідини, можна у разі прямої емульсії побачити забарвлені крапельки органічної фази на безбарвному водному фоні; у разі оберненої емульсії картина буде протилежною.

Емульсії відносяться до ліофобних систем і без стабілізаторів є нестійкими. Як стабілізатори (*емульгатори*) звичайно використовуються поверхнево-активні речовини (ПАР), наприклад, олеат натрію ($C_{17}H_{33}COONa$). Стабілізатори адсорбуються на поверхні розподілу двох рідких фаз, знижуючи значення поверхневого натягу на межі розділу. При цьому вуглеводневі радикали ПАР орієнтовані у масляну фазу, а гідрофільна частина – у воду.

Обернення емульсій. Обернення емульсій відбувається у випадку, коли змінюється природа стабілізатора. Так, додавання солей кальцію або магнію до прямих емульсій, що стабілізовані олеатом натрію, призводить до утворення олеатів цих двовалентних металів. Останні солі у воді розчинні гірше, ніж у масляній фазі. Це сприяє стабілізації обернених емульсій.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №25.

ОДЕРЖАННЯ ГІДРОФОБНИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

Мета роботи: ознайомлення з методами одержання дисперсних систем і вивчення деяких їх властивостей.

Порядок виконання роботи

1. Приготувати гідрозолі гідроксиду заліза (III), гексаціаноферату міді (II) і берлінської лазури (гексаціаноферату заліза (III)) методом хімічної конденсації.

Реакція гідролізу. Золь гідроксиду заліза (III). До 100 мл дистильованої води, що кипить, додають кілька крапель насиченого розчину $FeCl_3$. При цьому енергійно перебігає гідроліз іонів тривалентного заліза й утворюються молекули гідроксиду заліза (III), що конденсуються у колоїдні частинки. Утворюється золь $Fe(OH)_3$ бурого кольору. Знак заряду колоїдних частинок визначають методом капілярного аналізу.

Реакція обміну. Золь гексаціаноферату міді (II). Приблизно 10 крапель 20 %-ого розчину гексаціаноферату калію, $K_4[Fe(CN)_6]$, розбавляють до 100 мл дистильованою водою і додають 3-5 крапель розчину $CuSO_4$ при збовтуванні. Утворюється бурий золь гексаціаноферату міді, $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

Реакція обміну. Золь берлінської лазурі (гексаціаноферату заліза (III)). Істотний вплив концентрації реагуючих розчинів на характер систем, що утворюються, можна продемонструвати на прикладі реакції жовтої кров'яної солі, $K_4[Fe(CN)_6]$, з хлоридом заліза (III), що приводить до утворення берлінської лазурі. При низьких концентраціях реагуючих речовин утворюються *золі*, при середніх – *осади*, а при високих концентраціях – *драглі* (російською – *гелі*).

Золь берлінської лазурі. 10 крапель 20 %-ого розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ розбавляють водою до 100 мл. До розбавленого розчину додають при збовтуванні краплю насиченого розчину $FeCl_3$. Утворюється синій прозорий золь берлінської лазурі, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Знак заряду колоїдних частинок визначають методом капілярного аналізу.

Осад берлінської лазурі. 1 мл 20 %-ого розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ розбавляють водою до 50 мл і додають 4 краплі насиченого розчину $FeCl_3$. Утворюється осад, нездатний до переходу в золь при перемішуванні.

Паста (драглі) берлінської лазурі. До 5 крапель насиченого розчину $FeCl_3$ додають 5 крапель 20 %-ого розчину $K_4[Fe(CN)_6]$, при цьому утворюється синя паста. Після розмішування пасти скляною паличкою і перенесення її у склянку з великою кількістю води відбувається часткове розчинення з утворенням золю. Останнє явище являє собою пептизацію.

2. Приготувати гідрозоль берлінської лазурі методом пептизації.

1,5 мл 20 %-ого розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ розбавляють водою до 100 мл; до цього розчину додають 10 крапель насиченого розчину $FeCl_3$. Осад берлінської лазурі, що випав, переносять на фільтр, промивають водою і заливають на фільтрі розчином щавлевої кислоти з концентрацією 0,05 моль/л. Осад пептизується щавлевою кислотою, і через фільтр проходить синій золь берлінської лазурі.

3. Визначити знак заряду колоїдних частинок (гранул) методом капілярного аналізу.

Знак заряду колоїдних частинок (гранул) забарвлених золів можна визначити *методом капілярного аналізу*, використовуючи залежність їх адсорбції від знака заряду поверхні адсорбенту.

Як заряджену поверхню використовують поверхню капілярів фільтрувального паперу. При зануренні смужки фільтрувального паперу у гідрозоль целюлозні стінки капілярів заряджаються негативно (через дисоціацію гідроксильних груп целюлози). За рахунок сил поверхневого натягу виникає “ефект капілярного підняття”, внаслідок якого рідина, що змочує поверхню капілярів, підіймається по ним. Якщо замість чистої води використовувати гідрозоль, у якому знаходяться негативно заряджені колоїдні частинки, то вони будуть відштовхуватися від однойменно зарядженої поверхні капілярів фільтрувального паперу і підійматися разом з водою. Якщо ж колоїдні частинки заряджені позитивно, то вони будуть притягуватися протилежно зарядженою поверхнею паперу і залишатися на ній. У разі забарвлених золів у тих випадках, коли частинки мають негативний заряд, буде спостерігатися забарвлення смужки фільтрувального паперу майже на таку висоту, на яку підіймається вода. Коли ж частинки мають позитивний заряд, то рівень забарвлення смужки виявляється значно меншим, ніж рівень підняття води.

По 10 мл забарвлених золів гідроксиду заліза (III) і берлінської лазурі наливають у маленькі склянки і занурюють до них по смужці фільтрувального паперу. Верхній кінець смужок прикріплюють до скляної палички, закріпленої у лапці штатива. Через 5 хв. зіставляють висоту підняття колоїдних частинок гідрозолів гідроксиду заліза і берлінської лазурі. Роблять висновок про заряд частинок цих золів.

4. Приготувати гідрозолі каніфолі та сірки методом фізичної конденсації (метод заміни розчинника).

Золь каніфолі. До 50 мл дистильованої води додають при збовтуванні 4 краплі розчину каніфолі в етиловому спирті. Утворюється гідрозоль каніфолі з негативно зарядженими колоїдними частинками.

Золь сірки. До 50 мл дистильованої води додають при збовтуванні 5 мл насиченого розчину сірки в етиловому спирті. Утворюється гідрозоль сірки з негативно зарядженими колоїдними частинками.

Для одержаних гідрозолів за допомогою спеціального приладу спостерігають ефект Тіндаля.

5. Приготувати пряму і обернену емульсії та визначити тип емульсії.

Наливають в одну пробірку 2 мл 2%-ого водного розчину олеату натрію, який виступає стабілізатором, а в іншу – стільки ж дистильованої води. Після цього у кожену пробірку додають по 2 мл бензолу, забарвленого у червоний колір барвником суданом III, який не розчиняється у воді. Пробірки закривають пробками і збовтують до одержання однорідної емульсії. Через деякий час встановлюють, в якій з двох пробірок утворилася стійка емульсія.

Далі за допомогою мікроскопа визначають тип одержаних емульсій, тобто з'ясовують, яка з рідин – вода або масло – утворює дисперсну фазу, а яка – дисперсійне середовище. Для цього на предметне скло мікроскопа наносять краплю емульсії і, спостерігаючи в окуляр, визначають, що у системі є забарвленим: дисперсна фаза чи дисперсійне середовище.

Для обернення емульсії, що була одержана у попередньому досліді, до неї додають сіль CaCl_2 (або MgCl_2) і добре збовтують. Потім знову, використовуючи мікроскоп, визначають тип емульсії.

6. Написати рівняння реакцій одержання гідрозолів.

7. Виходячи з даних капілярного аналізу, зробити висновок про знак заряду колоїдних частинок (гранул) гідрозолів гідроксиду заліза (III) і берлінської лазурі. Висушені смужки фільтрувального паперу, що використовувалися для дослідів, прикласти до звіту.

8. Записати будову міцел досліджених гідрозолів. Вказати агрегат, ядро, гранулу, шар потенціалвизначальних іонів, шар Штерна, дифузну частину шару протиіонів.

ТЕМА 13. МОЛЕКУЛЯРНА АДСОРБЦІЯ

Адсорбцією називають самодовільну зміну концентрації компонента в поверхневому шарі порівняно з об'ємною фазою. Можна дати й інше визначення: *адсорбція* – це згущення розчиненої або газоподібної речовини на поверхні твердого тіла або рідини. Більш щільну фазу (фазу, яка визначає форму поверхні), називають *адсорбентом*. Адсорбент може бути твердим і рідким. Адсорбована речовина – це *адсорбат*. Процес, що є зворотним до адсорбції, називається *десорбцією*. Якщо швидкості адсорбції та десорбції однакові, то система знаходиться у стані *адсорбційної рівноваги*.

Розрізняють *фізичну* (молекулярну) адсорбцію, яка відбувається за рахунок дії сил Ван-дер-Ваальса, та *хімічну* (хемісорбцію), у процесі якої перебігає хімічна взаємодія адсорбтиву з адсорбентом. *Іонний обмін* є ще одним різновидом адсорбції.

Кількісною мірою адсорбції є *абсолютна адсорбція*, A , яка дорівнює кількості адсорбованої речовини (моль або кг), що доводиться на одиницю площі поверхні розділу фаз або одиницю маси адсорбенту

$$A = n/s \text{ або } A = n/m, \quad (13.1)$$

де n – кількість адсорбованої речовини, s та m – відповідно, площа адсорбенту та його маса.

Іншою величиною, яку використовують для кількісного описання процесу адсорбції, є *гіббсівська адсорбція*

$$\Gamma = n^s / s, \quad (13.2)$$

де n^s – надлишок числа молів адсорбату в поверхневому шарі площею s порівняно з його вмістом у такому ж елементі об'ємної фази. Величини A та Γ пов'язані співвідношенням:

$$A = \Gamma + c \cdot \delta, \quad (13.3)$$

де c – концентрація адсорбтиву в об'ємній фазі; δ – товщина поверхневого шару. При сильній адсорбції $A = \Gamma$.

Розглядаючи процес адсорбції газу на межі розділу з твердою фазою, Ленгмюр розвинув *теорію мономолекулярної адсорбції*, основні положення якої наведені нижче.

1. Адсорбція *силами залишкової хімічної валентності*.
2. Адсорбція відбувається на місцях *ненасиченості силового поля*, які називають *активними центрами*. Це можуть бути, наприклад, неоднорідності поверхні, ребра і кути кристалів тощо.
3. Поверхня адсорбенту *еквіпотенціальна*, тобто адсорбційні центри енергетично еквівалентні.
4. На поверхні адсорбенту утворюється мономолекулярний шар молекул адсорбату.
5. Адсорбція *локалізована*, тобто молекули адсорбату не переміщуються по поверхні, кожен активний центр взаємодіє тільки з однією молекулою адсорбату.
6. Адсорбовані молекули не взаємодіють між собою.
7. Адсорбція є рівноважним процесом. Рівновага має *динамічний характер*, тобто разом з адсорбцією завжди перебігає десорбція.

Виходячи з цих положень, Ленгмюр вивів рівняння ізотерми адсорбції

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad \text{або} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (13.4)$$

де Γ_{∞} – гранична мономолекулярна адсорбція або ємність моношару, максимальна кількість речовини, що може адсорбуватися; K – константа адсорбційної рівноваги; c – концентрація адсорбтиву в об'ємній фазі; p – тиск пари адсорбату; величини c та p у цих рівняннях є рівноважними, тобто відповідають стану адсорбційної рівноваги.

Для знаходження параметрів Γ_{∞} і K рівняння (13.4) його застосовують у лінійній формі

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \cdot \frac{1}{c}. \quad (13.5)$$

На рис. 13.1 наведено ізотерми адсорбції Ленгмюра. Якщо адсорбція підпорядковується рівнянню Ленгмюра, то залежність $1/\Gamma$ від $1/c$ буде лінійною (рис. 13.1 б), а параметри Γ і K можна знайти

графічним методом, при цьому значення $1/\Gamma_{\infty}$ відповідає відрізку, що відсікається на вісі ординат, а тангенс кута нахилу прямої до вісі абсцис дорівнює $1/(\Gamma_{\infty}K)$.

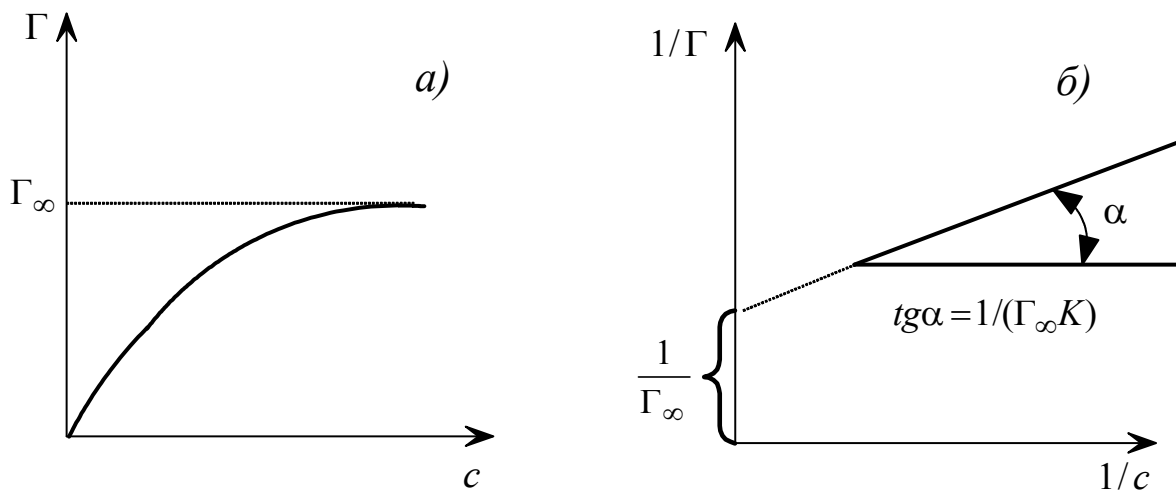


Рис. 13.1. Ізотерми адсорбції Ленгмюра:

а) в координатах $\Gamma - c$;

б) лінійна форма в координатах $1/\Gamma - 1/c$

Знання параметра Γ_{∞} дозволяє оцінити площу, яку займає одна молекула адсорбату на поверхні розділу в умовах найщільнішої упаковки, а також товщину поверхневого мономолекулярного шару. Дійсно, якщо Γ_{∞} дорівнює числу молів адсорбату на одиниці площі поверхні розділу, то $1/\Gamma_{\infty}$ – це площа, яка доводиться на 1 моль адсорбату, а величина

$$s_M = 1/(\Gamma_{\infty} \cdot N_A) \quad (13.6)$$

дорівнює площі, що доводиться на одну молекулу адсорбату. За експериментальними даними були розраховані значення σ для великої кількості ПАР. Для гомологічного ряду жирних кислот $s_M = 0,20 \text{ нм}^2$, для спиртів $s_M = 0,25 \text{ нм}^2$.

Маса адсорбату, що розташований на одиниці площі поверхні адсорбенту, з одного боку дорівнює $\Gamma_{\infty}M$, з іншого – $\rho\delta$, де M – молярна маса адсорбату, ρ – густина адсорбату на поверхні адсорбенту (приймається, що ця величина дорівнює густині даної ПАР у рідкому стані); δ – товщина мономолекулярного шару ПАР. Звідси витікає, що величина δ може бути розрахована за рівнянням

$$\delta = \Gamma_{\infty} \frac{M}{\rho}. \quad (13.7)$$

Розглянемо поверхню рідини, що знаходиться у контакті з повітрям. У рідині та чи інша молекула недовго затримується на поверхні, обмінюючись місцями з іншими молекулами, і в будь-який момент на поверхні лежить певна кількість молекул. Умовно виділимо одну молекулу рідини, що знаходиться всередині об'ємної рідкої фази (рис. 13.2). Очевидно, що сила міжмолекулярних взаємодій цієї молекули з сусідніми молекулами буде однаковою за всіма напрямками. На тому ж рисунку показана й інша молекула рідини, що знаходиться на поверхні. Для такої молекули міжмолекулярні взаємодії з боку газової фази практично відсутні, оскільки

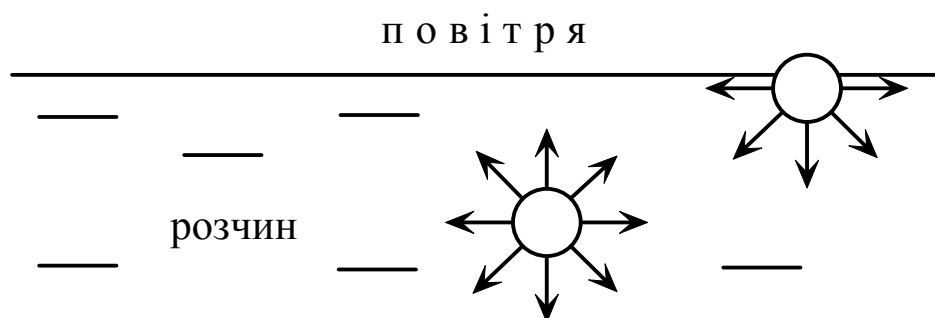


Рис. 13.2. Міжмолекулярні взаємодії всередині рідкої фази і на поверхні (напрямки міжмолекулярних взаємодій позначені стрілками)

густина повітря значно менше густини рідини. Зрозуміло, що рівнодіюча сил міжмолекулярних взаємодій молекул, які знаходяться у середині однорідної фази, дорівнює нулю, а для молекул, які знаходяться у поверхневому шарі, – направлена у глибину фази. Цю силу (F), що віднесена до одиниці довжини поверхні розділу фаз (l) та направлена дотично до контура поверхні, називають *поверхневим натягом*. Позначають поверхневий натяг літерою σ . Згідно з наведеним визначенням

$$\sigma = F / l. \quad (13.8)$$

Для утворення нової поверхні розділу необхідно затратити роботу проти сил міжмолекулярної взаємодії, тому *поверхневий натяг можна визначити ще й як роботу (A), яку необхідно витратити для*

утворення одиниці площі поверхні (s). Згідно з цим визначенням можна записати

$$\sigma = A/s. \quad (13.9)$$

При розчиненні деяких речовин у воді утворюються розчини, поверхневий натяг яких менше ніж у чистої води, такі речовини називаються *поверхнево-активними (ПАР)*. Молекули поверхнево-активних речовин звичайно містять гідрофобний вуглеводневий радикал і гідрофільну групу $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SCN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$ тощо. Існують також і *поверхнево-інактивні речовини (ПІР)*, при розчиненні яких у воді поверхневий натяг дещо збільшується або не змінюється, до них належать неорганічні кислоти, луги, солі. Зміна поверхневого натягу при розчиненні речовини перебігає за рахунок її адсорбції, причому кількісно величина адсорбції може бути розрахована за адсорбційним рівнянням Гіббса

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \quad (13.10)$$

Очевидно, що при $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, тобто коли поверхневий натяг зменшується з ростом концентрації речовини у розчині, величина адсорбції позитивна, це відповідає розчинам ПАР. Якщо ж $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, що спостерігається для розчинів ПІР, адсорбція негативна. При дослідженні адсорбції на поверхні води зручно визначати Γ саме через зміну σ , тому що зміна концентрації адсорбтиву в об'ємній фазі внаслідок адсорбції, як правило, надто мала, щоб її можна було точно виміряти звичайними методами.

Для розрахунку адсорбції за адсорбційним рівнянням Гіббса для серії розчинів з різною концентрацією ПАР використовують графічний метод обробки результатів експерименту. Для цього необхідно побудувати графік залежності величини σ від концентрації і провести дотичні до одержаної кривої у точках, що відповідають значенням концентрацій ПАР, з цих же точок опустити перпендикуляри на вісь ординат (рис. 13.3). Потім для кожної експериментальної точки необхідно визначити довжину відрізка Z_i ,

що відсікається на вісі ординат дотичною і перпендикуляром. З рис. 13.3 видно, що $Z = -c \cdot \frac{d\sigma}{dc}$. Після підстановки величини Z_i до рівняння (13.10) отримуємо рівняння

$$\Gamma_i = Z_i / (RT), \quad (13.11)$$

за яким і розраховують величини адсорбції.

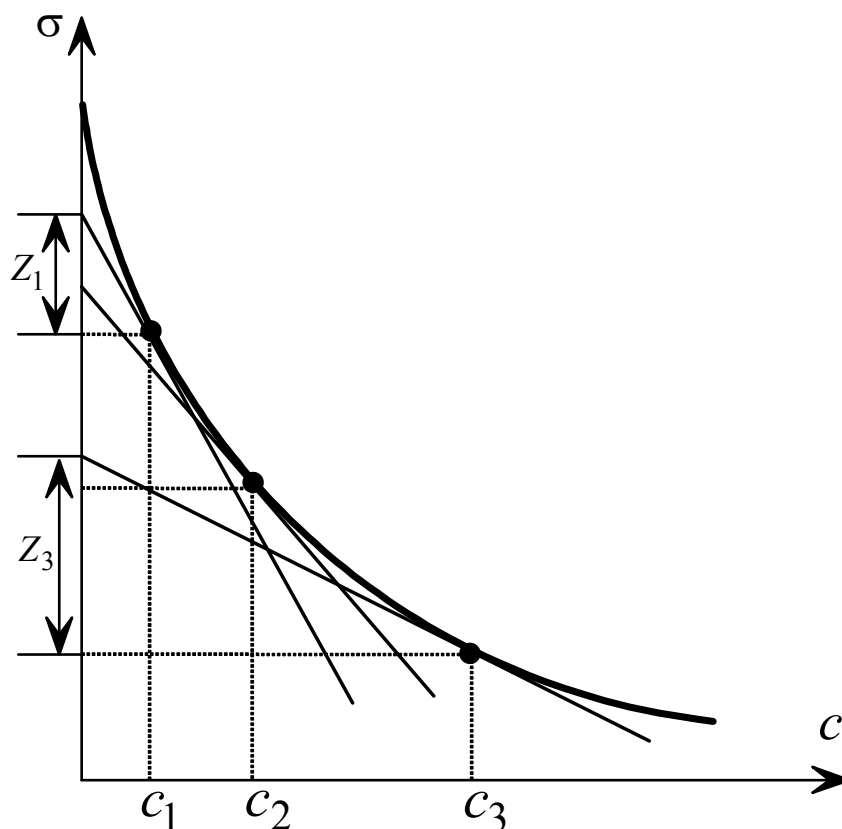


Рис. 13.3. Залежність поверхневого натягу розчинів від концентрації ПАР, графічне визначення величини Z_i

Вимірювання поверхневого натягу за методом Ребіндера

При визначенні поверхневого натягу за методом Ребіндера проводять вимірювання тиску, при якому відбувається відрив бульбашки газу, що продавлюється у рідину через капіляр. Експеримент проводять на приладі Ребіндера, схема якого наведена на рис. 13.4. У вимірювальну комірку 1 наливають досліджувану рідину і вставляють трубку 2, що закінчується капіляром. Відкривши крани 3 та 4, встановлюють рівень рідини у комірці так, щоб кінець капіляра торкався поверхні рідини. Комірку 1 з'єднують з

манометром 5 та судиною з водою 6. За допомогою крана 7 регулюють швидкість витікання води з судини, створюючи таке розрідження усередині установки, щоб з капіляра виходили бульбашки повітря з частотою одна-дві бульбашки за секунду.

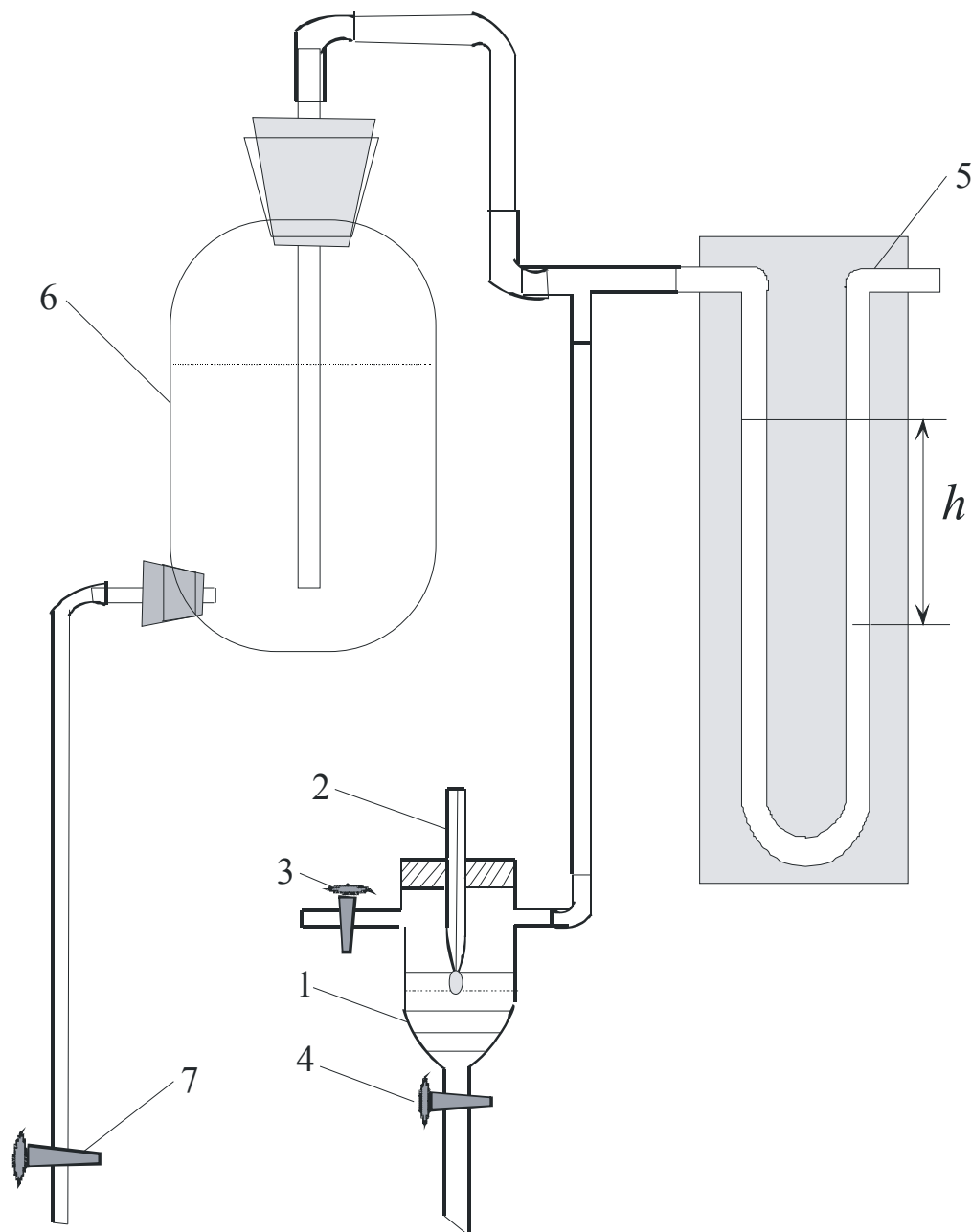


Рис. 13.4. Схема приладу Ребіндера для визначення поверхневого натягу методом максимального тиску у бульбашці

При цьому у лівому коліні трубки манометра, що сполучається з коміркою і судиною з водою, рівень рідини підіймається, а у правому – опускається. Відлік максимальної різниці рівнів h манометричної рідини у лівому і правому колінах манометра у момент відриву буль-

башки проводять не менше трьох разів. Тиск повітря у бульбашці у момент її відриву від капіляра дорівнює надлишковому тиску Лапласа

$$p = 2\sigma / r, \quad (13.12)$$

де r – радіус капіляра. Оскільки різниця рівнів рідини у колінах манометра відповідає гідростатичному тиску $p = \rho gh$, де ρ – густина манометричної рідини, g – прискорення вільного падіння, h – різниця рівнів рідини у манометрі, то

$$\sigma = \rho g h r / 2 \text{ або } \sigma = k h, \quad (13.13)$$

де k – величина, стала для даного приладу.

Для знаходження поверхневого натягу досліджуваного розчину проводять визначення величини h для стандартної рідини з відомим поверхневим натягом, наприклад, води та досліджуваного розчину. Поверхневий натяг розчину у цьому разі розраховують за співвідношенням

$$\sigma = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{h}{h_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (13.14)$$

Величини поверхневого натягу води при різних температурах наведено у таблиці 9 Додатку.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №26.

АДСОРБЦІЯ ПАР НА МЕЖІ РОЗДІЛУ РОЗЧИН-ПОВІТРЯ

Мета роботи: вивчення адсорбції з розчинів на межі розділу рідина–газ, визначення площі, яку займає одна молекула поверхнево-активної речовини (ПАР) у насиченому адсорбційному шарі, та товщини мономолекулярного адсорбційного шару.

Порядок виконання роботи

1. Ознайомитися з приладом для визначення поверхневого натягу за методом Ребіндера (рис. 13.4).
2. Приготувати серію із 6-8 розчинів поверхнево-активної речовини з різною концентрацією. Як ПАР найчастіше використо-

вують бутиловий спирт. Розчини готують об'ємним методом, використовуючи дані з густини бутанолу при різних температурах (табл. 13.1). Визначити величину h для води та серії розчинів ПАР, проводячи по два заповнення комірки приладу розчином, що досліджується, та розрахувати поверхневий натяг за рівнянням (13.14).

3. Побудувати графік залежності поверхневого натягу розчинів від концентрації ПАР. Провести дотичні до одержаної кривої у точках, що відповідають концентрації ПАР у розчинах, що були досліджені, та знайти величини Z_i (рис. 13.3) для кожного розчину.

5. Розрахувати адсорбцію ПАР за рівнянням (13.11) і побудувати графік лінійної залежності $1/\Gamma = f(1/c)$.

6. Екстраполяцією залежності $1/\Gamma$ на нульове значення $1/c$ визначити величину $1/\Gamma_\infty$, яка відповідає відрізку, що відсікається прямою на вісі ординат (рис. 13.1 б). Знайти тангенс кута нахилу прямої до вісі абсцис, який дорівнює величині $1/(\Gamma_\infty K)$. Розрахувати граничну адсорбцію та константу адсорбційної рівноваги.

7. Розрахувати товщину мономолекулярного шару ПАР та площу, що займає молекула ПАР у насиченому адсорбційному моношарі, за рівняннями (13.6) та (13.7), відповідно.

Таблиця 13.1. Густина бутанолу при різних температурах

T, K	$\rho, \text{г/см}^3$	T, K	$\rho, \text{г/см}^3$
283	0,8177	294	0,8091
284	0,8167	295	0,8083
285	0,8159	296	0,8076
286	0,8152	297	0,8068
287	0,8144	298	0,8061
288	0,8136	299	0,8053
289	0,8129	300	0,8045
290	0,8121	301	0,8038
291	0,8114	302	0,8030
292	0,8106	303	0,8023
293	0,8100	304	0,8015

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №27.

АДСОРБЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ НА ВУГІЛЛІ

Мета роботи: вивчення адсорбційної рівноваги на межі розділу твердий адсорбент – розчин та визначення питомої поверхні адсорбенту.

Порядок виконання роботи

1. Титруванням визначають концентрацію оцтової кислоти у вихідному розчині. Для цього відбирають аліквоту об'ємом 10 мл та титрують розчином NaOH з відомою концентрацією у присутності індикатора фенолфталеїну до появи стійкого блідо-рожевого забарвлення розчину. Потім з вихідного розчину готують 6-8 розчинів CH_3COOH з концентрацією від 0,5 до 0,005 моль/л (кількість розчинів та їх концентрації вказує викладач). Об'єм кожного розчину повинен бути не менше ніж 100 мл.

2. У ступці ретельно розтирають активоване вугілля, а потім беруть необхідну кількість наважок по 1,0 г.

3. До 100 мл кожного з приготованих розчинів оцтової кислоти додають наважки вугілля, після чого колби закривають та протягом 30 хв. збовтують на механічній мішалці. Потім розчини відфільтровують, та титруванням розчином NaOH визначають концентрації кислоти у фільтраті. Концентрацію оцтової кислоти розраховують, виходячи зі співвідношення

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

де c_{NaOH} – концентрація розчину NaOH, що був використаний для титрування; V_{NaOH} – об'єм розчину лугу, що пішов на титрування; V_{HAc} – об'єм розчину кислоти, що був взятий для титрування. Для кожного розчину виконують по три титрування. Концентрацію кислоти у розчинах після адсорбції розраховують як середнє арифметичне результатів титрування трьох аліквот.

4. Для кожного розчину розраховують величину адсорбції, використовуючи різницю концентрацій розчину оцтової кислоти до та після адсорбції:

$$A = \frac{c_o - c}{m} \cdot V,$$

де c_o та c – відповідно, концентрація кислоти у розчині до адсорбції та після неї; m – маса вугілля; V – об’єм розчину кислоти, взятий для проведення адсорбції.

5. Будують ізотерму адсорбції в координатах $1/A - 1/c$ та визначають її параметри A_∞ та K (рівняння 13.5). При цьому значення $1/A_\infty$ відповідає відрізу, що відсікається на вісі ординат, а тангенс кута нахилу прямої до вісі абсцис дорівнює $1/(A_\infty K)$.

6. Розраховують питому поверхню вугілля за рівнянням

$$s_{\text{num}} = A_\infty \cdot N_A \cdot s_M,$$

де N_A – число Авогадро; s_M – площа, яку займає одна молекула адсорбату в насиченому адсорбційному шарі, вважаючи, що площа, яку займає одна молекула оцтової кислоти, дорівнює $0,2 \text{ нм}^2$.

Результати вимірювань та розрахунків заносять до таблиці

№ колби	V_{HAc}	V_{NaOH}	c_o	c	$\Delta c = c_o - c$	A	$1/A$	$1/c$	A_∞	K

ТЕМА 14. ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

Утворення подвійного електричного шару. Виникнення подвійного електричного шару (ПЕШ) на міжфазних поверхнях є результатом взаємодії дотичних фаз унаслідок надлишкової поверхневої енергії. Прямування гетерогенної системи до зменшення поверхневої енергії викликає певне орієнтування полярних молекул, іонів й електронів у поверхневому шарі, унаслідок чого дотичні фази здобувають заряди протилежного знака, але однакової величини. Так виникає на поверхні подвійний електричний шар з відповідним електричним потенціалом, зарядом, ємністю та іншими властивостями, що обумовлює різні електроповерхневі явища. Розрізняють такі можливі механізми утворення подвійного електричного шару.

Поверхнева дисоціація. На межі розділу метал–повітря частина електронів переходить у газову фазу. Метал заряджається позитивно, а електрони утримуються поблизу поверхні: виникає ПЕШ на зразок плоского конденсатора. Інший приклад – метал, наприклад, у вигляді пластинки або дроту, який занурюють у воду. Будову металу можна представити таким чином: у вузлах кристалічної решітки знаходяться катіони, а між ними – «електронний газ». У воді катіони металів гідратуються, що енергетично вигідно, тому вони переходять із твердої поверхні у рідку фазу. Внаслідок цього поверхня металу заряджається негативно, а гідратовані катіони орієнтуються поблизу поверхні, нейтралізуючи її. Така система просторово розділених зарядів на межі розділу фаз називається *подвійним електричним шаром*.

Подвійний електричний шар утворюється, наприклад, на міжфазній поверхні між водою і важкорозчинним йодидом срібла. При розчиненні йодиду срібла до води переважно переходять іони срібла, тому що вони сильніше гідратуються, ніж йодид-іони. У результаті поверхня йодиду срібла буде мати деякий надлишок негативних йодид-іонів (*потенціалвизначальних іонів*), заряд яких буде нейтралізований надлишком іонів срібла у прилеглому водному шарі (*протиіонів*). Якщо ж у воду додати добре розчинний нітрат срібла, електрохімічний потенціал іонів срібла у розчині збільшиться. Унаслідок цього Ag^+ -іони будуть переходити з розчину на поверхню йодиду срібла. У цьому випадку поверхня солі зарядиться позитивно,

а йодид-іони будуть виступати як протиіони. Іноді такий процес переходу іонів одного знака з однієї фази в іншу розглядають як автосорбцію (адсорбція однойменних іонів). Для визначення заряду поверхні використовують *правило Паннета – Фаянса – Гана*, відповідно до якого *структуру кристалічних решіток можуть добудовувати тільки ті іони, що входять до її складу або ізоморфні до них* (тобто такі іони, заряд яких однаковий і розміри розрізняються не більше ніж на 10-15 %).

ПЕШ може утворюватися й у результаті кислотно-основної дисоціації функціональних груп, що знаходяться на поверхні. Як потенціалвизначальні іони й протиіони можуть виступати іони H^+ і OH^- . Наприклад, при контакті частинок золів полікремнієвої кислоти або кремнезему з розчином дисоціюють поверхневі силанольні групи.

Адсорбційний механізм. ПЕШ може утворитися у результаті вибіркової (селективної) адсорбції у міжфазному шарі іонів електролітів, які не входять до складу речовин, що утворюють фази, тобто у результаті адсорбції сполук-домішок. Наприклад, додавання у систему метал–вода розчину хлориду натрію приводить до вибіркової адсорбції хлорид-іонів на поверхні металу. З'являється надлишковий негативний заряд на поверхні металу і надлишковий позитивний заряд (іони натрію) у прилеглому шарі розчину, тобто на міжфазній поверхні утворюється ПЕШ.

Орієнтація диполів. Якщо міжфазна поверхня утворена речовинами, які не здатні обмінюватися зарядами, то ПЕШ може утворитися завдяки орієнтуванню полярних молекул спряжених фаз у результаті їхньої взаємодії. Коли у формуванні ПЕШ не беруть участі електроліти, для визначення знака заряду на поверхні можна скористатися *правилом Коена*. Відповідно до цього правила, із двох фаз, що знаходяться у контакті, позитивно заряджається та, яка має більшу діелектричну проникність. Саме тому багато речовин, що знаходяться у контакті з водою, яка має велику діелектричну проникність, заряджаються негативно.

Будова подвійного електричного шару. В електричному полі зарядженої поверхні іони з зарядом, протилежним заряду поверхні, притягаються до неї, з однойменними – відштовхуються. У той же час хаотичний тепловий рух розсіює іони, розподіляючи їх рівномірно по всьому об'єму розчину. Поблизу межі розділу фаз переважає дія електричного поля поверхні, і протиіони концентруються біля неї.

Крім того, іони притягуються до поверхні силами міжмолекулярної взаємодії. З віддаленням від межі розділу фаз ці сили притягання зменшуються, і починає переважати тепловий рух, надлишок протиіонів зменшується і концентрація їх наближається до концентрації електроліту в об'ємі. Під впливом цих протидіючих факторів формується шар протиіонів, сумарний заряд якого повністю компенсує заряд твердої поверхні.

Потенціал визначальні іони закріплені нерухомо на межі розділу твердої (рис. 14.1, заштрихована частина) і рідкої (рис. 14.1, незаштрихована частина) фаз (лінія OM) і утворюють *внутрішню обкладинку*, а протиіони – *зовнішню обкладинку* ПЕШ. Ті з протиіонів, що утримуються поблизу поверхні за рахунок сукупної дії сил електростатичного притягання і специфічної адсорбції, утворюють *адсорбційну частину* зовнішньої обкладинки (шар Штерна). Вони досить міцно закріплені в площині AA на відстані δ від поверхні, що відповідає подвоєному радіусу іонів. Інші протиіони, необхідні для повної компенсації поверхневого заряду, утворюють *дифузну частину* зовнішньої обкладинки подвійного шару (шар Гуї).

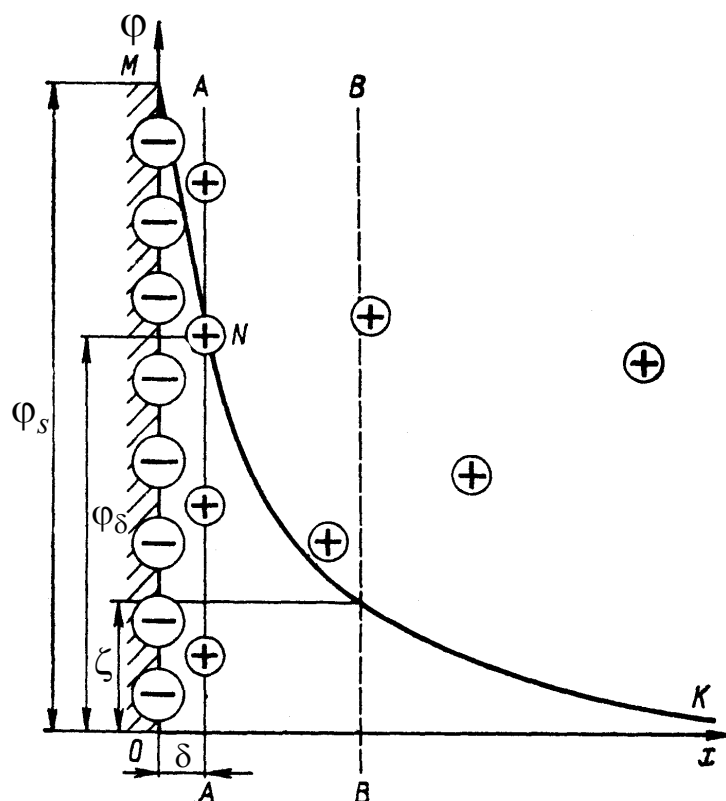


Рис. 14.1. Схема будови подвійного електричного шару за Штерном

Утворення ПЕШ на твердій поверхні призводить до появи на ній заряду та електричного потенціалу, який зменшується з відстанню (рис. 14.1). Значення цього потенціалу на поверхні позначається як φ_S , на відстані δ – φ_δ . У межах шару Штерна зі збільшенням відстані від поверхні спостерігається прямолінійне зменшення потенціалу (як у плоскому конденсаторі) від значення φ_S до φ_δ (лінія MN на рис. 14.1). У дифузному шарі зі збільшенням відстані потенціал експоненційно зменшується від значення φ_δ до нуля (лінія NK на рис. 14.1)

$$\varphi_x = \varphi_\delta \exp(-x/\lambda), \quad (14.1)$$

де x – відстань від межі шару Штерна до точки усередині рідкої фази; λ – ефективна товщина дифузного шару; це така відстань, на якій потенціал поверхні зменшується в e разів порівняно з φ_δ . Величина λ , як і товщина іонної атмосфери у теорії сильних електролітів Дебая – Хюккеля, обернено пропорційна до іонної сили розчину

$$\lambda = k / \sqrt{I}, \quad (14.2)$$

де I – іонна сила, k – коефіцієнт пропорційності. З підвищенням концентрації електролітів у розчині та заряду іонів, що входять до їх складу, товщина подвійного шару зменшується.

Електрокінетичні явища. Існування ПЕШ на межі розділу дисперсної фази і дисперсійного середовища зумовлює ефекти, що виникають при переміщенні цих фаз одна відносно одної. Ці явища називаються *електрокінетичними*.

Електрофорез – явище переміщення частинок дисперсної фази у дисперсійному середовищі під дією зовнішнього електричного поля. Швидкість електрофорезу прямо пропорційна до напруженості електричного поля у системі. Внаслідок електрофорезу відбувається накопичення частинок дисперсної фази поблизу одного з електродів.

При осіданні частинок дисперсної фази у рідкому середовищі виникає *ефект Дорна*, який полягає у появі різниці потенціалів між точками, що знаходяться на різній висоті. Ця різниця потенціалів називається *потенціалом седиментації*. Її можна виміряти при введенні до системи, в якій відбувається осідання частинок, двох електродів, розташованих на різній висоті. Це явище є протилежним до електрофорезу.

Електроосмосом називається явище переміщення дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази (через капіляри, тверді пористі діафрагми і мембрани, шари дрібних частинок) під дією зовнішнього електричного поля.

При продавлюванні рідини через пористі матеріали (діафрагми або капіляри) між двома їх сторонами з'являється різниця потенціалів, яку можна виявити, якщо розташувати електроди з обох кінців системи. Це явище називається *ефектом Квінке* і є зворотним до електроосмосу. Різницю потенціалів, що при ньому виникає, називають *потенціалом течії*.

Усі електрокінетичні явища пов'язані з існуванням на межі розділу фаз ПЕШ. При взаємному переміщенні дисперсійного середовища і дисперсної фази межа, на якій відбувається зміщення, знаходиться у дифузному шарі протиіонів і називається *поверхнею ковзання* (рис. 14.1, лінія *ВВ*). Поверхні ковзання відповідає значення потенціалу твердої поверхні, яке називають електрокінетичним або ζ -потенціалом. Електрокінетичний потенціал чисельно дорівнює роботі переносу одиничного заряду з точки в об'ємі розчину, де $\phi = 0$, на поверхню ковзання. Кількісні характеристики електрокінетичних явищ визначаються не загальним потенціалом поверхні, а електрокінетичним потенціалом. Швидкість електрофорезу та електроосмосу, потенціали течії та седиментації прямо пропорційні величині електрокінетичного потенціалу, що дозволяє визначати його значення при вивченні електрокінетичних явищ.

Вплив електролітів на електрокінетичний потенціал. Стан ПЕШ характеризується густиною заряду на поверхні та у шарі Штерна, а також ефективною товщиною дифузної частини шару, потенціалом поверхні, адсорбційним та електрокінетичним потенціалами.

Індиферентні електроліти, які не містять у своєму складі іонів, що можуть бути потенціалвизначальними, не змінюють густину поверхневого заряду й потенціал поверхні. Іони таких електролітів, які заряджені протилежно поверхні, обмінюються з протиіонами зовнішньої обкладки подвійного шару. При підвищенні концентрації і заряду таких іонів їх кількість в адсорбційній частині подвійного шару збільшується, а потенціал шару Штерна ϕ_δ зменшується.

Одночасно збільшення іонної сили розчину приводить до стиснення дифузної частини ПЕШ. Дія цих факторів призводить до зниження ζ -потенціалу при незмінному положенні поверхні ковзання.

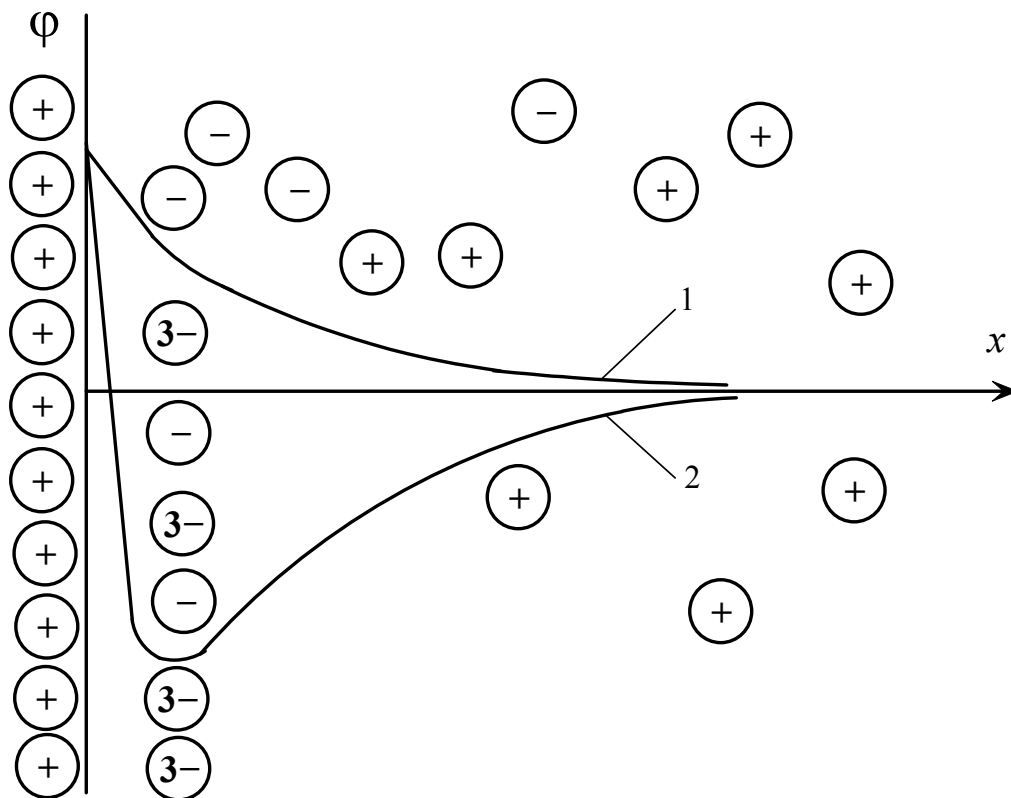


Рис. 14.2. Явище перезарядки ПЕШ під впливом адсорбції іонів: 1 – залежність потенціалу поверхні від відстані до перезарядки, 2 – після перезарядки

Неіндиферентні електроліти, що містять іони, які можуть бути потенціалвизначальними, на відміну від індиферентних впливають на заряд поверхні та її потенціал. Іони таких електролітів можуть додатково адсорбуватися на поверхні частинок. Це веде до збільшення густини заряду поверхні та її потенціалу ϕ_s , а отже, до підвищення абсолютних значень ϕ_δ та ζ -потенціалів. Якщо перебігає специфічна адсорбція іонів, що заряджені протилежно до заряду поверхні, то абсолютні значення потенціалу шару Штерна та ζ -потенціалу знижуються. При цьому в окремих випадках адсорбції багатозарядних протиіонів, коли їх сумарний заряд перевищує заряд потенціалвизначальних іонів, може відбуватися „перезарядка” поверхні. Таку „перезарядку” позитивно зарядженої поверхні за

рахунок адсорбції багатозарядних аніонів ілюструє рис. 14.2. При цьому електричний шар стає як би "потрійним", а знак ζ -потенціалу змінюється на протилежний.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №28.

ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ

Мета роботи: визначення знака і величини електрокінетичного потенціалу (ζ -потенціалу) колоїдних частинок гідрозолу гідроксиду заліза (III) методом макроелектрофорезу. Вивчення характеру впливу концентрації електроліту, що додається, на значення електрокінетичного потенціалу колоїдних частинок.

Порядок виконання роботи

1. Для визначення величини електрокінетичного потенціалу методом рухомої межі використовують прилад Чайковського (рис. 14.3). Він являє собою градуйовану триколінну судину (1).

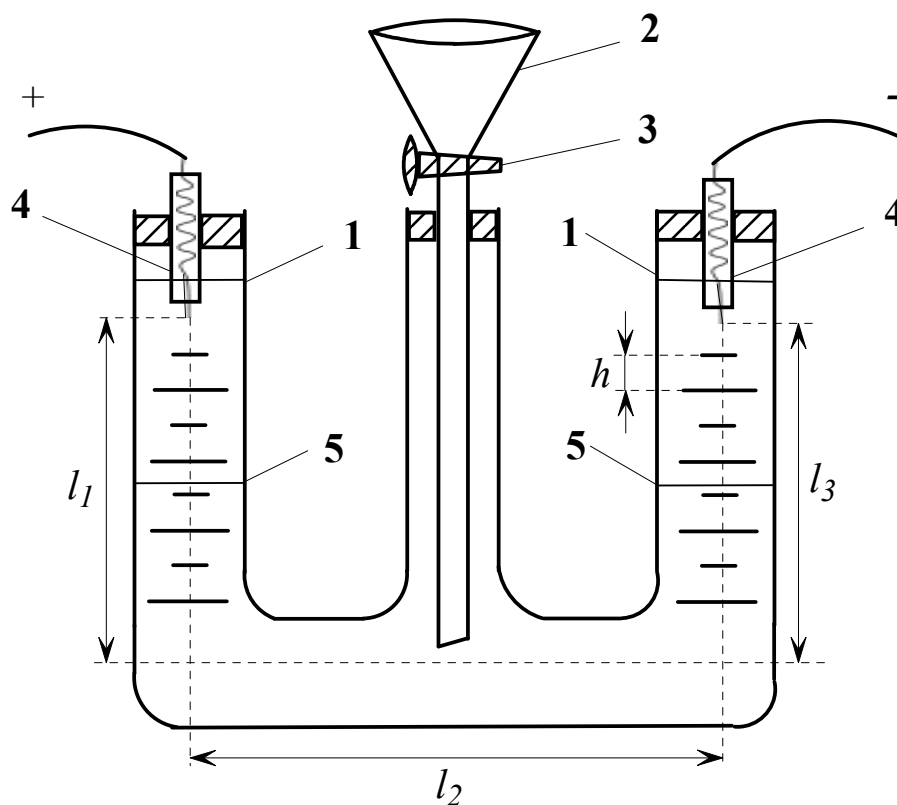


Рис. 14.3. Схема приладу Чайковського

2. У прилад наливають бокову рідину (водний розчин електроліту KNO_3 або NH_4NO_3 , який імітує дисперсійне середовище, тобто його електрична провідність близька до провідності дисперсійного середовища золю) приблизно до половини висоти градуйованих трубок, потім у середнє коліно вставляють піпетку (2), верхній кінець якої має кран (3). Піпетка заздалегідь наповнюється досліджуваним золем. У бічні коліна вміщують платинові електроди (4). Обережно і повільно відкривають кран (3). Колоїдний розчин заповнює прилад знизу і витискає бокову рідину вгору. При обережному заповненні приладу між золем і боковою рідиною утворюється чітка межа розділу (5), яка добре помітна, оскільки золь має буре забарвлення, а бокова рідина – незабарвлена. Електроди приєднують до клем випрямляча.

3. Включають тумблер і подають на електроди напругу 100 В. Через 5-10 хвилин встановлюється чітка межа розділу золь – бокова рідина. За допомогою секундоміра визначають час пересування межі розділу, для цього ведуть спостереження за положенням цієї межі відносно шкали в одному з колін приладу. Час пересування межі розділу визначають не менше трьох разів, щоразу спостерігаючи за переміщенням межі на 1-3 поділки шкали.

4. По закінченні вимірювань прилад вимикають і визначають ціну поділки шкали, а за допомогою гнучкого дроту – відстань L між електродами вздовж U-подібної трубки. Значення електрокінетичного потенціалу (у вольтах) розраховують за рівнянням:

$$\zeta = \frac{\eta h L}{U \varepsilon \varepsilon_0 \tau}, \quad (14.3)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища, Па·с; h – відстань, на яку зміщується межа золю з боковою рідиною, м; τ – час, протягом якого відбувається зміщення границі, с; U – різниця потенціалів між електродами, В; L – відстань між електродами, м, яка дорівнює сумі відрізків l_1 , l_2 та l_3 , що вказані на рис. 13.2; ε – діелектрична проникність дисперсійного середовища; ε_0 – діелектрична проникність вакууму, яка дорівнює $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Для розрахунків використовують довідкові дані про температурну залежність в'язкості та діелектричної проникності води, які наведено у додатку.

4. Вимірювання швидкості руху колоїдних частинок проводять не тільки для чистого золю, але й для золю з добавками електроліту. Для проведення досліду беруть мірну колбу об'ємом 10-25 мл, наливають до неї певний об'єм розчину ацетату міді $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ або іншого електроліту з концентрацією c_o та доводять золем до мітки. Кількість розчинів з добавками електроліту та об'єми добавок (V_o) вказує викладач. Концентрацію електроліту у приготованих розчинах розраховують за формулою:

$$c = c_o \cdot V_o / V, \quad (14.4)$$

де V – об'єм мірної колби, що використовувалася у досліді.

Для кожного розчину з добавками електроліту проводять визначення швидкості пересування межі розділу та розраховують значення електрокінетичного потенціалу.

5. За одержаними даними будують графік залежності ζ -потенціалу від концентрації електроліту у золі.

Всі експериментальні та розрахункові дані записуються до таблиці.

Концентрація електроліту, моль/л	Відстань між електродами, L , м	Переміщення, h , м	Час переміщення, τ , с	ζ -потенціал, В

ТЕМА 15. СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ЛІОФОБНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем за характером взаємодії фаз поділяються на *ліофільні* та *ліофобні*. У випадку, коли дисперсійним середовищем є вода, кажуть про *гідрофільні* та *гідрофобні* дисперсні системи. Ліофобні дисперсні системи не утворюються самодовільно на відміну від ліофільних. Типовими прикладами гідрофобних колоїдів є золі металів, сульфідів, галогенідів, оксидів і гідроксидів, а також золі неметалів: Au, Ag, ZnS, As₂S₃, AgI, SiO₂, TiO₂, Al(OH)₃, Fe(OH)₃, S, Se та ін.

У разі ліофобних колоїдних систем сольватація поверхні частинок розчинником слабка і не може компенсувати надлишкову поверхневу енергію. Тому частинки дисперсної фази можуть злипатися одна з одною у більш великі агрегати. Цей процес називається *коагуляцією*, від латинського *coagulatio* – згортання, згущення. При коагуляції змінюються фізико-хімічні властивості дисперсних систем: електрична провідність та в'язкість, з'являється мутність.

Розрізняють два основні типи стійкості колоїдних систем: *кінетичну (седиментаційну)* і *агрегативну*.

Кінетична (седиментаційна) стійкість – це стійкість системи до осідання або сплиття частинок дисперсної фази. Під дією сили тяжіння у рідкому або газовому дисперсійному середовищі може відбуватися *седиментація* (осідання) не пов'язаних між собою частинок дисперсної фази. Частинки також можуть спливати на поверхню, якщо їх густина нижче за густину дисперсійного середовища. У колоїдних розчинах, що містять частинки дисперсної фази з розмірами менше за один мікрон, ефект седиментації нівелюється тепловим рухом молекул розчинника, і навіть термодинамічно нестійкі системи іноді осідають роками. Про такі системи кажуть, що вони мають кінетичну стійкість. Однак кінетично стійкі дисперсні системи можуть бути агрегативно нестійкими.

Коли частинки дисперсної фази дуже малі, то з часом система переходить до стану *седиментаційно-дифузійної рівноваги*, в якому швидкість осідання частинок дорівнює швидкості їх дифузії у протилежному напрямку.

Агрегативна стійкість – це стійкість до злипання частинок колоїдної системи у більш великі агрегати. Іноді як окремий тип виділяють стійкість дисперсної системи до розшарування фаз – *фазову стійкість*.

Фактором, що викликає коагуляцію, може бути будь-який агент, що порушує агрегативну стійкість системи, наприклад, зміна температури (сильне нагрівання або охолодження до заморожування), механічний вплив (інтенсивне струшування, перемішування, перекачування по трубах), дія світла і різного роду випромінювань, дія електричних зарядів. Однак найбільш важливим фактором є дія електролітів. Електроліти, що додаються до золів, надзвичайно швидко і різко впливають на товщину подвійного електричного шару і на ζ -потенціал, що є одним з головних факторів стійкості гідрофобних колоїдних систем.

Поріг коагуляції. Найважливішою характеристикою коагуляції золю під дією електролітів є її пороговий характер. У цьому відмінність коагуляції від явищ осадження малорозчинних сполук з істинного (не колоїдного) розчину. Випадіння осаду може бути більш або менш повним залежно від концентрації електроліту-осаджувача, причому необхідний для кожного конкретного випадку осаджувач повинен мати певні хімічні властивості. Коагуляція ж золей перебігає при додаванні любого сильного електроліту, але тільки при досягненні певної мінімальної концентрації коагулятора, яка називається *порогом коагуляції*. Причому при менших концентраціях електроліту коагуляція не спостерігається зовсім, а по досягненні порога коагуляції у більшості випадків спостерігається швидке та повне руйнування колоїдної системи. Поріг коагуляції γ прийнято виражати у мілімолях електроліту на 1 л скоагульованого золю (ммоль/л). Іноді, для характеристики коагулюючої дії електроліту, використовують величину, що зворотна до порогу коагуляції – $1/\gamma$. Цю величину так і називають – *коагулююча дія*.

Реєстрація порога коагуляції. Якщо вихідний золь розсіює світло слабо, то перебіг коагуляції можна зафіксувати за посиленням світлорозсіювання. Збільшення частинок у результаті їхнього злипання виявляється, як правило, у помутнінні розчину. Однак слід мати на увазі, що процедура фіксації порога коагуляції має деяку невизначеність і у певній мірі носить суб'єктивний характер. Навіть

при додаванні достатньої кількості електроліту коагуляція настає не миттєво, а після певного індукційного періоду. Разом з тим, концентрації, трохи менші, ніж γ , також можуть викликати коагуляцію, але вона протікає повільно і стає явною лише через декілька годин або навіть діб. З урахуванням цього шляхом попередніх досліджень прагнуть вибрати таку методику, яка б забезпечувала максимальну наближеність концентрації електроліту до так званого *порога швидкої коагуляції*. *Швидкою коагуляцією* прийнято називати таку коагуляцію, при якій всі зіткнення між частинками, що відбуваються внаслідок теплового руху ведуть до їх злипання. Зменшення загального числа частинок дисперсної фази у ході швидкої коагуляції у першому наближенні описується рівнянням Смолуховського

$$v = v_o \frac{1}{1 + t/\theta}, \quad (15.1)$$

де v – частинкова концентрація дисперсної фази через деякий час t після початку коагуляції; v_o – частинкова концентрація на початку коагуляції, тобто при $t = 0$; θ – так званий період коагуляції, що дорівнює часу, за який число частинок зменшується в 2 рази. Неважко переконатися, що при досить малих величинах θ значення v повинні різко падати з часом. Згідно з теорією Смолуховського

$$\theta = \frac{1}{8\pi R D v_o} = \frac{3\eta}{4k_B T v_o},$$

де D – коефіцієнт дифузії колоїдних частинок, k_B – константа Больцмана, $R = 2r$, r – радіус колоїдних частинок, η – в'язкість дисперсійного середовища.

При малих добавках електролітів ($c_{\text{електроліту}} \ll \gamma$) гідрозолі не підкоряються законам швидкої коагуляції, що вказує на наявність певних стабілізуючих факторів. Для розуміння природи стабілізуючих чинників важливими є експериментально встановлені закономірності коагуляції золей під дією електролітів, що відомі під назвою *правил коагуляції*:

1) коагуляцію викликають будь-які електроліти, але з помітною швидкістю вона починається тільки при досягненні його певної концентрації, яка називається порогом коагуляції;

2) коагулюючу дію виявляє лише той іон електроліту, заряд якого протилежний до заряду колоїдної частинки, причому здатність іону викликати коагуляцію тим сильніше, чим вище його заряд; коагулююча дія двозарядних іонів у 10-80 разів більше ніж однозарядних, а тризарядних – у 350-1500 разів. Ця закономірність називається *правилом Шульце–Гарді*.

3) у ряді органічних іонів коагулююча дія зростає з підвищенням їх адсорбційної здатності;

4) у ряді неорганічних іонів з однаковим зарядом коагулююча дія зростає зі зменшенням їх гідратації; наприклад, у рядах одновалентних катіонів та аніонів коагулююча дія та гідратація змінюються таким чином:

зростання коагулюючої активності

—————>

$\text{Li}^+ \quad \text{Na}^+ \quad \text{K}^+ \quad \text{Rb}^+$

<—————

зростання ступеня гідратації

зростання коагулюючої активності

—————>

$\text{Cl}^- \quad \text{Br}^- \quad \text{I}^- \quad \text{CNS}^-$

<—————

зростання ступеня гідратації

Подібні ряди, в яких іони однакового заряду розташовуються у порядку зменшення ступеня їх гідратації, називаються *ліотропними* рядами або *рядами Гофмейстера*;

5) початку коагуляції відповідає зниження ζ -потенціалу до критичної величини (близько 0,03 В);

6) в осадах, які одержані при коагуляції під дією електролітів, завжди присутні іони, що її викликають.

Рушійною силою коагуляції є надмірна поверхнева енергія. Однак надлишок поверхневої енергії міцел гідрофобного золю частково компенсується наявністю подвійних електричних шарів (ПЕШ). Електростатичні сили обумовлюють відштовхування

однойменно заряджених поверхонь, перешкоджаючи злипанню; тому порушення будови ПЕШ і тим більше зниження заряду поверхні до нуля повинні знижувати агрегативну стійкість гідрозолу.

Колоїдний захист. Стійкість ліофобних золів щодо коагуляції зростає в присутності ВМС: білків, полісахаридів, синтетичних полімерів, які розчинені у воді. Це виявляється у підвищенні значень порогів коагуляції у захищеного золю і невиконанні правила Шульце–Гарді.

Здатність захищати золі від коагуляції кількісно виражають *захисним числом*, що дорівнює числу міліграмів сухої ВМС, що захищає 10 мл золю від коагуляції при додаванні до золю 1 мл 10%-ного розчину NaCl. Очевидно, що чим більша величина захисного числа, тим слабкіша захисна дія даної ВМС. Найбільш сильну захисну дію мають білки: желатину, казеїнат натрію (захисні числа 0,01–0,1), а більш слабку – крохмаль, декстрин, сапоніни (захисні числа 20–45).

Механізм захисної дії можна пояснити тим, що макромолекули ВМС адсорбуються на поверхні колоїдних частинок, створюючи адсорбційні сольватні шари, що підвищують гідрофільність колоїдних частинок. Унаслідок цього підсилюється взаємодія частинка – розчинник.

При малих добавках деяких ВМС, які мають лінійну структуру з полярними групами на кінцях, наприклад, полівінілові спирти, може спостерігатися не підвищення, а зниження стійкості колоїдних розчинів. Це явище називається *флокуляцією*. Це явище пояснюється тим, що довга молекула полімеру приєднується своїми кінцями до двох різних частинок дисперсної фази, скріплюючи їх. При цьому відбувається утворення *флокул* – пари колоїдних частинок, зв'язаних через макромолекулу. Це веде до виділення рихлого пластівчастого осаду.

Оборотність коагуляції. Пептизація – це процес переходу коагулята, тобто агрегатів, що утворилися внаслідок коагуляції, до золю. Походження терміну “пептизація” пов'язане з тим, що це явище зовні нагадує гідроліз білків, який відбувається під дією ензиму пепсину. Пептизацію провести звичайно легше, ніж диспергування, оскільки тут здійснюється робота не проти сил хімічного зв'язку, а проти міжмолекулярних сил. Свіжий (пухкий) осад переводять у золь шляхом обробки пептизаторами: розчином електроліту, розчином поверхнево-активної речовини або розчинником. Розрізняють три способи проведення пептизації: 1) адсорбційна пептизація – коли для

пептизації коагулята додають речовину, що адсорбується на поверхні колоїдних частинок, які пов'язані через прошарок розчинника; 2) дисольюційна (хімічна) пептизація – пептизатор хімічно взаємодіє з коагулятом та руйнує зв'язки між частинками; 3) промивання осаду розчинником (дисперсійним середовищем) – іони, які визвали коагуляцію видаляються з коагулята.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №29. ВИЗНАЧЕННЯ ПОРОГА КОАГУЛЯЦІЇ

Мета роботи: визначення порога коагуляції золю гідроксиду заліза (III) та його залежності від заряду іона-коагулятора, вивчення захисної дії стабілізатора.

Порядок виконання роботи

1. *Одержання гідрозолю гідроксиду заліза.* 100 мл дистильованої води наливають у колбу і нагрівають на електричній плитці до кипіння. Не знімаючи колби, вимикають плитку, після чого додають 5-6 крапель насиченого розчину FeCl_3 . Відбувається гідроліз іонів заліза (III), внаслідок чого утворюється бурий абсолютно прозорий колоїдний розчин гідроксиду заліза (III). Одержаний золь охолоджують.

2. *Визначення порога коагуляції.* 10 пробірок розташовують у штативі у два ряди, по 5 пробірок у кожному, заздалегідь ретельно промитих і пропарених. У кожен з пробірок додають з бюреток послідовно дистильовану воду і розчин електроліту у різних співвідношеннях (згідно з таблицею), але у сумі об'єм води та електроліту складає 5 мл. Для одного ряду пробірок використовують як електроліт розчин сульфату калію, K_2SO_4 (0,003 моль/л), для іншого – розчин гексаціаноферату калію (III) (червона кров'яна соль), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,0005 моль/л).

Потім в усі 10 пробірок додають по 5 мл золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Вміст пробірок перемішують струшуванням, записують час початку досліду і залишають пробірки у штативі на 15 хв. Тим часом приготровляють стандартний розчин, змішуючи 5 мл дистильованої води з 5 мл золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$. У контрольному досліді коагуляція не відбувається.

Через 15 хв. порівнюють робочі розчини з контрольною пробіркою. Ознакою коагуляції є помутніння досліджуваного розчину порівняно з еталонним, що особливо помітно при проходженні світла. Результат кожного досліду заносять до таблиці та позначають так: “+” – коагуляція спостерігається, “–” – коагуляція не спостерігається.

Розчини	Номери пробірок				
	1	2	3	4	5
	Об’єми розчинів, мл				
Дистильована вода	4,7	4,5	4,0	3,5	3,0
Розчин K_2SO_4 , 0,003 моль/л	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0
Золь $Fe(OH)_3$	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
РЕЗУЛЬТАТ: “+” або “–”:					
Дистильована вода	4,7	4,5	4,0	3,5	3,0
Розчин $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,0005 моль/л	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0
Золь $Fe(OH)_3$	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
РЕЗУЛЬТАТ: “+” або “–”					

Розрахунок порогів коагуляції (γ). Знаходять число мілімолей електроліту (n), що викликало коагуляцію

$$n = c \cdot \frac{V_n + V_{n-1}}{2}, \quad (15.2)$$

де V_n – об’єм розчину електроліту, що був доданий у пробірку, в якій коагуляція стала явною, мл; V_{n-1} – найближчий попередній об’єм, при якому коагуляція не спостерігалася, мл; c – концентрація електроліту, моль/л.

Поріг коагуляції, тобто мінімальну концентрацію коагулятора (в ммоль/л), розраховують за формулою:

$$\gamma = n / V, \quad (15.3)$$

де V – загальний об’єм розчину у пробірці, л.

3. *Визначення порогів коагуляції у присутності ВМС.* До однієї пробірки наливають 5 мл води і 5 мл золю гідроксиду заліза (ІІІ). В іншу пробірку наливають 4,5 мл води і 5 мл золю гідроксиду заліза (ІІІ), додають 0,5 мл 0,25 %-ого розчину желатину. Вміст пробірок добре перемішують струшуванням. Потім у пробірки по чергово підливають краплями концентрований (0,4 моль/л) розчин K_2SO_4 , проводячи струшування після кожного додавання. Відмітивши об'єми розчину електроліту, що викликали явну коагуляцію в обох пробірках, за формулою (15.2) розраховують кількість мілімолей електроліту в них. Значення порогів коагуляції золю без додавання ВМС та в її присутності розраховують за рівнянням

$$\gamma = n / (V_0 + V_e), \quad (15.4)$$

де V_0 – вихідний об'єм розчину у пробірці, л; V_e – об'єм доданого розчину електроліту, що викликав коагуляцію золю у пробірці, л.

ТЕМА 16. МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Седиментацією (від лат. *sedimentum* – осад) називають процес осідання частинок дисперсної фази у рідкому або газоподібному середовищі під дією сили тяжіння. Спливання частинок, яке іноді спостерігається, наприклад, в емульсіях, називається *зворотною седиментацією*.

Швидкість осідання частинок не залежить від їх хімічної природи, а визначається розміром частинок, різницею густини частинок ρ та середовища ρ_0 , а також в'язкістю дисперсійного середовища η . Для сферичних частинок з радіусом r швидкість осідання визначається рівнянням

$$u = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}, \quad (16.1)$$

де g – прискорення сили тяжіння. Згідно з цим рівнянням, якщо частинки мають густину більшу, ніж середовище, тобто коли $(\rho - \rho_0) > 0$, частинки осідають. В іншому разі, коли частинки дисперсної фази мають меншу густину, ніж дисперсійне середовище, $(\rho - \rho_0) < 0$ частинки спливають. Якщо експериментально визначити швидкість осідання частинок, то можна за рівнянням (16.1) обчислити радіус частинок дисперсної фази. На цьому заснований седиментаційний аналіз дисперсності у грубодисперсних системах з твердою дисперсною фазою, тобто у порошках, суспензіях і т. п. Радіус частинок, що осідають, можна обчислити, виходячи з формули

$$r = \sqrt{Ku}, \quad (16.2)$$

де $K = 9\eta / (2(\rho - \rho_0)g)$ – величина, яка є сталою для досліджуваної дисперсної системи.

Здатність системи до седиментації часто виражають через константу седиментації, величина якої визначається відношенням швидкості осідання до прискорення вільного падіння

$$S_{sed} = u / g. \quad (16.3)$$

Одиницею вимірювання константи седиментації є сведберг ($1 \text{ Сб} = 10^{-3} \text{ с}$). Константа седиментації, як і швидкість осідання, залежить від розмірів частинок, їх густини і густини середовища, температури. З рівняння (16.1) витікає, що

$$S_{sed} = \frac{2(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}. \quad (16.4)$$

Величина, що обернена до константи седиментації, є мірою кінетичної стійкості дисперсної системи.

У реальних системах частинки звичайно неоднорідні за розмірами, тобто ці системи є полідисперсними. Для практичних задач важливим є знання про розміри частинок дисперсної фази та їх відносний вміст у системі. Найбільш поширеним та простим методом визначення розмірів частинок системи є *седиментаційний аналіз*, заснований на різниці швидкостей осідання частинок різного розміру під дією сили тяжіння. Для цього спостерігають за зміною у часі певної властивості, що залежить від складу системи, наприклад, світлопоглинання розчину або маси осаду, що утворюється у результаті осідання. До задач седиментаційного аналізу входить визначення розподілу частинок за розмірами, тобто відносного вмісту різних фракцій у полідисперсній системі. *Фракцією* називають сукупність частинок, які мають розміри, що лежать у певних інтервалах, наприклад, фракція 1-5 мкм, фракція 6-10 мкм і т. д. Основним припущенням при дослідженні полідисперсної системи є уявлення про те, що таку систему можна розглядати як сукупність багатьох окремих фракцій, кожену з яких можна розглядати як монодисперсну систему. Тому для успішного проведення седиментаційного аналізу необхідно, щоб виконувалася умова незалежного руху кожної частинки. Цього досягають, застосовуючи розведені системи, а в деяких випадках додаючи стабілізатори, що перешкоджають злипанню частинок.

Для проведення седиментаційного аналізу на практиці застосовуються спеціальні прилади – седиментометри. Ці прилади дозволяють проводити аналіз за методом накопичення осаду на чашці терезів (метод був запропонований Оденом). Принцип методу полягає у тому, що через певні інтервали часу зважують чашку, яка занурена у суспензію, і за збільшенням її маси у часі судять про співвідношення

різних фракцій у суспензії. Широке застосування для зважування чашки з осадом одержали торсійні терези. За даними зважування осаду одержують криву седиментації, яка виражає залежність маси осаду від часу осадження (рис. 16.1).

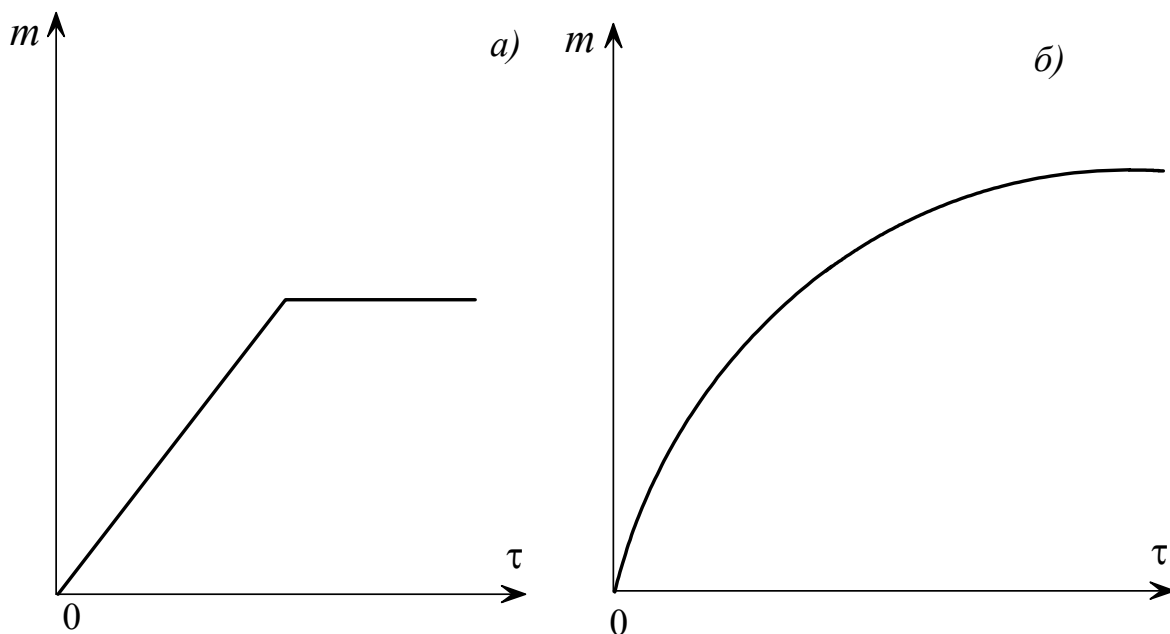


Рис. 16.1. Криві седиментації монодисперсної (а) і полідисперсної (б) систем

Для характеристики фракційного вмісту суспензії будують інтегральну та диференціальну криві розподілу частинок за розмірами, що показують масову частку (у відсотках) кожної фракції (рис. 16.2). Кожна точка інтегральної кривої відповідає частці від маси всього осаду, яку має фракція, з радіусами частинок, що лежать в інтервалі від максимального до значення, якому відповідає абсциса даної точки. Наприклад, точка *A* (рис. 16.2, а) показує, що r_2 о вміст фракції з розміром частинок від r_1 до $r_{\max}$ дорівнює q_1 , а вміст фракції, що містить частинки з розмірами від r_1 до r_2 , дорівнює $\Delta q_1 = q_2 - q_1$.

Диференціальна крива розподілу відображає залежність $F = \Delta q / \Delta r$ від радіуса частинок суспензії (рис. 16.2, б). Графік функції $F(r)$ можна побудувати за допомогою інтегральної седиментаційної кривої $q(r)$, розраховуючи значення F графічним або аналітичним диференціюванням. Диференціальна крива розподілу звичайно має максимум, який відповідає радіусу частинок, що

складають фракцію з найбільшою масою або знаходяться у переважній кількості. Чим вище максимум на кривій і чим менше інтервал радіусів частинок, тим ближче суспензія до монодисперсної. Полідисперсні системи характеризуються широким розмитим максимумом і значним інтервалом радіусів частинок. За допомогою диференціальної кривої розподілу також можна знайти частку, яку складає маса даної фракції від загальної маси дисперсної фази. Так, для фракції з частинками, радіус яких лежить в інтервалі від r_1 до r_2 (рис. 16.2, б), ця частка дорівнює відношенню площі фігури, обмеженої диференціальною кривою, вертикальними лініями, що проходять через точки з ординатами q_1 та q_2 , та віссю абсцис, до всієї площі, обмеженої кривою і віссю абсцис. Тобто вміст фракції частинок з розмірами від r_1 до r_2 визначається площею заштрихованої фігури під диференціальною седиментаційною кривою.

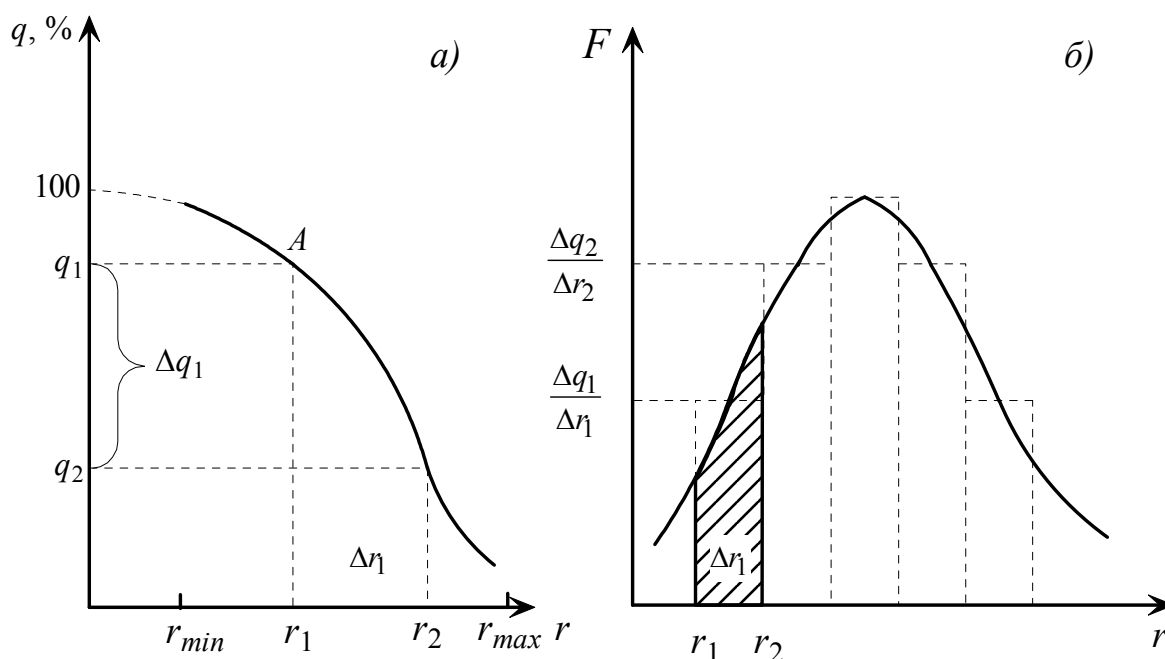


Рис. 16.2. Інтегральна (а) та диференціальна (б) седиментаційні криві розподілу частинок за радіусами

Методи розрахунків при проведенні седиментаційного аналізу дисперсності. Для монодисперсної системи, коли розмір частинок однаковий і усі частинки осідають з однаковою швидкістю, залежність маси осаду від часу лінійна

$$m = \frac{Q}{H} u \tau, \quad (16.5)$$

де u – швидкість осідання частинок, Q – загальна маса дисперсної фази; H – вихідна висота стовпа суспензії. Оскільки значення Q , H та u для даної монодисперсної системи постійні, то маса частинок, що осіли, прямо пропорційна часу седиментації. Для сферичних частинок, при осадженні яких виконується рівняння (16.1), маса частинок, що осіли за час τ , дорівнює

$$m = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_o) Q \tau}{9\eta H}. \quad (16.6)$$

Перетворюючи це рівняння, отримуємо вираз для розрахунку радіусу частинок

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H m}{2g(\rho - \rho_o) Q \tau}} = \sqrt{\frac{K H m}{\tau Q}}, \quad (16.7)$$

де $K = 9\eta / (2(\rho - \rho_o)g)$ – стала, що залежить від властивостей частинок і дисперсійного середовища.

При проведенні седиментаційного аналізу у полідисперсних системах для математичної обробки експериментальних даних використовують декілька методів. Найбільш поширеним з них є *графічний метод розрахунку*, заснований на використанні *рівняння Одена*

$$m_i = Q_i + \tau_i (dm/d\tau_i)_{\tau_i}, \quad (16.8)$$

де m_i – загальна кількість осаду, що осів до моменту часу τ_i ; Q_i – маса частинок у фракціях, які повністю осіли до моменту часу τ_i , тобто з радіусом $r > r_i$; $(dm/d\tau_i)_{\tau_i}$ – значення похідної $dm/d\tau_i$ у точці, що відповідає моменту часу τ_i . У цьому рівнянні доданок $\tau_i (dm/d\tau_i)_{\tau_i}$ характеризує масу частинок з $r < r_i$, що осіли до моменту часу τ_i .

При проведенні розрахунків за цим методом, експериментальну криву седиментації розподіляють на ділянки, що відповідають вибраному часу повного осадження фракцій, – τ_1 , τ_2 , τ_3 ... і т.д. (рис.

16.3). До точок кривої, що відповідають цим моментам часу, проводять дотичні до перетину з віссю ординат, на якій таким чином одержують відрізки, що відповідають Q_i .

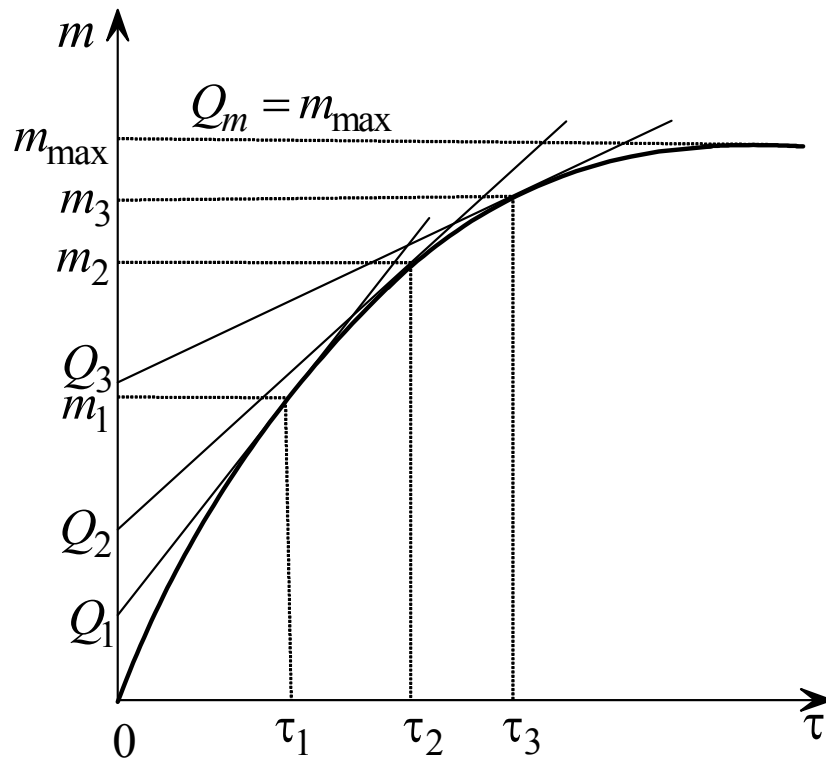


Рис. 16.3. Седиментаційна крива полідисперсної суспензії та дотичні до неї; Q_1 – маса фракції з великими частинками, яка повністю осіла до моменту часу τ_1 ; Q_2 – маса фракції, яка повністю осіла до моменту часу τ_2 і т.д.

Величини Q_i використовують для побудови інтегральної кривої розподілу частинок. Для цього, як правило, знаходять величини q_i , що розраховуються як відношення Q_i / Q_m , де Q_m – маса всіх частинок, тобто q_i дорівнює частці, яку складають фракції з радіусами $r \geq r_i$ від загальної маси. За допомогою інтегральної кривої розподілу можна визначити вміст фракцій, наприклад, для фракції, що містить частинки з розмірами від r_1 до r_2 , він дорівнює $\Delta q = q_2 - q_1$ (рис. 16.2).

Для побудови диференціальної кривої розподілу частинок використовують інтегральну криву, за допомогою якої визначають значення Δq для серії фракцій з певним інтервалом радіусів (Δr ,

рис. 16.2). Значення $F(r)$, що розраховано як $\Delta q / \Delta r$, при побудові графіка відносять до середнього для даної фракції радіуса (рис. 16.2).

Описаний вище метод побудови кривих розподілу називається "методом дотичних". Більш точні результати можна одержати *аналітичним методом*. У його основі лежить рівняння для кривої седиментації

$$m = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_o}, \quad (16.9)$$

де Q_m і τ_o – постійні для даної системи величини, що мають розмірність маси та часу. Рівняння (16.9) справедливе для суспензій, частинки яких осідають повільно. Фізичний зміст параметрів Q_m і τ_o можна з'ясувати таким чином: припустимо, що $\tau \rightarrow \infty$, тоді $\tau/(\tau + \tau_o) \rightarrow 1$ і $m \rightarrow Q_m$, тобто Q_m дорівнює масі частинок, що осіли за нескінченно великий інтервал часу; якщо $\tau = \tau_o$, то $m = Q_m / 2$, таким чином, τ_o дорівнює часу, за який осіли частинки, маса яких складає половину від максимально можливої маси осаду, тобто τ_o є "*половинним часом седиментації*". Для визначення τ_o та Q_m рівняння (16.9) представляють у лінеаризованому вигляді

$$\frac{\tau}{m} = \frac{\tau_o}{Q_m} + \frac{\tau}{Q_m}. \quad (16.10)$$

Згідно з цим рівнянням, графік залежності величини τ/m від τ буде прямою лінією, причому відрізок, що пряма відсікає на осі ординат, дорівнює τ_o / Q_m , а тангенс кута нахилу прямої – $1/Q_m$. Розрахунок коефіцієнтів рівняння (16.10) можна виконати графічно або аналітично за допомогою методу найменших квадратів.

Рівняння Одена (16.8) можна записати у вигляді

$$Q_i = m_i - \tau_i (dm/d\tau_i)_{\tau_i}. \quad (16.11)$$

Підставляючи до рівняння (16.11) значення m з рівняння (16.9), одержуємо

$$Q_i = Q_m \left(\frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_o} \right)^2, \quad (16.12)$$

а оскільки $r_i = \sqrt{KH / \tau_i}$, то

$$\frac{\tau_i}{\tau_i + \tau_o} = \frac{r_o^2}{r_o^2 + r_i^2}, \quad (16.13)$$

де r_o – радіус частинок, що осідають за час τ_o , тобто $r_o = \sqrt{KH / \tau_o}$.
Поеднуючи рівняння (16.12) та (16.13), маємо

$$Q_i = Q_m \left(\frac{r_o^2}{r_o^2 + r_i^2} \right)^2. \quad (16.14)$$

Рівняння (16.14) є аналітичним виразом інтегральної кривої розподілу. Диференціюванням рівняння (16.14) по r можна одержати рівняння диференціальної кривої розподілу

$$F_i = \left| \frac{dQ}{dr} \right| = 4Q_m \frac{r_i r_o^4}{(r_o^2 + r_i^2)^3}. \quad (16.15)$$

Величини Q_i та F_i , розраховані за формулами (16.14) та (16.15), виражено в одиницях маси. Для того, щоб виконувалась їх відповідність до графіків, які зображено на рис. 16.2, значення Q_i та F_i треба поділити на $Q_{\max}$ та помножити на 100%.

Седиментаційно-дифузійна рівновага. У процесі седиментації дисперсних систем відбувається зменшення концентрації частинок у верхніх шарах і збільшення у нижніх, тобто створюється градієнт концентрацій, який викликає дифузійний потік частинок у напрямі, протилежному седиментації. При рівності дифузійного і седиментаційного потоків встановлюється *седиментаційно-дифузійна рівновага*, що характеризує *термодинамічну седиментаційну стійкість* дисперсних систем.

Рівноважний розподіл частинок за висотою у стані седиментаційно-дифузійної рівноваги описується рівнянням Лапласа

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = - \frac{V(\rho - \rho_0)}{k_B T} g \Delta h, \quad (16.16)$$

де v_1 – концентрація частинок на висоті h_1 від дна посудини, у якій знаходиться система; v_2 – те саме, на висоті h_2 ; ρ – густина частинок дисперсної фази; ρ_0 – густина дисперсійного середовища; V – об’єм частинки. Якщо у системі, яка знаходиться у стані седиментаційно-дифузійної рівноваги провести визначення концентрації частинок у точках, розташованих на різній висоті, то, використовуючи рівняння (16.16), можна визначити об’єм та радіус частинок.

Якщо при досягненні стану седиментаційно-дифузійної рівноваги основна маса частинок дисперсної фази за порівняно короткий час виявиться в осаді, систему вважають кінетично (седиментаційно) нестійкою. Це характерно для мікрогетерогенних систем (суспензій, емульсій тощо). Якщо ж частинки в основному залишаються у зваженому стані, система є кінетично (седиментаційно) стійкою. До таких систем відносяться ультрамікрогетерогенні системи – колоїдні розчини (золі).

Процес седиментації може відбуватися не тільки під дією сили тяжіння, а й у відцентровому полі, яке створюється за допомогою центрифуги. Сучасна ультрацентрифуга являє собою складний апарат, центральною частиною якого є ротор (з частотою обертання до 60000 об/хв), з точним регулюванням температури та оптичною системою для контролю за процесом осадження. Рівняння для розрахунку швидкості седиментації сферичних частинок в ультрацентрифузі можна одержати з рівняння (16.1), замінюючи у ньому g на $\omega^2 x$ (де ω – кутова швидкість обертання ротора, x – відстань від центру частинки до осі обертання), підставляючи dx/dt замість u та проводячи інтегрування. Тоді, згідно цього перетворення, маємо

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2\tau}{9\eta}, \quad (16.17)$$

де x_0 – вихідна відстань частинки від центра обертання.

Якщо у системі, частинки якої осідають в ультрацентрифузі, встановлюється седиментаційно-дифузійна рівновага, то рівноважний розподіл частинок описується рівнянням

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{V(\rho - \rho_0)\omega^2(x_1^2 - x_2^2)}{k_B T}, \quad (16.18)$$

де v_1 і v_2 – частинкові концентрації на відстанях x_1 і x_2 від осі обертання.

В ультрацентрифугах осідають не тільки частинки високодисперсних золь, але й макромолекули білків та інших ВМС, що дозволяє проводити визначення їх молекулярної маси та розмірів частинок. Також методом ультрацентрифугування можна проводити препаративне виділення окремих фракцій у таких системах.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №30.

СЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ДИСПЕРСНОСТІ

Мета роботи: побудова кривої седиментації для грубодисперсної суспензії; побудова інтегральної і диференціальної кривих розподілу частинок за розмірами.

Порядок виконання роботи

Седиментаційний аналіз проводять з використанням торсіонних терезів (рис. 16.4).

1. Визначають масу m_o , що відповідає масі порожньої чашечки у чистому дисперсійному середовищі (дистильована вода). Для цього порожню чашечку 7 підвішують на нитці 8 до гачка терезів 6, опускають її у склянку з водою (воду наливають у склянку до мітки, що відповідає рівню суспензії при дослідженні). Для початку зважування переміщенням важеля 1 у крайнє праве положення необхідно звільнити аретир терезів. Потім, пересуваючи рукояткою 2 стрілку циферблата 3, домагаються суміщення покажчика рівноваги терезів 4 з вертикальною рисою 5. У цьому положенні стрілка показує масу предмета (у даному випадку масу чашечки, що занурена у воду, m_o). Далі необхідно виміряти відстань від дна чашечки до поверхні води (H), після чого терези аретирують переміщенням важеля 1 ліворуч.

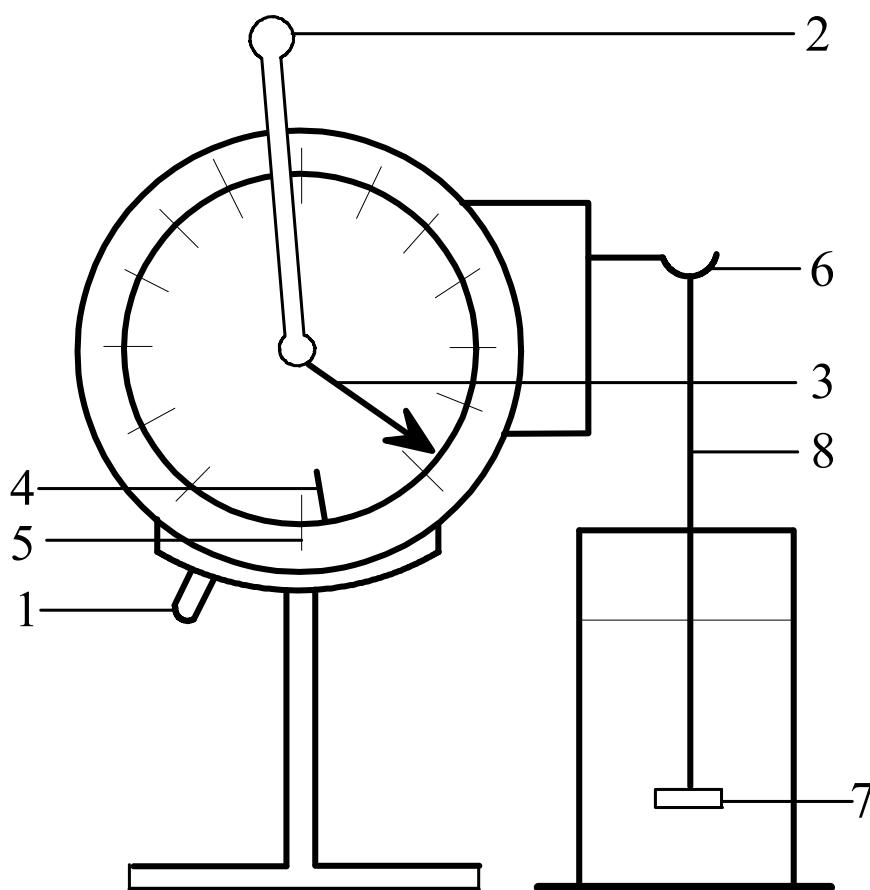


Рис. 16.4. Схема торсіонних терезів: 1 – важіль аретира; 2 – важіль для врівноваження; 3 – стрілка циферблата; 4 – показчик рівноваги терезів; 5 – риска; 6 – гачок для кріплення нитки з чашкою; 7 – чашка; 8 – нитка

2. Вийняти чашечку, замінити воду на суспензію (рівень суспензії повинен бути таким же, як і води), швидко занурити чашечку у суспензію, звільнити аретир терезів і одночасно з цим включити секундомір. Через певні проміжки часу проводять зважування чашечки і записують значення ваги m_τ у таблицю. Спочатку показання терезів потрібно відмічати кожні 15-20 с, поступово збільшуючи інтервали часу до 1, 3, 5, 10 хв., у міру того, як за попередній інтервал часу зміна маси стає незначною. Закінчують зважування, коли за 30 хв. спостережень практично не відбувається зміна маси осаду.

3. Експериментальні результати заносять до таблиці

Час, τ , с	Показання терезів, m_τ	Маса осаду, m_i

4. Для кожного моменту часу τ розраховують масу осаду $m_i = m_\tau - m_o$. Будують криву седиментації, інтегральну та диференціальну криві розподілу частинок за розмірами. Для побудови інтегральної і диференціальної кривих розподілу за вказівкою викладача використовують графічний "метод дотичних" або аналітичний метод розрахунку, що описані у теоретичній частині.

ТЕМА 17. СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Структуроутворення у дисперсних системах відбувається у результаті перебігання процесів зчеплення частинок дисперсної фази. Властивості структур, що утворюються при цьому, залежать від характеру взаємодії між частинками. Згідно з *класифікацією Ребіндера*, всі структури у колоїдних системах поділяються на два основних типи: *коагуляційні* і *конденсаційно-кристалізаційні*. Коагуляційні структури виникають за рахунок дії сил Ван-дер-Ваальса на таких відстанях, коли між частинками дисперсної фази є прошарки дисперсійного середовища. Внаслідок цього, структури, що утворюються, є пухкими та маломіцними. Конденсаційно-кристалізаційні структури утворюються при зрощенні частинок, яке відбувається в результаті хімічної взаємодії між частинками. У таких системах частинки міцно зв'язуються між собою і утворюють жорстку просторову структуру.

Про характер структур, наявних у системах, судять на основі вивчення їх структурно-механічних властивостей, до яких відносять *в'язкість, міцність, пружність, пластичність*. Структурно-механічні властивості досліджують методами *реології* – науки про деформацію і течію матеріальних систем.

Якщо до рідини прикласти силу, вона починає текти. Після припинення дії сили рідина не повертається до вихідного стану. Отже, течія рідини призводить до необоротної деформації. Для рідин характерні два основних типи течії: *ламінарна* та *турбулентна*. *Ламінарною* називають течію рідини у вигляді паралельних шарів, що не перемішуються між собою. Прикладом ламінарної течії рідини може служити спокійна рівнинна ріка. *Турбулентна* течія – це бурхлива течія, що супроводжується утворенням завихрень, воронок і взаємним перемішуванням шарів рідини. Закономірності, що будуть далі розглядатися у цьому розділі стосуються тільки ламінарного режиму течії.

При стаціонарному ламінарному русі течія звичайних рідин підкоряється закону Ньютона, який виражає рівновагу між прикладеною до рідини силою F та силою внутрішнього тертя, що виникає у рідині при її течії,

$$F = \eta S \frac{du}{dx}, \quad (17.1)$$

де η – коефіцієнт в'язкості, S – площа дотичних шарів рідини, u – швидкість течії, x – відстань між шарами рідини у напрямку, що перпендикулярний до вектора u , du/dx – градієнт швидкості течії. Відповідно до закону Ньютона, коефіцієнт в'язкості (або просто в'язкість) дорівнює силі внутрішнього тертя між шарами рідини при одиничних площі дотичних шарів рідини та градієнті швидкості течії між ними. Тобто, якщо $S=1$ та $du/dx=1$, то $\eta=F$. Одиницею вимірювання в'язкості у системі СІ є Н·с/м² або Па·с. Іноді замість в'язкості використовують *плинність* – величину, що обернена до в'язкості, $\tau = 1/\eta$.

Враховуючи, що $u = dy/dt$, де y – відстань, на яку зміщуються відповідні точки двох шарів рідини при течії протягом часу t , рівняння (17.1) можна перетворити до іншого вигляду, вводячи напруження зсуву P , що дорівнює відношенню F/S , та деформацію γ , яка дорівнює dy/dx ,

$$P = \eta \frac{du}{dx} = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \gamma', \quad (17.2)$$

де γ' – швидкість деформації.

Для багатьох рідин в'язкість не залежить ні від прикладеного тиску, ні від градієнта швидкості. Для таких рідин реологічні криві – графіки залежності du/dx або $d\gamma/dt$ від P – мають лінійний вигляд. Це означає, що при течії цих рідин виконується закон Ньютона, тому їх називають *ньютонівськими* або *нормально в'язкими*.

Рівняння Пуазейля. На основі експериментальних даних з вимірювання швидкості витікання рідин з капілярів Пуазейль одержав емпіричне рівняння, відповідно до якого об'єм рідини V , що витікає з капіляра за час t , прямо пропорційно залежить від його радіуса r^4 , тиску p , під яким рідина продавлюється через капіляр, а також обернено пропорційно – від довжини капіляра l і в'язкості рідини

$$V = \frac{\pi r^4}{8l} \cdot \frac{pt}{\eta}. \quad (17.3)$$

Рівняння Пуазейля застосовне в області невисоких тисків, де течія рідини є ламінарною. Воно показує, що для нормально в'язкої рідини швидкість її витікання з капіляра прямо пропорційна напрузі зсуву, це означає, що рівняння Пуазейля виконується тільки для ламінарної течії ньютонівських рідин.

Коефіцієнт в'язкості, що входить до рівнянь Ньютона та Пуазейля, називають *динамічною в'язкістю*. На практиці часто використовують *відносну в'язкість*, яка дорівнює відношенню в'язкості розчину до в'язкості чистого розчинника при цій же температурі – η/η_0 та *питому в'язкість*, яка являє собою відносне збільшення в'язкості розчинника за рахунок розчинення речовини – $(\eta - \eta_0)/\eta_0$. Відносна та питома в'язкості – безрозмірні величини.

Реальні системи класифікують за реологічними властивостями на рідиноподібні і твердоподібні. Системи останнього типу на відміну від рідин виявляють ознаки течії лише після досягнення певного значення напруження зсуву. Мінімальне значення напруження зсуву, що викликає течію твердоподібної рідини, називають *межею текучості*. Для рідиноподібних систем характерною ознакою є здатність до течії при яких завгодно малих тисках, тобто межа текучості для них дорівнює нулю.

Неньютонівські рідини виявляють аномалії в'язкості, які виявляються у відхиленні від закону Ньютона і рівняння Пуазейля. Ці рідини можна підрозділити на псевдопластичні та дилатантні. Для *псевдопластичних рідин* характерно, що швидкість їх течії зростає швидше, ніж величина прикладеного тиску. Це свідчить про зменшення коефіцієнта в'язкості при зростанні тиску. Швидкість течії *дилатантних рідин* збільшується повільніше, ніж прикладений тиск, тобто їх в'язкість збільшується при підвищенні тиску.

В'язкість колоїдних розчинів. В'язкість більшості гідрофобних колоїдних систем при малих концентраціях дисперсної фази майже не відрізняється від в'язкості чистого розчинника, тому в таких системах виконується закон Ньютона. Однак зі збільшенням концентрації дисперсної фази в'язкість золю або суспензії навіть в області підпорядкування закону Ньютона стає більшою ніж в'язкість чистого розчинника. Це пояснюється тим, що в таких системах рідині доводиться обтікати частинки дисперсної фази, які зустрічаються на шляху при її течії. Цей ефект ще більше підсилюється при подовженій

формі дисперсних частинок, які можуть обертатися навколо своєї поперечної осі (як пропелер) під впливом рідини, що рухається. Залежність в'язкості колоїдного розчину від концентрації дисперсної фази передається рівнянням Ейнштейна.

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi), \quad (17.4)$$

де η – в'язкість розчину; η_0 – в'язкість розчинника; α – коефіцієнт, що залежить від форми частинок, для сферичних частинок $\alpha = 2,5$, для подовжених $\alpha > 2,5$; φ – об'ємна частка дисперсної фази. Рівняння (17.4) виконується при незначній концентрації дисперсної фази та відсутності взаємодій між її частинками.

Дисперсні системи за характером взаємодії між частинками дисперсної фази розділяють на вільнодисперсні та зв'язанодисперсні. До *вільнодисперсних* відносять системи, в яких частинки не зв'язані між собою і здатні до незалежного переміщення у дисперсійному середовищі під впливом броунівського руху або сили тяжіння. Реологічні властивості таких систем близькі до властивостей дисперсійного середовища. Відповідно до класифікації Ребіндера ці системи відносять до *безструктурних*. До них належать розбавлені агрегативно стійкі дисперсні системи – золі, розбавлені суспензії та емульсії, аерозолі.

У *зв'язанодисперсних* системах частинки дисперсної фази зв'язані одна з одною за рахунок міжмолекулярних сил і утворюють просторові сітки. Внаслідок існування такої структури окремі частинки не здатні до переміщення незалежно від інших, тому для них можливі лише коливальні рухи. Таким чином, зв'язанодисперсні системи є *структурованими* системами. До таких систем відносять гелі, концентровані суспензії та емульсії.

В'язкість розчинів ВМС. В'язкість розчинів полімерів звичайно вище ніж в'язкість розчинів низькомолекулярних сполук і колоїдних розчинів з такими ж концентраціями дисперсної фази. Висока в'язкість розведених розчинів ВМС зумовлена особливостями гідродинаміки систем, що містять довгі й гнучкі макромолекули, а також взаємодіями молекул полімеру між собою та з розчинником. Тому тільки дуже розбавлені розчини ВМС поведуть себе як ньютонівські рідини.

В'язкість розчинів поліелектролітів залежить від рН середовища. Величина рН розчину, при якій кількість іонізованих кислотних та основних груп молекули полімеру однакова, називають *ізоелектричною точкою* (ІЕТ). При значеннях $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ІЕТ}}$ сумарний заряд полііона, що утворюється при дисоціації макромолекули, дорівнює нулю. Взаємодія різнойменно заряджених груп призводить до згортання полііона у клубок, тому в'язкість розчину поліелектроліту при $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ІЕТ}}$ є мінімальною (рис. 17.1, точка І).

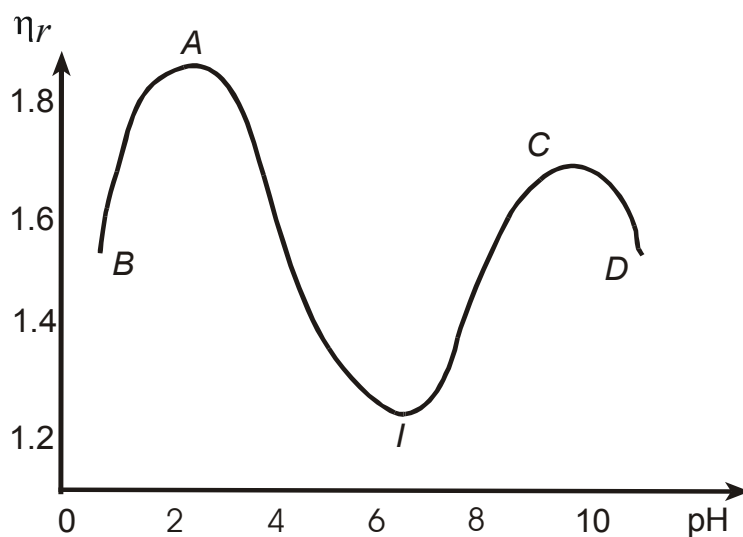


Рис. 17.1. Залежність відносної в'язкості розчину желатину від рН середовища

При значеннях рН розчину менше, ніж $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$, дисоціація кислотних груп поліелектроліта подавляється, і поліелектроліт поводить ся як основа, тобто переважно перебігає іонізація основних груп макромолекули. Полііон, що утворюється при цьому, має позитивний заряд. Відштовхування одноіменних зарядів призводить до розгортання полііона та збільшення в'язкості розчину. При низьких значеннях рН макромолекули знов починають згортатися в клубок, оскільки зростання іонної сили розчину призводить до екранування іонізованих груп, внаслідок чого в'язкість дещо знижується (рис. 17.1, ділянка АВ).

При рН середовища, більшому за $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$, поліелектроліт поводить ся як кислота, утворюючи негативно заряджений полііон. Внаслідок відштовхування однойменно заряджених груп він розгортається (порівняно з ізоелектричним станом), що також, як і у випадку

$pH < pH_{\text{ИЕТ}}$, призводить до зростання в'язкості розчину (рис. 17.1, ділянка ІС). У сильно лужному середовищі полііон знов згортається у клубок внаслідок екранування заряду поверхні, в'язкість розчину знижується (рис. 17.1, ділянка СD).

Загалом, аномалії в'язкості у дисперсних системах можуть бути викликані рядом причин, основними з них є:

- структуроутворення, яке перебігає внаслідок агрегації частинок дисперсної фази з утворенням просторових структур;
- зміна орієнтації частинок подовженої форми або макромолекул у потоці при збільшенні градієнта швидкості;
- деформація клубків макромолекул полімеру або крапель емульсії у потоці.

Загального рівняння для опису властивостей аномально в'язких систем немає. Найбільш вживаним є рівняння Бінгама, що використовується для пластичних і псевдопластичних систем

$$P = P_B + \eta' \frac{du}{dx}, \quad (17.5)$$

де P_B – гранична напруга зсуву, що відповідає руйнуванню структури; η' – пластична в'язкість.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №31.

Вивчення залежності в'язкості розчинів желатину від величини рН розчину

Мета роботи: вивчення впливу рН середовища на в'язкість розчинів поліелектролітів і визначення ізоелектричної точки желатину.

Порядок виконання роботи

1. Готують 8 робочих розчинів з однаковою концентрацією желатину та різним значенням рН. Для цього змішують 25 мл 1%-ого розчину желатину з 25 мл буферних розчинів з відомим значенням рН.

2. Вимірювання в'язкості проводять методом капілярної віскозиметрії за допомогою віскозиметра Оствальда. У ретельно вимитий віскозиметр наливають певний об'єм води, занурюють віскозиметр до термостата та за допомогою груші повільно всмоктують воду у верхню кульку вище мітки 1 (рис. 17.2). Використовуючи секундомір, визначають час витікання води від мітки 1 до мітки 2. Визначення проводять не менше трьох разів.

3. Вимірювання часу витікання проводять для всіх робочих розчинів, починаючи з розчинів з меншим значенням рН. Перед початком дослідження кожного розчину ним промивають віскозиметр, а потім визначають час його витікання, як і для води.

4. Розраховують відносну в'язкість η_r як відношення часу витікання досліджуваного розчину (τ_x) до часу витікання води (τ_0): $\eta_r = \tau_x / \tau_0$.

5. Для визначення рН робочих розчинів спочатку проводять градування рН-метричної установки за допомогою стандартних буферних розчинів і будують графік залежності ЕРС кола від величини рН. Потім за графіком визначають рН робочих розчинів, що

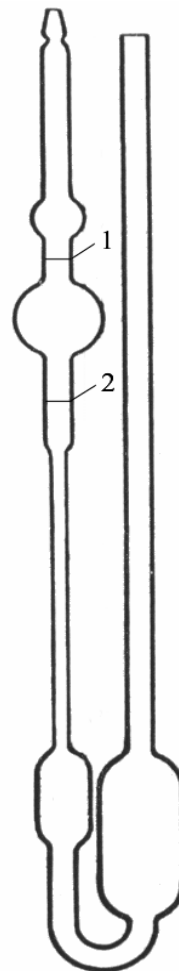


Рис. 17.2.
Віскозиметр
Оствальда

містять желатину (докладно це описано у роботі "Визначення величини рН розчинів потенціометричним методом"). Експериментальні і розрахункові величини заносять до таблиці. За одержаними даними будують графік залежності відносної в'язкості розчинів від величини рН, і за графіком знаходять ізоелектричну точку (рис. 17.1).

№ розчину	$\tau_x, \text{с}$	η_r	$E, \text{мВ}$	рН

ТЕМА 18. НАБУХАННЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Однією з особливостей розчинення високомолекулярних сполук, що суттєво відрізняє їх від низькомолекулярних речовин, є процес *набухання*, який полягає у тому, що ВМС з гнучкими лінійними молекулами при контакті з низькомолекулярним розчинником поглинає його, значно збільшуючись у масі й об'ємі. Набухання варто відрізняти від простого всмоктування рідини пористими тілами, які поглинають будь-яку рідину за умови достатнього змочування. На відміну від цього процес набухання є специфічним, тобто відбувається при певній спорідненості ВМС та розчинника. Так, наприклад, желатин або агар-агар, набухають у воді і не набухають у простих спиртах та інших органічних рідинах, каучук, навпаки, набухає у сірковуглеці, бензолі та у деяких інших органічних рідинах, але зовсім не набухає у воді. Таким чином, для перебігу набухання одного змочування поверхні недостатньо, необхідна наявність ще й сольватаційної взаємодії молекул полімеру з розчинником. Також важливим є те, що у ряді випадків при проникненні розчинника в об'єм полімеру збільшується свобода руху ланок ВМС, це призводить до зростання числа можливих конформацій макромолекул.

Процес набухання умовно можна поділити на дві стадії. На першій стадії відбувається проникнення молекул розчинника у товщу ВМС з наступною сольватацією макромолекул. Це супроводжується виділенням теплоти, тобто $\Delta H < 0$. На цій стадії ентропія системи не змінюється або навіть дещо знижується за рахунок впорядкованого розташування молекул розчинника у сольватних шарах, тобто $T\Delta S \leq 0$, а $\Delta G \approx \Delta H$. Звичайно кількість розчинника, який поглинається на цій стадії, становить 20-40% від маси сухої речовини. Незважаючи на те, що об'єм полімеру при набуханні збільшується, загальний об'єм системи (ВМС та розчинник) зменшується, такий ефект називається *контракцією*. Це відбувається внаслідок щільного розташування молекул розчинника та їх стиснення при знаходженні у сольватних оболонках, а також того, що невеличкі за розмірами молекули розчинника проникають у порожнини, які завжди є між громіздкими макромолекулами. Для другої стадії набухання характерним є значне збільшення об'єму і маси полімеру – кількість

розчинника, що поглинається полімером, може у декілька разів перевищувати масу сухої речовини. Не зважаючи на таке збільшення полімеру, на цій стадії процес перебігає без помітного зменшення загального об'єму системи. Ця стадія супроводжується зростанням ентропії без значних змін ентальпії, тобто $T\Delta S > 0$, $\Delta H \approx 0$ і відповідно $\Delta G \approx T\Delta S$.

Набухання є першою стадією розчинення полімерів, однак на відміну від розчинення низькомолекулярних речовин, процес взаємної дифузії полімеру та розчинника перебігає односторонньо – розчинник проникає у полімер, тоді як макромолекули майже не переходять у об'єм розчинника. Причина такої односторонності процесу полягає у тому, що швидкість дифузії малих молекул розчинника у полімер значно більше швидкості дифузії великих молекул полімеру в розчинник. Набухання не завжди закінчується повним розчиненням полімеру. Дуже часто після досягнення певного ступеня набухання процес припиняється, і система, що утворюється, складається з двох фаз, які є насиченими розчинами однієї речовини в іншій. Полімери, що обмежено набухли, називають *драглями (холодцями)*. Таке обмежене набухання має багато спільного з обмеженим розчиненням рідин. Прикладами набухання, обумовленого обмеженим розчиненням, є набухання полівінілхлориду в ацетоні та поліхлоропрену у бензолі. Іншою причиною обмеженого набухання ВМС є те, що між молекулами полімеру можуть бути поперечні хімічні зв'язки, завдяки яким вся речовина полімеру являє собою об'ємну просторову сітку. Така структура перешкоджає відриву макромолекул одна від одної та їх переходу у розчин. У результаті збільшення об'єму ВМС при набуханні в просторовій сітці виникає певний тиск, що і призводить до припинення процесу. Прикладом обмеженого набухання, обумовленого наявністю міцної просторової сітки у полімері, є процес набухання вулканізованого каучуку у бензолі.

Слід відзначити, що драглі можуть бути одержані також шляхом конденсації окремих макромолекул у розчині, що найчастіше відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків. Такий перехід розчину полімеру у стан драглів називається *здраглюванням*, наприклад, 5%-ий розчин желатину при охолодженні перетворюється на драглі.

Кількісною мірою процесу набухання є *ступінь набухання*, α , який визначається масою розчинника, що була поглинена одиницею маси речовини на певний момент часу t після початку процесу

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (18.1)$$

де m_0 та m – вихідна маса полімеру та його маса на момент часу t відповідно. Якщо полімер набухає обмежено, то з часом значення α сягає певної величини – $\alpha_{\max}$ – і надалі не змінюється. Якщо набухання полімеру є необмеженим і переходить у розчинення, то залежності величин α та m у часі проходять через максимум, а потім поступово зменшуються.

Визначаючи ступінь набухання зразку полімеру через певні проміжки часу, можна отримати криву, що характеризує кінетику процесу. Для обмеженого набухання цю криву можна описати диференціальним рівнянням

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{\max} - \alpha), \quad (18.2)$$

де $\alpha_{\max}$ – граничний ступінь набухання, α – ступінь набухання на момент часу t , k – константа швидкості набухання, яка залежить від умов (температура, тиск) проведення процесу, а також природи полімеру та розчинника. Згідно з рівнянням (18.2) набухання перебігає як реакція першого порядку, це обумовлено тим, що швидкість набухання в першу чергу визначається швидкістю дифузії розчинника у полімер.

Якщо набухання супроводжується виділенням теплоти, то, згідно з принципом Ле-Шательє, підвищення температури призводить до зменшення граничного ступеню набухання. Швидкість набухання при зростанні температури завжди збільшується, оскільки це веде до прискорення процесу дифузії. При набуханні спостерігається контракція системи, тому при підвищенні тиску ступінь набухання зростає.

Набуханню і розчинності полімеру в значній мірі сприяє гнучкість ланцюгів, тоді як кристалічні полімери не розчиняються

навіть у розчинниках, що близькі до них за полярністю. У ряді полімергомологів збільшення молекулярної маси призводить до зниження швидкості процесу та здатності полімеру до набухання.

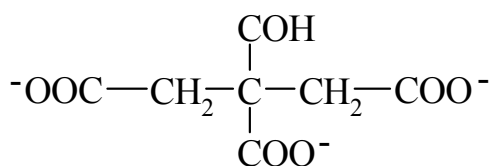
Дисоціація функціональних груп сприяє і набуханню, і розчиненню ВМС, оскільки збільшення кількості частинок у системі внаслідок дисоціації призводить до зростання ентропії. Ступінь набухання і розчинність поліамфолітів суттєво залежать від кислотності середовища, при цьому їх мінімальні значення відповідають ізоелектричній точці. З обох сторін від цього мінімуму крива набухання піднімається, а потім при певних значеннях рН знову падає. При цьому ступінь набухання визначається не тільки величиною рН розчину – різні кислоти при однакових значеннях рН призводять до різного граничного ступеня набухання.

Істотний вплив на процес набухання виявляють неорганічні солі. У сильно кислому або сильно лужному середовищі всі солі зменшують ступінь набухання білків, поблизу ж ізоелектричної точки присутність солей може призводити як до пониження, так і до підвищення ступеня набухання. При цьому вирішальну роль грають аніони. За здатністю підвищувати ступінь набухання желатину аніони можна розташувати у такий ряд:

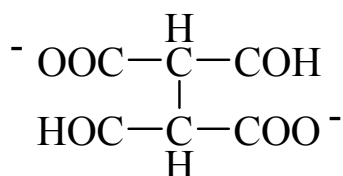
роданід (SCN^-) > йодид (I^-) > бромід (Br^-) > нітрат (NO_3^-) > хлорат (ClO_3^-);
за здатністю знижувати ступінь набухання – у наступний:

хлорид (Cl^-) > ацетат (CH_3COO^-) > цитрат* > тартрат** > сульфат (SO_4^{2-})

Ці ряди мають ліотропний характер.



*Цитрат іон



**Тартрат іон

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №32.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ НАБУХАННЯ ГУМИ В ОРГАНІЧНОМУ РОЗЧИННИКУ

Мета роботи: дослідження кінетики набухання гуми в органічному розчиннику; розрахунок максимального ступеня набухання та константи швидкості процесу набухання.

Порядок виконання роботи

1. Дослідження процесу набухання проводять за допомогою приладу конструкції ЛДУ (Ленінградського державного університету) (рис. 18.1), який являє собою скляну трубку зі шкалою, до якої припаяні два резервуари. Перед початком досліду прилад ретельно миють і сушать.

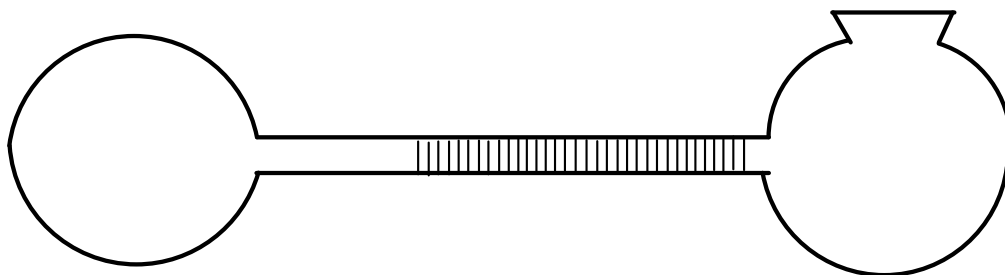


Рис. 18.1. Прилад конструкції ЛДУ для вивчення процесу набухання об'ємним методом

2. При визначенні ступеня набухання у прилад наливають органічний розчинник (бензол або толуол), відмічають вихідний рівень рідини h_0 у трубці, кладуть зважену пластинку гуми і повертають прилад так, щоб гума була зануреною до розчинника. Через певні проміжки часу перевертають прилад у вертикальне положення і проводять визначення рівня рідини h у трубці приладу, який змінюється внаслідок набухання гуми, доки два сусідніх визначення не дадуть однакових результатів. Потім виймають пластинку гуми з розчинника, знімають з неї краплі рідини за допомогою фільтрувального паперу і зважують на терезах.

3. Максимальний ступінь набухання розраховують за зміною маси гуми

$$\alpha_{\max} = \frac{m_{\max} - m_0}{m_0}, \quad (18.3)$$

де $m_{\max}$ – маса гуми після досягнення граничного ступеня набухання.

4. Ступінь набухання для кожного моменту часу можна розрахувати виходячи з густини (ρ) розчинника та його об'єму (V), що був поглинутий гумою

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{\rho V}{m_0}, \quad (18.4)$$

де m_0 та m – вихідна маса гуми та його маса на момент часу t .

Швидкість процесу набухання описується кінетичним рівнянням першого порядку (18.2). Інтегрування цього рівняння дає

$$\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha} = kt. \quad (18.5)$$

З рівняння (18.5) випливає, що константу швидкості набухання можна знайти як тангенс кута нахилу лінійної залежності величини $\ln(\alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha))$ від часу. При використанні рівняння (18.5) для розрахунку константи швидкості необхідно знати величину α для кожного значення t . Оскільки шкала приладу ЛДУ градуйована у міліметрах, а не в одиницях об'єму, то для знаходження α за рівнянням (18.5) необхідним є проведення його калібровки з метою встановлення відповідності між поділками шкали приладу та об'ємом рідини, що був поглинутий полімером. Для цього можна використати звичайну піпетку. Але на практиці, щоб уникнути цієї процедури, для знаходження константи швидкості використовують інше рівняння, яке отримують з наступних міркувань. Оскільки об'єм розчинника, що був поглинений полімером, можна розрахувати за рівнянням

$$V = S \Delta h, \quad (18.6)$$

де S – площа поперечного перерізу трубки приладу; Δh – зміна стовпа рідини у трубці при набуханні, $\Delta h = h_0 - h$, то поєднуючи рівняння (18.4) та (18.6) маємо

$$\alpha = \frac{\rho S \Delta h}{m_o} = \text{const} \cdot \Delta h. \quad (18.7)$$

Підставляючи α з рівняння (18.7) до рівняння (18.5) та скорочуючи на const , дістаємо рівняння, яке і використовують для розрахунку константи швидкості процесу набухання

$$\ln \frac{\Delta h_{\max}}{\Delta h_{\max} - \Delta h} = kt, \quad (18.7)$$

де $\Delta h_{\max}$ – зміна висоти рівня рідини у трубці після закінчення набухання.

Для знаходження константи швидкості набухання будують графік залежності величини $\ln \frac{\Delta h_{\max}}{\Delta h_{\max} - \Delta h}$ від t . Це пряма лінія, що проходить через початок координат. Значення k знаходять, як тангенс кута нахилу одержаної прямої.

ТЕМА 19. ЛІОФІЛЬНІ УЛЬТРАМІКРОГЕТЕРОГЕННІ СИСТЕМИ

Загальна характеристика ліофільних колоїдних систем. Дисперсні системи з рідким дисперсійним середовищем відносяться до ліофільних (гідрофільних), якщо їх диспергування у рідкому середовищі є самодовільним процесом, тобто для нього $\Delta G < 0$. Такі дисперсні системи є термодинамічно стійкими.

Міцелоутворення колоїдних ПАР у воді. Ліофільні дисперсії колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР) утворюють у розчинах агрегати, які також називаються ансамблями, асоціатами, а найчастіше міцелами, що складаються з десятків, сотень або навіть тисяч мономерних молекул (іонів). Ці міцели й утворюють дисперсну фазу (мікрофазу, псевдофазу) колоїдної системи. Причому відбувається це тільки при досягненні деякої граничної концентрації, яка називається критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ). Як правило значення ККМ досить низькі, і вже при концентраціях 0,01-0,001 моль/л у водних розчинах ПАР утворюються агрегати.

Незважаючи на величезну різноманітність колоїдних ПАР, усі вони дифільні, тобто мають явно виражену гідрофільну і гідрофобну частини; гідрофобною звичайно виступає вуглеводневий радикал. Причому міцелоутворення може спостерігатися у водних розчинах дифільних сполук при довжині їх вуглеводневого радикала від 7-8 атомів вуглецю і більше.

Міцели, які самодовільно утворюються у розчинах таких ПАР середніх концентрацій, звичайно мають розміри порядку декількох нанометрів. Такі системи відносяться до ультрамікрогетерогенних дисперсій. Доказом утворення міцел ПАР є вигин на деяких залежностях "властивість розчину – концентрація ПАР". Такими властивостями розчину можуть бути питома і молярна електричні провідності, поверхневий натяг, мутність, показник заломлення й інші. Можна вважати, що ККМ – це мінімальна концентрація розчиненої ПАР, при якій можна експериментально знайти колоїдно-дисперсну фазу.

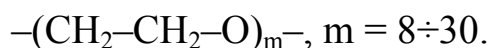
На початковій стадії міцелоутворення (при концентраціях ПАР поблизу ККМ) міцели звичайно мають сферичну форму і колоїдна система практично монодисперсна. При більш високих концентраціях ПАР можливий ріст міцел і зміна їх форми.

Кількість мономерів ПАР, які зв'язані в асоціат, називається числом агрегації, N_{agr} . Для міцел, що утворюються поблизу ККМ, значення N_{agr} , як правило, складає від 20-30 до 100-200, але іноді сягає декількох тисяч.

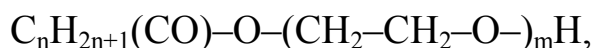
Різновиди колоїдних ПАР. Існує цілий ряд поверхнево-активних речовин природного походження, наприклад натрієві або калієві солі жирних кислот, наприклад, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ – олеат натрію. Поверхнево-активні властивості мають також солі нафтенних кислот, що одержують з нафти. Більшого поширення отримали продукти сульфонування вуглеводнів, передусім алкілсульфонати, алкіларилсульфонати та алкілсульфати. При дисоціації ці речовини утворюють поверхнево-активний аніон, тому їх називають аніонні ПАР. Наприклад, *n*-додецилсульфат натрію, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$.

Існує величезна кількість катіонних ПАР, головним чином четвертинних амонієвих солей, наприклад *n*-додецилтриметиламоній бромід, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$, або цетилтриметиламоній бромід, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$, а також ПАР на основі піридинієвих солей, наприклад, *n*-додецилпіридиній хлорид, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$.

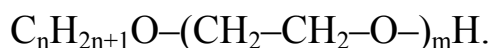
Крім цих двох класів ПАР (аніонних і катіонних) існує найбільш величезний клас неіонних (неіоногенних) ПАР. Їх гідрофільними частинами є електронейтральні оксіетиленові ланцюжки:



Неіонні ПАР (НПАР) є поліоксіетиленовими похідними сполук з довгими вуглеводневими радикалами кислот

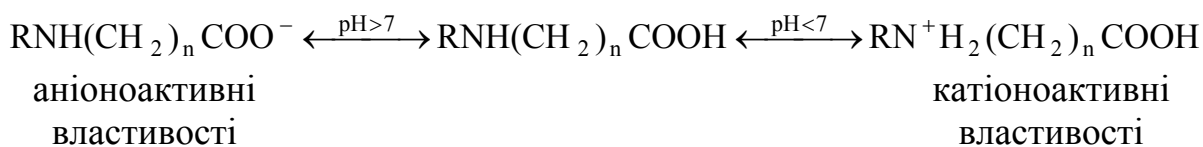


або спиртів



Прикладом НПАР є бридж 35, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{23}\text{H}$, та нонілфенол 12, $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{12}\text{H}$.

Амфолітні (цвітеріонні) ПАР містять дві функціональні групи, одна з яких має кислий, а інша основний характер, наприклад, карбоксильну та амінну групи. В залежності від рН середовища амфолітні ПАР мають аніоноактивні та катіоноактивні властивості:



Прикладом цвітеріонної ПАР є цетилдиметиламонійпропансульфонат (ЦДАПС): $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$.

Міцелоутворення стає можливим лише вище деякої критичної, порогової температури. Ця температура називається *точкою Крафта* (T_{Kp}), але фактично це не точка, а вузька область температур.

Практично це означає, що при температурах, що перевищують T_{Kp} навіть на декілька градусів, майже будь-яка кількість іонної ПАР переходить у розчин. Різка підвищення розчинності при $T > T_{Kp}$ пов'язане з тим, що в цих умовах вже починається міцелоутворення.

Для неіонних ПАР існування температури Крафта не характерне. Більшість із цих речовин при кімнатній температурі є рідинами і необмежено змішуються з водою. Значення ж ККМ у них звичайно настільки малі ($\leq 10^{-4}$ моль/л), що виявляються нижче за розчинність НПАР у воді. Підвищення температури ослаблює гідратацію оксигенових груп, що сприяє укрупненню міцел, і при деякій температурі настає помутніння, а потім і розділення фаз. Ця температура називається *точкою помутніння* ($T_{помутн}$).

Будова міцел ПАР. На початковій стадії міцелоутворення у водному розчині, в області концентрацій поблизу ККМ, утворюються сферичні міцели однакових розмірів. На рис. 19.1 дана будова типової міцели на прикладі аніонної ПАР. Товщина щільної частини подвійного електричного шару (ПЕШ) складає частку нанометру, дифузна частина ПЕШ простирається всередину безперервної водної фази на десятки нанометрів.

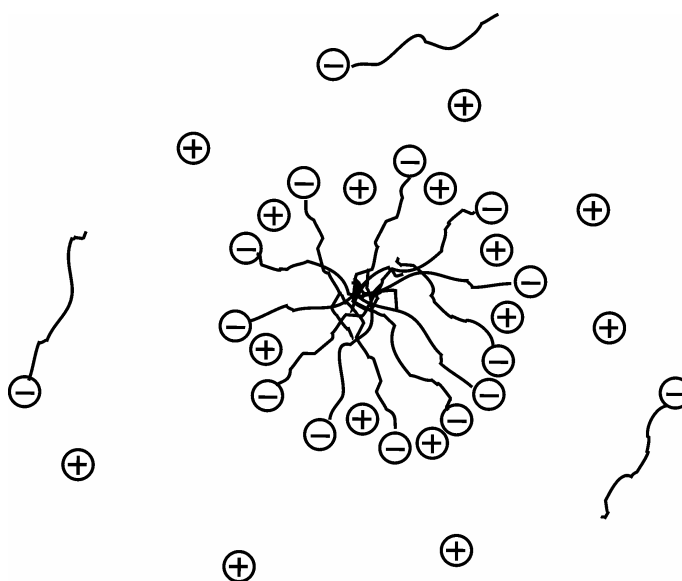


Рис. 19.1. Структура міцели аніонної ПАР у воді

У міцелах іонних ПАР заряджені гідрофільні головні групи утворюють навколо вуглеводневої частини шар Штерна. Частина іонних голівок у шарі Штерна екранована (від 60 до 90%) протиіонами, які знаходяться там; інші протиіони розташовані у дифузному шарі Гуї–Чепмена.

Будову сферичної міцели неіонної ПАР представлено на рис. 19.2. Вуглеводневі радикали розташовані радіально, а гідрофільна частина являє собою "мантию" із сильно скручених оксіетиленових ланцюжків.

Міцели цвітеріонної ПАР являють собою нейтральні агрегати, що складаються з гідрофобного ядра й гідратованої дипольярної області (рис. 19.3). Таким чином, за властивостями міцели амфолітних ПАР багато в чому подібні до агрегатів неіонних ПАР, але все-таки займають проміжне положення між міцелами іонних і неіонних ПАР.

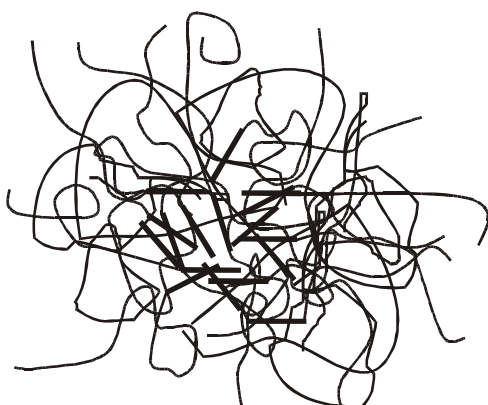


Рис. 19.2. Структура міцели неіонної ПАР

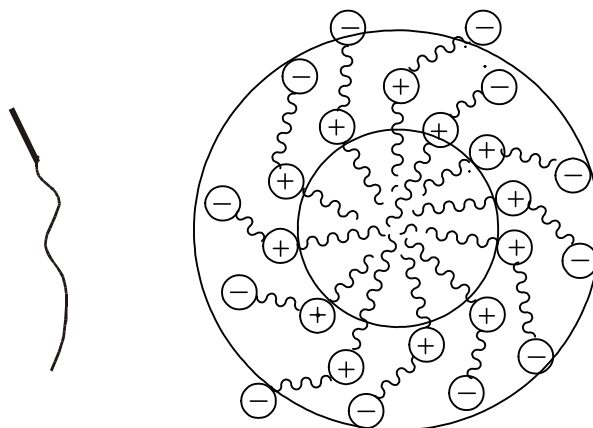


Рис. 19.3. Структура міцели цвітеріонної ПАР

Методи визначення ККМ засновані на різкій зміні фізико-хімічних властивостей розчинів ПАР при переході від молекулярного розчину до міцелярного. Для визначення ККМ іоногенних ПАР можливе застосування кондуктометричного методу. У цьому разі вимірюється опір серії розчинів з різною концентрацією ПАР та розраховуються питома та молярна електропровідності. Для знаходження величини ККМ будують графіки концентраційної залежності κ та λ . При концентрації, що відповідає ККМ, на цих графіках спостерігається залом, обумовлений утворенням міцел (рис.19.4).

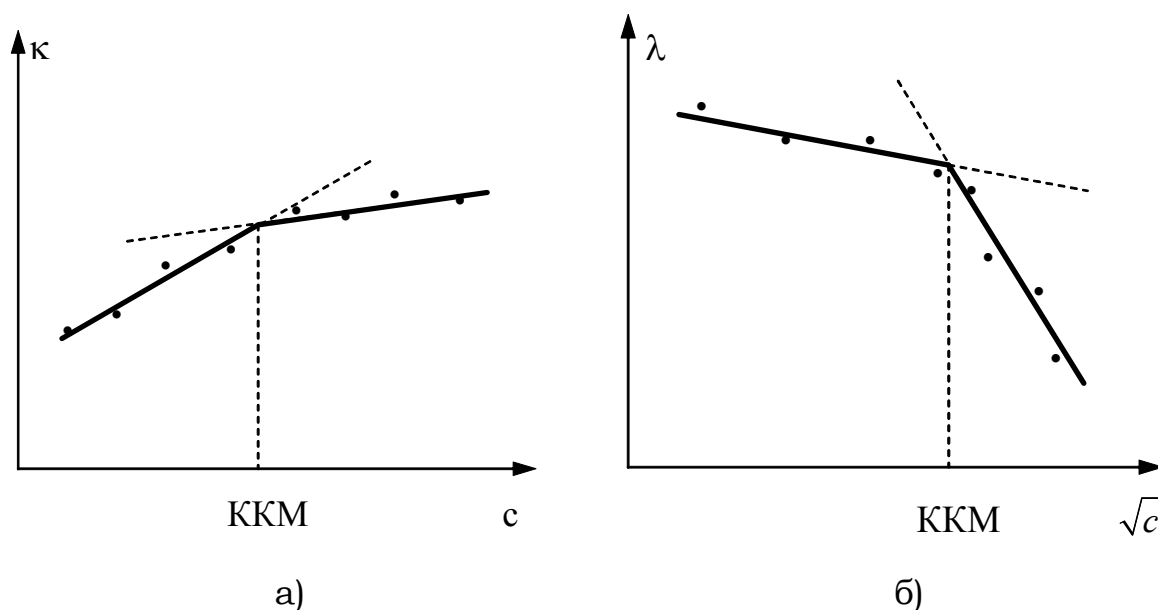


Рис. 19.4. Залежність питомої (а) та молярної (б) електричної провідності розчину ПАР від концентрації

Протолітичні рівноваги у водних міцелярних розчинах ПАР. Відомо, що міцели ПАР впливають на стан хімічної рівноваги багатьох реакцій, зокрема дисоціації індикаторів. Кисотно-основні рівноваги барвників ($\text{HR}^z \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{R}^{z-1}$) у міцелярних системах звичайно досліджують в умовах, коли міцели займають лише частки відсотка від загального об'єму розчину.

При побудові теорій, що описують вплив міцел ПАР на кислотно-основні рівноваги індикаторних барвників, корисною виявилась концепція так званої "уявної" ("apparent") константи іонізації, K_a^a . Вона визначається спектрофотометрично з потенціометричним контролем pH_w водної фази так само, якщо б індикатор був введений у водний розчин, що не містить ПАР:

$$\text{p}K_a^a = \text{pH}_w + \lg \frac{[\text{HR}_m^z]}{[\text{R}_m^{z-1}]} = \text{pH}_w + \lg \frac{A_{\text{R}^{z-1}} - A}{A - A_{\text{HR}^z}}, \quad (19.1)$$

де $[\text{HR}_m^z]$ і $[\text{R}_m^{z-1}]$ – рівноважні концентрації спряжених форм індикатора, які знаходяться у міцелярній фазі; $A_{\text{R}^{z-1}}$ і A_{HR^z} – світлопоглинання розчину індикатора при обраній довжині хвилі, що відповідає повному перетворенню індикатора в одну з крайніх форм; A

– світлопоглинання розчину індикатора при відповідному значенні рН, де існують обидві форми індикатора.

Електростатична теорія інтерпретації протолітичних рівноваг у мицелярних розчинах. Співвідношення між значеннями pK_a^a індикаторів у розчинах мицел іонних ПАР і величинами pK_a^w у воді в умовах повного зв'язування спряжених форм барвника мицелярною псевдофазою визначається рівнянням:

$$pK_a^a = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_{R^{z-1}}}{\gamma_{HR^z}} + \lg \frac{f_{R^{z-1}}^m}{f_{HR^z}^m} - \frac{\Psi F}{2.3RT}, \quad (19.2)$$

де коефіцієнти активності γ_i відповідають переносу спряжених форм індикатора з води у псевдофазу; f_i^m – концентраційні коефіцієнти активності частинок, які солюбілізовані мицелами. При великих іонних силах шару Штерна, де знаходиться індикатор, приймають, що $f_{R^{z-1}}^m / f_{HR^z}^m \rightarrow 1$. Величина Ψ – електростатичний потенціал в області локалізації індикатора; F – число Фарадея; R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура. Доданок, що містить величини γ_i відбиває ефекти, обумовлені властивостями поверхні мицел, які не зв'язані з їх зарядом. Перші три доданки правої частини прийнято позначати через pK_a^i (K_a^i – "внутрішня" ("intrinsic") константа іонізації):

$$pK_a^i = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_{R^{z-1}}}{\gamma_{HR^z}} + \lg \frac{f_{R^{z-1}}^m}{f_{HR^z}^m}. \quad (19.3)$$

Різниця між значеннями pK_a^a та pK_a^w позначається як ΔpK_a^a і називається *ефектом середовища*. З рівняння (19.2) з урахуванням, що $f_{R^{z-1}}^m / f_{HR^z}^m \rightarrow 1$, витікає наступне:

$$\Delta pK_a^a = pK_a^a - pK_a^w = \lg \frac{\gamma_{R^{z-1}}}{\gamma_{HR^z}} - \frac{\Psi F}{2.3RT}. \quad (19.4)$$

Тобто ефект середовища обумовлений як сольватаційними ефектами (величинами γ), так і електростатичним потенціалом.

Знак ΔpK_a^a визначається складовою $\left(-\frac{\Psi F}{2.3RT}\right)$, а також типом іонної ПАР: у присутності міцел аніонних ПАР значення pK_a звичайно зростають порівняно з водними розчинами, у той час у випадку катіонних ПАР, як правило, знижуються. Значення pK_a^a в міцелах неіонних ПАР (коли $\Psi \rightarrow 0$), як правило, помітно відрізняється від pK_a^w .

Існує такий підхід до оцінки значень ψ міцел іонних ПАР (а також везикул, мембран і т.п.): значення pK_a^i приймають рівним значенню pK_a^a того ж індикатора у міцелах неіонних ПАР, а потім обчислюють ψ (у мВ) за формулою:

$$\Psi = 59,16 \cdot (pK_a^i - pK_a^a) \quad (\text{при } 25^\circ\text{C}). \quad (19.5)$$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №33.

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНДИКАТОРІВ У МІЦЕЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН РІЗНОГО ТИПУ. РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ПОВЕРХНІ МІЦЕЛ ІОННИХ ПАР

Мета роботи: визначити значення показника "уявної" константи дисоціації індикатора, pK_a^a , у міцелах іонної та неіонної ПАР; розрахувати значення електростатичного потенціалу, Ψ , поверхні міцел іонних ПАР.

Порядок виконання роботи

1. Готують вихідні розчини ПАР та індикатора.
2. Готують розчини заданої концентрації ПАР і індикатора з відповідними значеннями рН.
3. Знімають спектри поглинання розчинів, у яких досягається повний вихід спряжених форм індикатора, у широкому діапазоні довжин хвиль із кроком 5 нм, а потім в області максимуму поглинання з кроком 1 нм. Світлопоглинання розчинів з різними значеннями рН вимірюють при значеннях λ , які дорівнюють $\lambda_{\max}$ і $\lambda_{\max} \pm 5$ нм.
4. Вимірюють ЕРС кола зі стандартними буферними та досліджуваними розчинами і розраховують значення рН.
5. Розраховують значення pK_a^a індикатора у міцелярних розчинах іонної і неіонної ПАР, а потім – величину Ψ поверхні міцел іонних ПАР.
6. Порівнюють одержані значення Ψ з літературними даними [19].

Вихідні розчини ПАР готують ваговим методом, приймаючи, що густина розчинів ПАР приблизно дорівнює густині води. При готуванні розчинів об'ємним методом виникають труднощі при перенесенні наважки в колбу внаслідок сильного спінювання речовини.

Вихідний розчин барвника готують ваговим методом. Значення робочої концентрації індикатора задають в межах $(4 \div 20) \cdot 10^{-6}$ моль/л (як правило – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Досліджувані розчини готують об'ємним методом шляхом відбору аліквот вихідних розчинів при термостатуванні ($t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$). Розчини готують, змішуючи певні кількості вихідних розчинів ПАР, індикатора та буферних розчинів. Методику приготування буферних розчинів наведено у додатку (таблиці 10-13). Порядок змішування вихідних розчинів не впливає на кінцеві результати. Готують 5-7 розчинів із різними значеннями рН в області $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$ з кроком 0,2-0,4 одиниці рН. Для досягнення повного виходу спряжених форм індикатора (умовно лужної ($\text{R}^{\text{z}-1}$) та кислої (HR^{z}) форм) у досліджуваних розчинах замість буферних розчинів використовують розчини NaOH та HCl, щоб $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 2$ одиниці.

Оскільки величини $\text{p}K_a$ залежать від іонної сили, I , визначення проводять при певному значенні I , яке створюють добавками хлориду або бромиду натрію (калію), з урахуванням внеску величини I буферних компонентів.

Для вимірювання світлопоглинання використовують спектрофотометр СФ-46 (ЛОМО), а для виміру ЕРС – потенціометр постійного струму, рН-метр мілівольтметр як нуль-інструмент. ЕРС вимірюють компенсаційним методом при термостатуванні ($t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$) з використанням кола з переносом:

скляний електрод (H^+) | буферний розчин || KCl | AgCl, Ag.

Рідинним з'єднанням у колі є водний розчин KCl з концентрацією 1 моль/л. Перед вимірами треба перевірити водневу функцію скляного електрода за допомогою стандартних буферних розчинів (рН 9,18; 6,86; 4,01; 1,68). Значення рН робочих розчинів обчислюють із значень ЕРС на підставі даних градування:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_{cm} + \frac{E_{cm} - E_x}{2,3RT/F}, \quad (19.6)$$

де pH_x – значення рН буферного розчину, що досліджується; E_x – значення ЕРС кола з буферним досліджуваним розчином; pH_{cm} – значення рН стандартного буферного розчину; E_{cm} – значення ЕРС кола зі стандартним буферним розчином.

Показник "уявної" константи дисоціації індикатора розраховують за формулою:

$$\text{p}K_a^a = \text{pH}_w + \lg \frac{A_{R^{z-1}} - A}{A - A_{HR^z}}, \quad (19.7)$$

де $A_{R^{z-1}}$ і A_{HR^z} – світлопоглинання при обраній довжині хвилі, що відповідає повному перетворенню індикатора в одну з крайніх форм; A – світлопоглинання розчину індикатора при відповідному значенні рН.

Значення Ψ міцел іонних ПАР оцінюють, приймаючи значення $\text{p}K_a^i$ рівним значенню $\text{p}K_a^a$ того ж індикатора в міцелах неіонної ПАР, за формулою (19.5).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №34.

ДОСЛІДЖЕННЯ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ У РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Мета роботи: визначити критичну концентрацію міцелоутворення у розчинах ПАР кондуктометричним методом.

Порядок виконання роботи

1. Для визначення ККМ використовують олеат натрію або цетилтриметиламоній бромід. Об'ємним методом готують 6-8 розчинів ПАР з різною концентрацією, використовуючи вихідний розчин (концентрації вказує викладач).

2. Готують до роботи комірку для вимірювання опору розчинів та визначають її сталу, використовуючи стандартний розчин KCl.

$$\beta = R_{\text{KCl}} \cdot \kappa_{\text{KCl}},$$

де R_{KCl} – опір розчину KCl, Ом; κ_{KCl} – питома електрична провідність розчину (табл. 5 додатку), См/м.

3. Проводять вимірювання опору серії розчинів ПАР, починаючи з розчину з найменшою концентрацією та поступово переходячи до більш концентрованих.

4. Для кожного розчину ПАР розраховують питому електропровідність

$$\kappa = \beta / R,$$

де R – опір розчину ПАР, а потім еквівалентну електропровідності

$$\lambda = \kappa / c,$$

де c – концентрація ПАР у розчині, моль/м³.

5. Будують графіки залежності питомої електричної провідності розчинів від концентрації ПАР та молярної електропровідності від $\sqrt{c}$. Знаходять ККМ, використовуючи графіки, відповідно до рис. 19.2.

ДОДАТОК

Таблиця 1. Інтегральні теплоти розчинення деяких солей у воді при 25 °С

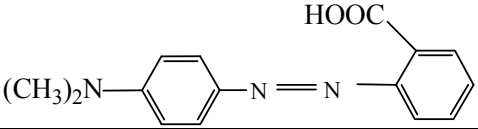
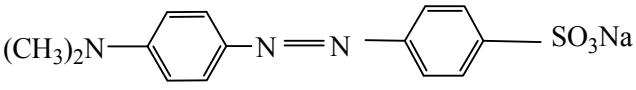
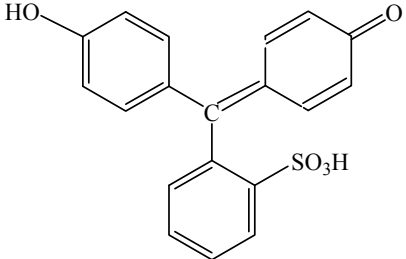
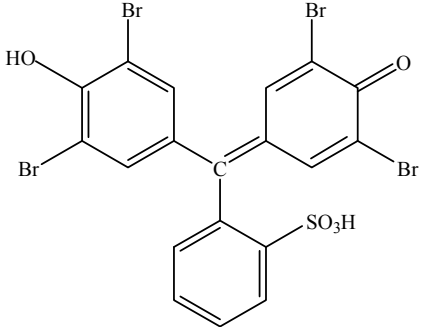
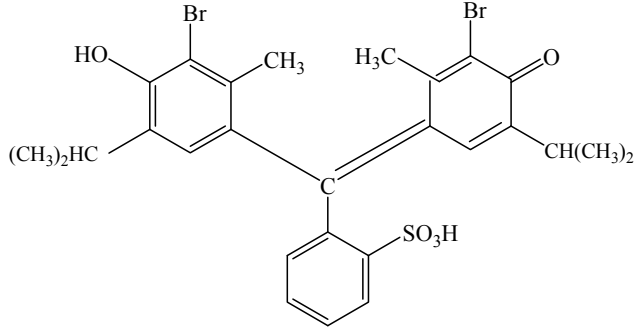
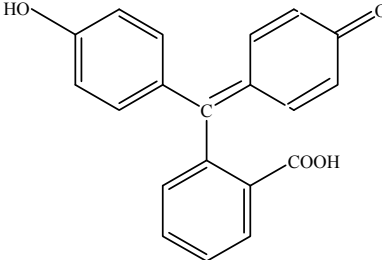
Молярність розчину, моль на 1 кг H ₂ O	ΔH , кДж/моль						
	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KBr	KI	NH ₄ Cl
0,00*	3,89	-0,63	-7,57	17,23	20,04	20,50	14,73
0,01	4,06	-0,50	-7,41	17,39	20,17	20,67	14,85
0,02	4,10	-0,42	-7,36	17,44	20,25	20,71	14,94
0,05	4,18	-0,31	-7,24	17,51	20,29	20,73	15,02
0,1	4,25	-0,29	-7,20	17,55	20,33	20,71	15,10
0,2	4,27	-0,27	-7,15	17,57	20,29	20,67	15,19
0,3	4,25	-0,29	-7,24	17,55	20,25	20,59	15,23
0,4	4,16	-0,40	-7,32	17,50	20,15	20,42	15,27
0,5	4,10	-0,44	-7,41	17,43	20,04	20,29	15,27
1,0	3,79	-0,80	-7,82	17,28	19,54	19,73	15,31
2,0	3,18	-1,65	-8,62	16,72	18,68	18,62	15,27
3,0	2,66	-2,28	-9,37	16,17	17,99	17,66	15,23
4,0	2,26	-2,78	-10,04	15,75	17,36	16,82	15,19
5,0	1,99	-3,20	-10,54	—	16,82	16,09	15,15
6,0	1,88	-3,47	-10,92	—	—	15,47	15,10
7,0	—	-3,66	-11,13	—	—	14,92	15,02
8,0	—	-3,70	-11,25	—	—	14,46	—
9,0	—	-3,62	-11,25	—	—		—
10,0	—	—	-11,17	—	—	—	—
Насичений розчин	1,95	-3,61	-10,59	15,45	16,49	14,07	15,02
Молярність насиченого розчину	6,15	9,15	12,33	4,82	5,70	8,98	7,35

* при $m = 0$ наведено значення ΔH , які одержано екстраполяцією на нескінченне розведення.

Таблиця 2. Термодинамічні константи іонізації деяких кислот у водних розчинах при 25°C

Кислота	Формула кислоти	K_a	pK_a
Амінооцтова (гліцин)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,7 \times 10^{-10}$	9,78
Бензойна	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,2 \times 10^{-5}$	4,21
Дихлороцтова	CHCl_2COOH	$5,0 \times 10^{-2}$	1,30
Мурашина	HCOOH	$1,8 \times 10^{-4}$	3,75
Саліцилова	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	$1,1 \times 10^{-3}$	2,97
Сірчана (K_{a2})	H_2SO_4	$1,2 \times 10^{-2}$	1,94
Трихлороцтова	CCl_3COOH	$2,0 \times 10^{-1}$	0,70
Вугільна (K_{a1}) (K_{a2})	H_2CO_3	$4,5 \times 10^{-7}$ $4,8 \times 10^{-11}$	6,35 10,32
Оцтова	CH_3COOH	$1,74 \times 10^{-5}$	4,76
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00
Фосфорна (орто) (K_{a1}) (K_{a2}) (K_{a3})	H_3PO_4	$7,6 \times 10^{-3}$ $6,2 \times 10^{-8}$ $4,2 \times 10^{-13}$	2,12 7,21 12,38
Хлороцтова	CH_2ClCOOH	$1,4 \times 10^{-3}$	2,86
Щавлева (K_{a1}) (K_{a2})	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,6 \times 10^{-2}$ $5,4 \times 10^{-5}$	1,25 4,27

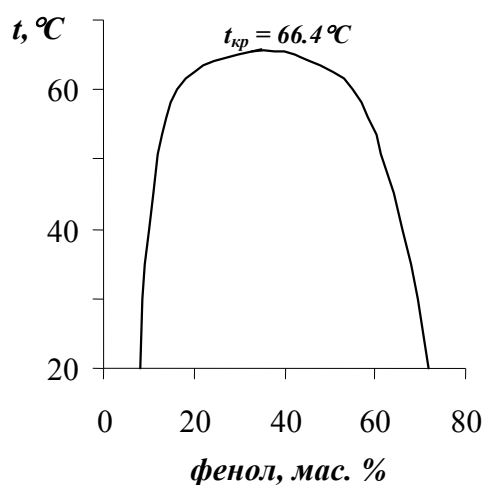
Таблиця 3. Константи дисоціації індикаторів, область їх переходу та колір розчинів, 25°C

Індикатор	Формула індикатора	pK_a , $I \rightarrow 0$	Інтервал переходу та колір розчину
Метилловий червоний		5,00	4,2 – 6,2 червона – жовта
Метилловий оранжевий		3,46	3,1 – 4,4 червона – оранжева
Феноловий червоний		8,00	6,8 – 8,4 жовта – червона
Бромфеноловий синій		4,10	3,0 – 4,6 жовта – синя
Бромтимоловий синій		7,30	6,0 – 7,6 жовта – синя
Фенолфталеїн		9,40	8,2 – 10,0 безколірна – малінова

Таблиця 4. Питомі молярні рефракції іонів у водних розчинах солей*

Іон	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻	NO ₃ ⁻
H ⁺	—	8,22	11,56	17,61	—	—
Li ⁺	—	8,42	11,73	17,66	4,60	10,27
Na ⁺	—	8,88	12,33	18,24	5,23	10,84
K ⁺	4,88	10,93	14,40	20,32	7,25	12,84
Rb ⁺	6,33	12,40	15,71	21,58	8,49	14,40
Cs ⁺	—	14,92	18,35	—	—	16,91

* у таблиці наведено значення $R \cdot 10^6$ (у м³/моль) по Гейдвеллеру для світла з нескінченно великою довжиною хвилі.



Вміст фенолу у суміші, мас. %	t , °C
8,12	20
9,84	40
16,1	60
34,6	66,4
55,1	60
66,1	40
71,8	20

Рис. 1. Діаграма взаємної розчинності у системі вода-фенол та вихідні дані, використані для її побудови

Таблиця 5. Питома електрична провідність розчинів KCl в інтервалі температур 0-30 °C

Концентрація KCl, моль/л	Питома електрична провідність, См/м						
	0 °C	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C
0,01	0,0776	0,0896	0,1020	0,1147	0,1278	0,1413	0,1552
0,02	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2501	0,2765	0,3036
0,1	0,715	0,822	0,933	1,048	1,167	1,288	1,412
1,0	6,541	7,414	8,319	9,252	10,207	11,180	—

Таблиця 6. Гранична молярна електрична провідність іонів у воді в інтервалі температур 0-100 °С та температурний коефіцієнт електричної провідності*

Іон	$\lambda_o, \text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{моль})$					$\alpha \cdot 10^2$
	0 °С	18 °С	25 °С	55 °С	100 °С	
Ag^+	33,1	53,5	61,9	—	175	1,94
$1/3\text{Al}^{3+}$	29	—	63	—	—	2,1
$1/2\text{Ba}^{2+}$	34,0	54,6	63,6	—	195	2,0
$1/2\text{Ca}^{2+}$	31,2	50,7	59,5	—	180	2,1
$1/2\text{Cd}^{2+}$	28	45,1	54	—	—	2,0
CNS^-	41,7	56,6	66,5	—	—	≈ 2
$1/3\text{Cr}^{3+}$	—	—	67	—	—	≈ 2
Cs^+	44	67	77,2	123,6	200	1,9
$1/2\text{Cu}^{2+}$	28	45,3	56,6	—	—	2,4
$1/2\text{Fe}^{2+}$	28	44,5	53,5	—	—	2,4
$1/3\text{Fe}^{3+}$	—	—	68,0	—	—	≈ 2
H^+	225	315	349,8	483,1	630	1,42
K^+	40,7	63,9	73,5	119,2	195	1,87
$1/3\text{La}^{3+}$	35	59,2	69,6	—	220	1,5
Li^+	19,4	32,8	38,5	68,7	115	2,14
$1/2\text{Mg}^{2+}$	28,9	44,9	53,0	—	170	2,18
$1/2\text{Mn}^{2+}$	27	44,5	53,5	—	—	2,5
Na^+	26,5	42,8	50,1	86,8	145	2,08
NH_4^+	40,2	63,9	73,5	—	180	1,87
$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	24,1	40,0	44,9	—	—	1,56
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$	16,4	28,2	32,6	—	—	1,93
$1/2\text{Ni}^{2+}$	28	45	54	—	—	≈ 2
$1/2\text{Pb}^{2+}$	37,5	60,5	70	—	—	1,78
Rb^+	43,9	66,5	77,8	124,2	—	2,07
$1/2\text{Sr}^{2+}$	31	50,6	59,4	—	—	2,12

* Для розрахунку граничної молярної електричної провідності іонів при інших температурах використовують рівняння $\lambda_{o,t} = \lambda_{o,25^\circ\text{C}} (1 + \alpha(t - 25))$, де $\lambda_{o,25^\circ\text{C}}$ – гранична молярна електрична провідність при 25 °С, α – температурний коефіцієнт електричної провідності.

Таблиця 6. Продовження

Іон	$\lambda_o, \text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{моль})$					$\alpha \cdot 10^2$
	0 °C	18 °C	25 °C	55 °C	100 °C	
Br^-	42,6	68,0	78,1	127,8	—	1,85
Cl^-	41,0	66,0	76,35	126,4	212	1,94
ClO_2^-	—	—	52	—	—	≈ 2
ClO_3^-	36	55	64,6	—	172	2,12
ClO_4^-	36,9	58,8	67,3	—	179	2,0
CN^-	—	—	78	—	—	2
$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	36	60,5	69,3	—	—	1,92
$\frac{1}{2}\text{CrO}_4^{2-}$	42	72	85	—	—	2,1
F^-	—	47,3	55,4	—	—	2,1
I^-	41,4	66,5	76,8	125,4	—	1,92
MnO_4^-	36	53	61,3	—	—	2,24
NO_2^-	44	59	72	—	—	2,48
NO_3^-	40,0	62,3	71,46	—	195	1,84
OH^-	105	171	198,3	—	450	1,96
$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	41	68,4	80,0	—	260	2,06
HCOO^-	—	47	54,6	—	—	≈ 2
CH_3COO^-	20,3	34	40,9	—	130	2,06
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	—	—	35,8	—	—	≈ 2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	17	—	32,3	—	—	≈ 2
$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	—	—	39,8	—	—	≈ 2
$\text{CHCl}_2\text{COO}^-$	—	—	38,3	—	—	≈ 2
CCl_3COO^-	—	—	36,6	—	—	≈ 2

Таблиця 7. Середні іонні коефіцієнти активності сильних електролітів у водних розчинах при 25 °С

Електроліт	Концентрація, моль/кг води											
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
AgNO ₃	–	–	0,925	0,897	0,860	0,793	0,734	0,657	0,536	0,429	0,316	0,252
AlCl ₃	–	–	–	–	–	0,447	0,337	0,305	0,331	0,539	–	–
Al ₂ (SO ₄) ₃	–	–	–	–	–	–	0,035	0,023	0,014	0,018	–	–
BaCl ₂	0,881	0,840	0,774	0,716	0,651	0,564	0,500	0,444	0,397	0,395	–	–
Ba(OH) ₂	–	0,853	0,773	0,712	0,627	0,526	0,443	0,370	–	–	–	–
CaCl ₂	0,889	0,852	0,789	0,731	0,668	0,583	0,518	0,472	0,448	0,500	0,792	–
Ca(NO ₃) ₂	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,545	0,485	0,426	0,363	0,336	0,345	0,380
CsCl	–	–	0,92	0,90	0,86	0,809	0,756	0,694	0,606	0,544	0,495	0,479
CsI	–	–	–	–	–	–	0,754	0,692	0,599	0,533	0,470	0,434
CuCl ₂	0,888	0,849	0,783	0,723	0,659	0,577	0,508	0,455	0,411	0,417	0,466	0,520
CuSO ₄	0,74	–	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062	0,043	–	–
FeCl ₂	0,89	0,86	0,80	0,75	0,70	0,62	0,52	0,47	0,45	0,51	0,79	–
HBr	0,966	–	0,930	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,789	0,871	1,183	1,693
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809	1,009	1,316
HClO ₄	–	–	–	–	–	–	0,803	0,778	0,769	0,823	1,055	1,448
HF	0,544	–	0,300	0,224	–	0,106	0,077	0,031	–	0,024	–	–
HNO ₃	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791	0,754	0,720	0,724	0,793	0,909
H ₂ SO ₄	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132	0,128	0,142
KBr	0,965	0,952	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772	0,722	0,657	0,617	0,593	0,595
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,816	0,770	0,718	0,649	0,604	0,573	0,569
KClO ₃	0,967	0,955	0,932	0,907	0,875	0,813	0,749	0,681	0,568	–	–	–
KClO ₄	0,965	0,951	0,924	0,895	0,857	–	–	–	–	–	–	–
KF	–	–	–	–	–	–	0,775	0,727	0,670	0,645	0,658	0,705
KI	0,952	–	0,928	0,903	0,872	0,820	0,778	0,733	0,676	0,645	0,637	0,652
KNO ₃	0,965	0,951	0,926	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545	0,443	0,333	0,269
KOH	–	–	–	–	–	0,824	0,798	0,760	0,732	0,756	0,888	1,081
LiCl	0,963	0,948	0,921	0,895	0,865	0,819	0,790	0,757	0,739	0,774	0,921	1,156
MgCl ₂	–	–	–	–	–	–	0,529	0,489	0,481	0,570	1,053	2,32
MgSO ₄	–	–	–	–	–	–	0,150	0,108	0,068	0,049	0,042	0,049
NH ₄ Cl	–	–	0,924	0,896	0,862	0,808	0,770	0,718	0,649	0,603	0,570	0,561

Таблиця 7. Продовження

Електроліт	Концентрація, моль/кг води											
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
NH ₄ NO ₃	—	—	0,925	0,897	0,860	0,799	0,740	0,677	0,582	0,504	0,419	0,368
NaBr	0,97	0,96	0,94	0,91	0,89	0,85	0,782	0,741	0,697	0,687	0,731	0,812
NaCl	0,965	0,952	0,928	0,903	0,872	0,822	0,778	0,735	0,681	0,657	0,668	0,714
NaF	—	—	—	—	—	—	0,765	0,710	0,632	0,573	—	—
NaH ₂ PO ₄	—	—	—	—	—	—	0,744	0,675	0,563	0,468	0,371	0,320
NaI	—	—	—	—	—	—	0,787	0,751	0,723	0,736	0,820	0,963
NaNO ₃	0,966	0,953	0,929	0,905	0,873	0,821	0,762	0,703	0,617	0,548	0,478	0,437
NaOH	—	—	—	0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,690	0,678	0,709	0,784
Na ₂ SO ₄	0,887	0,847	0,778	0,714	0,642	0,536	0,445	0,365	0,266	0,201	0,152	0,137
Na ₂ S ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0,457	0,382	0,292	0,234	0,198	0,199
NiSO ₄	—	—	—	—	—	—	0,150	0,105	0,063	0,042	0,034	—
Pb(NO ₃) ₂	0,88	0,84	0,76	0,69	0,60	0,46	0,37	0,27	0,17	0,11	—	—
SnCl ₂	0,809	0,716	0,624	0,512	0,398	0,283	0,233	—	—	—	—	—
ZnBr ₂	—	—	—	—	—	—	0,547	0,510	0,511	0,552	0,572	0,598
ZnCl ₂	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,56	0,515	0,462	0,394	0,339	0,289	0,287
ZnSO ₄	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,150	0,104	0,063	0,043	0,035	0,041
HCOONa	—	—	—	—	—	—	0,778	0,734	0,685	0,661	0,658	0,678
CH ₃ COOCs	—	—	—	—	—	—	0,799	0,711	0,762	0,802	0,95	1,145
CH ₃ COOLi	—	—	—	—	—	—	0,784	0,742	0,700	0,689	0,729	0,798
CH ₃ COONa	—	—	—	—	—	—	0,791	0,757	0,735	0,757	0,851	0,982
CH ₃ COORb	—	—	—	—	—	—	0,796	0,767	0,755	0,792	0,933	1,126
CH ₃ COOTl	—	—	—	—	—	—	0,750	0,686	0,589	0,515	0,444	0,405
C ₂ H ₅ COONa	—	—	—	—	—	—	0,800	0,772	0,764	0,808	0,966	1,160
C ₃ H ₇ COONa	—	—	—	—	—	—	0,800	0,774	0,782	0,868	1,083	1,278
C ₄ H ₉ COONa	—	—	—	—	—	—	0,800	0,776	0,790	0,868	1,030	0,982
C ₅ H ₁₁ COONa	—	—	—	—	—	—	0,803	0,779	0,794	0,858	0,763	0,612

Таблиця 8. Добуток розчинності деяких неорганічних сполук у воді при 25 °C *

Тверда фаза	K_s , (моль/л) ^υ	Тверда фаза	K_s , (моль/л) ^υ
AgBr	$4,8 \times 10^{-18}$	CuI	$1,1 \times 10^{-12}$
AgBrO ₃	$6,1 \times 10^{-5}$	Fe(OH) ₂	$1,6 \times 10^{-15}$
AgCl	$1,73 \times 10^{-10}$	Hg ₂ Br ₂	$5,4 \times 10^{-23}$
AgCN	$1,6 \times 10^{-14}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,2 \times 10^{-18}$
AgI	$8,1 \times 10^{-17}$	Hg ₂ I ₂	$4,4 \times 10^{-29}$
AgIO ₃	$3,0 \times 10^{-8}$	Hg ₂ SO ₄	$6,4 \times 10^{-7}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,7 \times 10^{-12}$	Ni(OH) ₂	$1,2 \times 10^{-16}$
Ag ₂ SO ₄	$1,24 \times 10^{-5}$	PbBr ₂	$4,5 \times 10^{-6}$
Ag ₂ S	$4,23 \times 10^{-50}$	PbCl ₂	$1,6 \times 10^{-5}$
BaSO ₄	1×10^{-10}	PbI ₂	$8,2 \times 10^{-9}$
CaCO ₃	$3,7 \times 10^{-9}$	Pb(OH) ₂	$5,1 \times 10^{-16}$
CaHPO ₄	$1,4 \times 10^{-6}$	PbSO ₄	$1,3 \times 10^{-8}$
Ca(OH) ₂	$6,1 \times 10^{-14}$	PbS	$6,2 \times 10^{-28}$
CaSO ₄	$1,7 \times 10^{-5}$	TlBr	$3,6 \times 10^{-4}$
CdCO ₃	$2,5 \times 10^{-14}$	TlCl	$1,8 \times 10^{-4}$
Cd(OH) ₂	$1,8 \times 10^{-14}$	TlI	$8,8 \times 10^{-8}$
Co(OH) ₂	$4,7 \times 10^{-16}$	Zn(OH) ₂	$4,9 \times 10^{-17}$
CuCl	$3,2 \times 10^{-7}$	ZnS	$1,9 \times 10^{-22}$

* $K_s = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}) (\gamma_{\pm} \cdot c)^{\nu}$, де ν_+ та ν_- – число катіонів та аніонів, що утворюються при дисоціації солі, $\nu = \nu_+ + \nu_-$; $\gamma_{\pm}$ – середній іонний коефіцієнт активності; c – молярність насиченого розчину солі, моль/л.

Таблиця 9. Фізико-хімічні властивості води

$t, ^\circ C$	Густина $\rho, \text{г/см}^3$	В'язкість $\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	Поверхневий натяг $\sigma, \text{мДж/м}^2$	Діелектричн а проникність ϵ
0	0,99984	1,729	75,62	87,74
5	0,99996	1,518	74,90	85,76
10	0,99970	1,307	74,20	83,83
11	0,99960	1,271	74,07	—
12	0,99949	1,236	73,92	—
13	0,99937	1,203	73,78	—
14	0,99924	1,171	73,64	—
15	0,99910	1,140	73,48	81,94
16	0,99894	1,111	73,34	—
17	0,99877	1,083	73,20	—
18	0,99859	1,056	73,05	—
19	0,99840	1,029	72,89	—
20	0,99820	1,005	72,75	80,10
21	0,99799	0,981	72,60	—
22	0,99777	0,958	72,44	—
23	0,99756	0,936	72,28	—
24	0,99729	0,914	72,12	—
25	0,99704	0,894	71,96	78,30
26	0,99678	0,874	71,80	—
27	0,99651	0,854	71,64	—
28	0,99623	0,836	71,47	—
29	0,99594	0,818	71,31	—
30	0,99564	0,801	71,15	76,55

Таблиця 10. Приготування ацетатних буферних розчинів

($I = 0,01$ моль/л)

5,0 мл 0,1 моль/л NaOH + x мл 0,2 моль/л CH_3COOH на 50 мл розчину

pH	x , мл	pH	x , мл	pH	x , мл
3,70	28,1	4,30	8,9	4,90	4,0
3,80	22,8	4,40	7,6	5,00	3,8
3,90	18,6	4,50	6,6	5,10	3,6
4,00	15,3	4,60	5,7	5,20	3,4
4,10	12,8	4,70	5,0	5,30	3,1
4,20	10,5	4,80	4,4	5,40	3,0

Таблиця 11. Приготування фосфатних буферних розчинів

5,0 мл 0,1 моль/л H_3PO_4 + x мл 0,1 моль/л NaOH на 50 мл розчину

pH	x , мл	I , моль/л	pH	x , мл	I , моль/л
5,80	5,19	0,0107	7,00	6,94	0,0178
5,90	5,24	0,0109	7,10	7,22	0,0189
6,00	5,29	0,0112	7,20	7,50	0,0199
6,10	5,37	0,0115	7,30	7,79	0,0212
6,20	5,45	0,0118	7,40	8,07	0,0223
6,30	5,56	0,0122	7,50	8,33	0,0233
6,40	5,68	0,0127	7,60	8,58	0,0243
6,50	5,83	0,0133	7,70	8,80	0,0252
6,60	6,00	0,0140	7,80	9,00	0,0260
6,70	6,20	0,0148	7,90	9,17	0,0267
6,80	6,42	0,0157	8,00	9,31	0,0272
6,90	6,67	0,0167			

Таблиця 12. Приготування боратних буферних розчинів

($I = 0,025$ моль/л)

6,25 мл 0,1 моль/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + x мл 0,1 моль/л HCl на 50 мл розчину

pH	x , мл	pH	x , мл	pH	x , мл
8,00	10,26	8,40	8,29	8,80	4,69
8,10	9,87	8,50	7,60	8,90	3,55
8,20	9,38	8,60	6,76	9,00	2,32
8,30	8,83	8,70	5,82	9,10	0,99

Таблиця 13. Приготування боратних буферних розчинів

6,25 мл 0,1 моль/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + x мл 0,1 моль/л NaOH на 50 мл розчину

pH	x , мл	I , моль/л	pH	x , мл	I , моль/л
9,20	0,46	0,0259	9,70	6,78	0,0381
9,30	1,79	0,0286	9,80	7,50	0,0400
9,40	3,09	0,0312	9,90	8,66	0,0417
9,50	4,41	0,0338	10,00	9,16	0,0433
9,60	5,55	0,0361			

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ельцов С, В., Водолазкая Н. А. Физическая и коллоидная химия. – Х., 2005. – 239 с.
2. Бондарев М.В., Цурко О.М., Водолазья Н.О., Ельцов С.В. Фізична та колоїдна хімія. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2008. – 324 с.
3. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 487 с.
4. Кузнецов В.В., Усть-Качкинцев В.Ф. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1976. – 277 с.
5. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1968. – 390 с.
6. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого. – СПб.: Химиздат, 2000. – 768 с.
7. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 264 с.
8. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Х.: Фоліо, 2005. – 478 с.
9. Пасынский А.Г. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1968. – 232 с.
10. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1989. – 238 с.
11. Мchedlov-Petrosyan M.O., Лебідь В.І., Глазкова О.М., Ельцов С.В., Панченко В.Г., Дубина О.І. Основы колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем / За редакцією М.О. Мchedlova-Petrosyana. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2004. – 300 с.
12. Колоїдна хімія: Підручник / М.О. Мchedlov-Petrosyan, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова, С.В. Ельцов, О.М. Дубина, В.Г. Панченко. – Х.: Фоліо, 2005. – 304 с.
13. Калоус В., Павличек З. Биофизическая химия. – М.: Мир, 1985. – 446 с.
14. Чанг Р. Физическая химия с приложением к биологическим системам. – М.: Мир, 1980. – 662 с.
15. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1986. – 600 с.

-
16. Рубцов В.И., Ковжога С.А. Практические работы по физической химии. Ч.1. – Х.: ХВУ, 1996. – 204 с.
 17. Рубцов В.И., Ковжога С.А., Уварова О.М. Практические работы по физической химии. Ч.2. – Х.: ХВУ, 1998. – 247 с.
 18. Мчедлов-Петросян Н.О., Глазкова Е.Н., Лебедь В.И. Лабораторный практикум по коллоидной химии. – Х.: ХВУ, 1996. – 158 с.
 19. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2004. – 326 с.
 20. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
 21. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. – Иваново, 1988. – 412 с.

Навчальне видання

Єльцов Сергій Віталійович
Водолазька Наталія Олександрівна

Практикум з фізичної та колоїдної хімії
Навчальний посібник

Коректори *С. В. Єльцов, Н.О.Водолазька*

Верстка *С. В. Єльцов*

Макет обкладинки *О. О. Літвінова*