

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

Л.П. ОЛЕКСЕНКО

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ. ПРАКТИКУМ

КИЇВ 2024

УДК 541.1

Рецензенти:

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

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

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

Олексенко Л.П. Фізична та колоїдна хімія. Практикум: Навчальний посібник. –2024. – 141 с.

Навчальний посібник містить короткі теоретичні відомості, детальне описання лабораторних робіт та питання для самостійного опрацювання та самоперевірки.

Навчальний посібник призначений для студентів біологічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	5
Загальні правила роботи та техніка безпеки при роботі в учбових лабораторіях з фізичної та колоїдної хімії	6
Правила надання першої медичної допомоги	10
Порядок виконання і оформлення лабораторних робіт	11
Лабораторна робота 1. Визначення сталої калориметра	13
Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки	24
Лабораторна робота 2. Визначення теплоти реакції нейтралізації	25
Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки	34
Лабораторна робота 3. Визначення електрорушійної сили (ЕРС) гальванічних елементів і електродних потенціалів компенсаційним методом	35
Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки	48
Лабораторна робота 4. Визначення залежності питомої та молярної електропровідності, ступеня і константи дисоціації оцтової кислоти від ступеня її розведення	49
Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки	59
Лабораторна робота 5. Визначення константи швидкості гідролізу (інверсії) сахарози	60
Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки	74
Лабораторна робота 6. Вивчення адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі	75
Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки	87
Лабораторна робота 7. Одержання та очищення колоїдних систем	88
7.1. Одержання золю діоксиду марганцю	94
7.2. Одержання золю берлінської лазурі	94
7.3. Одержання золю гексаціаноферрату (II) міді	95
7.4. Одержання золю гексаціаноферрату (II) кобальту	95

7.5. Одержання золів каніфолі та сірки у воді	96
7.6. Одержання та очищення золю гідроксиду заліза	96
7.7. Очищення колоїдного розчину методом електродіалізу	97
7.8. Визначення знаку заряду часточок золю	98
7.9. Опалесценція золей	98
Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки	100
Лабораторна робота 8. Вимірювання поверхневого натягу та вивчення адсорбції поверхнево-активних речовин на межі поділу рідина – газ	102
Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки	120
Статистична обробка результатів повторних вимірювань	121
Оцінка відтворюваності результатів вимірювань	121
Визначення і виключення грубих похибок	123
Визначення точності прямого вимірювання	124
Застосування методу найменших квадратів (МНК) на прикладі даних фотометричного аналізу	129
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	131
ДОДАТКИ	132
Основні фізичні константи	133
Міжнародна система множників	134
Поверхневий натяг речовин (298,15 К)	134
Ентальпія розчинення деяких солей у воді	136
Термодинамічні властивості деяких речовин	136
Стандартні значення теплоємностей хімічних сполук	137
Стандартні електродні потенціали у водних розчинах при 298,15 К	138
Константи дисоціації деяких слабких кислот і основ у водних розчинах при 298 К	140

ПЕРЕДМОВА

Даний практикум складено у відповідності до програми курсу «Фізична та колоїдна хімія» для студентів НЦЦ “ Інститут біології та медицини” Київського національного університету імені Тараса Шевченка і в ньому наведені лабораторні роботи з фізичної та колоїдної хімії.

У практикумі наводяться загальні правила роботи та техніки безпеки при роботі в учбових лабораторіях з фізичної та колоїдної хімії, а після описання методик виконання лабораторних робіт у навчальному посібнику наведено розділ, де описано роботу з експериментальними даними, розрахунки, врахування похибок експерименту, вираження результатів у вигляді формул та графіків.

Після кожної лабораторної роботи наведено контрольні питання для самоперевірки. Це дає можливість використовувати посібник не лише для лабораторних занять, а також і для поза аудиторної самостійної роботи та контролю знань студентів по курсу фізичної та колоїдної хімії.

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

Практикум розрахований на підготовку спеціалістів з широкого ряду біологічних дисциплін на біологічних факультетах вищих навчальних закладів.

Загальні правила роботи та техніка безпеки при роботі в учбових лабораторіях з фізичної та колоїдної хімії

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

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

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

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

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

В учбових лабораторіях з фізичної та колоїдної хімії дозволяється використовувати тільки реактиви з відповідними написами на склянках, що знаходяться на робочому місці.

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

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

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

Забороняється пробувати на смак хімічні речовини. Щоб запобігти отруєнню, в лабораторії заборонено вживати їжу. Луги, кислоти та інші отруйні речовини слід набирати за допомогою піпетки або гумової груші, щоб уникнути отруєння або хімічних опіків ротової порожнини. При визначенні запаху речовин не слід глибоко вдихати повітря над отвором

посудини, а легким рухом руки направляти повітря від отвору посудини до себе.

Сипучі речовини зважують за допомогою годинникового скла, стаканчика; хімічні речовини не можна залишати на шальках терезів. Для приготування робочих розчинів кислот менших концентрацій слід при безперервному перемішуванні приливати концентровану кислоту до дистильованої води, а не навпаки.

При перемішуванні розчинів у колбах чи пробірках необхідно закривати їх корком. При нагріванні рідин пробірку слід держати отвором від себе і сусіда по роботі.

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

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

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

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

Починати роботу з використанням електроприладів і лабораторного обладнання можна тільки після ознайомлення з відповідними інструкціями.

Категорично забороняється залишати без нагляду, навіть на короткий час, увімкнені газові пальники, електронагрівальні прилади та прилади, де відбуваються екзотермічні реакції. Студентам не дозволяється самостійно налаштовувати, регулювати електроприлади та усувати самі причини їх несправності. У випадках коли прилад вийшов з ладу, його потрібно негайно вимкнути з електромережі і повідомити про поломку електроприладу викладача.

В лабораторії слід обережно поводитися з ртутними термометрами. Якщо студентом розбито термометр, то всі роботи по збиранню ртуті (ртуть збирають мідною пластинкою в склянку з розчином HNO_3) і знезараженню робочого місця (місце, де розлилася ртуть, засипають порошком сірки або обробляють його 20 %-ним розчином хлорного заліза) проводяться тільки досвідченим співробітником лабораторії, а випадок фіксується в журналі з техніки безпеки.

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

Правила надання першої медичної допомоги

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

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

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

Порядок виконання і оформлення лабораторних робіт

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

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

Перед початком роботи студенту необхідно:

- уяснити методика роботи, правила її безпечного виконання,
- перевірити правильність послідовності складання приладів в установці,
- перевірити відповідність узятих речовин, які вказані у переліку робіт, з тими, які знаходяться лабораторному столі для певного робочого місця.

Для виконання лабораторної роботи студент має отримати допуск у викладача після усної співбесіди щодо знання студентом теоретичних положень, на яких базується експериментальна робота, методики виконання лабораторної роботи, послідовності етапів її виконання та особливостей розрахунку одержаних експериментальних даних. Студент повинен також знати принцип роботи і будову приладів та лабораторного обладнання,

властивості хімічних речовин, які використовуються в лабораторній роботі та правила техніки безпеки при роботі з ними.

В процесі виконання лабораторної роботи студент повинен спостерігати за ходом експерименту, слідкувати за показами приладів, записувати у лабораторний зошит всі одержані дані та відмічати у ньому особливості процесів, що відбуваються в ході виконання лабораторної роботи.

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

При оформленні результатів лабораторної роботи студенти проводять необхідні розрахунки на основі отриманих експериментальних даних з використанням формул, наведених у теоретичній частині роботи. Для обробки експериментальних даних бажано використовувати засоби обчислювальної техніки та сучасні графічні програми (Origin, Exel, MatCad та ін.). Розраховані величини та їх розмірності студенти заносять у таблиці, будують необхідні графіки та роблять висновки по виконаній лабораторній роботі.

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

Лабораторна робота 1.

Визначення сталої калориметра

Мета роботи. Ознайомитись з калориметричним методом дослідження термохімічних процесів та визначити сталу калориметра.

Теоретична частина

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

В основі калориметричного методу дослідження термохімічних процесів лежить рівняння теплового балансу системи:

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

де ΔH — тепловий ефект термохімічного процесу, що досліджується; m_i — маси всіх частин калориметра (посудини, мішалки, пробірки, термометра та ін.) та калориметричної рідини; c_i — теплоємності всіх частин калориметра, що наведені вище, та калориметричної рідини; Δt — зміна температури в ході того досліджуваного термохімічного процесу, який відбувається в калориметрі, за умови, що теплообмін з навколишнім середовищем відсутній.

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

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

де K — стала калориметра.

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

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

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

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

де DH – тепловий ефект розчинення солі, віднесений до 1 моля; $m = (g/M)$ – кількість молів розчиненої речовини, M – молярна маса речовини; g – наважка солі; Dt – зміна температури в процесі розчинення солі.

Тоді сталу калориметра можна розрахувати за рівнянням (1.4):

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

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

Калориметр – це прилад в теплоізольованій оболонці, в якому можна експериментально визначити теплові ефекти термохімічних процесів (тобто, кількість енергії, що виділяється або поглинається в результаті перебігу хімічної реакції). Калориметр складається з калориметричної посудини (посудини Дьюара) та зовнішньої ізолюючої системи (оболонки), яка забезпечує адіабатичні умови при яких відсутній обмін теплотою калориметра з оточуючим середовищем. За таких адіабатичних умов вся теплота, що виділяється або поглинається в ході термохімічного процесу витрачається лише на зміну температури калориметра (Dt).

Принципова схема калориметра наведена на рис.1.1. В калориметрі об'єм системи закривається зовнішньою (1) та внутрішньою (2) кришками. У внутрішній кришці калориметра встановлені мішалка (3), нагрівач (4), термометр Бекмана (5), що поміщені в посудину Дьюара (6), яка в свою чергу захищена від оточуючого середовища ізотермічною оболонкою (7).

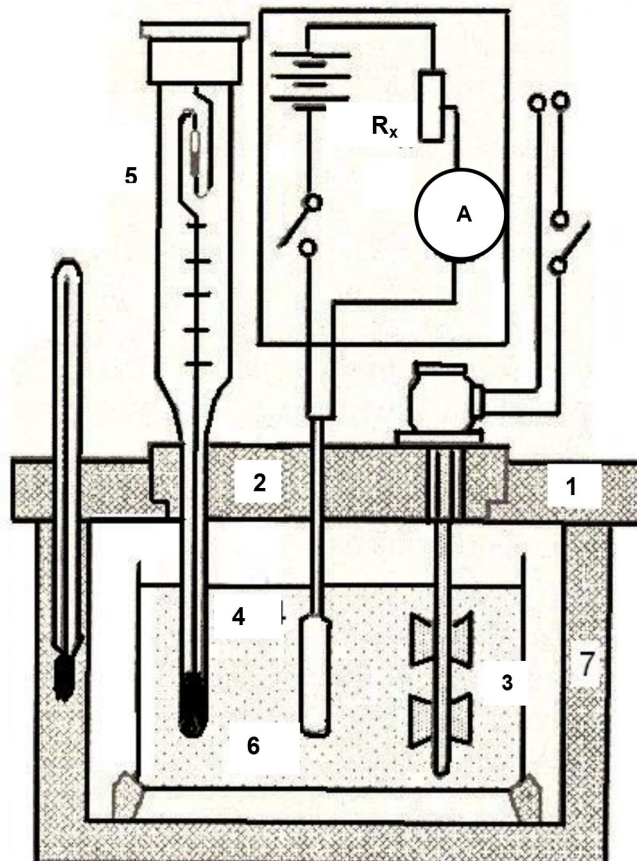


Рис.1.1. Принципова схема калориметра: 1 – кришка зовнішня; 2 – кришка внутрішня; 3 – мішалка; 4 – нагрівач; 5 – термометр Бекмана; 6 – посудина Дьюара; 7 – зовнішня ізоtermічна оболонка.

Термометр Бекмана (рис.1.2), який використовується в ході калориметричного експерименту, призначений для вимірювання невеликих змін температур з досить великою точністю в різних інтервалах абсолютних температур. Термометр Бекмана (рис.1.2) містить два резервуари зі ртуттю – основний (нижній) (1) та додатковий (верхній) (4), який з'єднаний у місці сполучення (5) з капіляром (3), що оснащений шкалою (2).

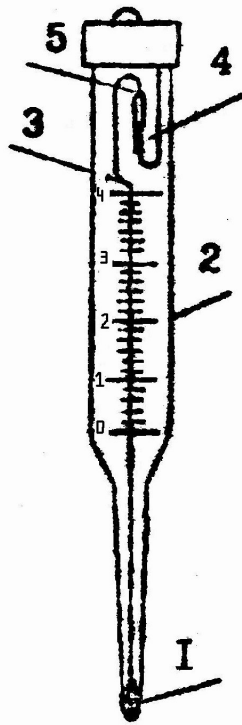


Рис. 1.2. Термометр Бекмана: 1 – основний (нижній) резервуар ртуті; 2 – шкала термометра; 3 – капіляр; 4 – додатковий (верхній) резервуар ртуті; 5 – місце сполучення капіляру з верхнім резервуаром

Термометр Бекмана – це ртутний термометр, що відрізняється від звичайного термометру значно більшим за об’ємом резервуаром ртуті і значно довшим вузьким капіляром. Завдяки цьому незначні зміни температури спричиняють значні переміщення стовпчика ртуті в капілярі, що забезпечує високу точність вимірювання. Це досягається завдяки особливостям будови термометра Бекмана, що полягає у можливості змінювати кількість ртуті в основному (нижньому) резервуарі у відповідності до області вимірювань. Іншою особливістю термометра Бекмана є верхній резервуар ртуті, за рахунок якого можна змінювати кількість ртуті в нижньому (основному) резервуарі. Це дозволяє перелаштовувати термометр на різні інтервали температур і працювати з різними розчинниками, що замерзають (а також киплять) за різних температур. У верхній резервуар термометра Бекмана можна переводити

ртуть із основного резервуару для вимірювань при високих температурах, або переводити ртуть в основний резервуар для вимірювань при низьких температурах.

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

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

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

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

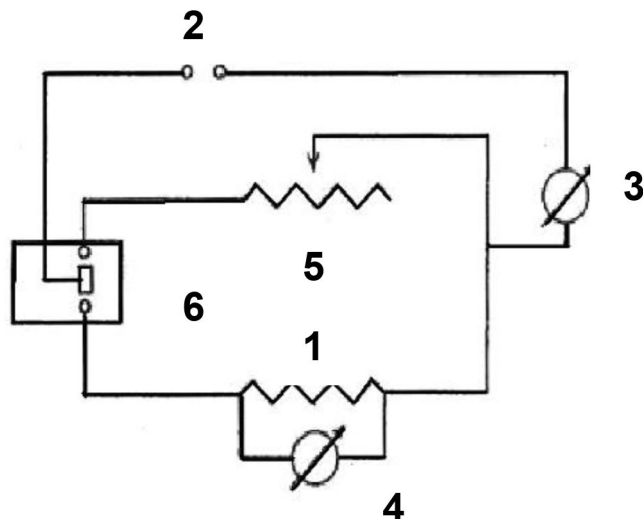


Рис.1.3. Електрична схема нагрівача калориметра: 1 – нагрівач; 2 – акумуляторна батарея; 3 – амперметр; 4 – вольтметр; 5 – реостат; 6 – перемикач.

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

Хід роботи для визначення сталої калориметра:

1. Зібрати і підготувати до роботи калориметричну установку з нагрівачем (рис.1.1) за допомогою якої можна виміряти кількість теплоти, що необхідна для нагрівання речовини масою m на Δt °C.
2. Налити в стакан 500 мл дистильованої води і увімкнути мішалку. Через 10 – 15 хв роботи мішалки, розпочати відлік температури за термометром Бекмана з точністю не нижче 0,002 – 0,003 °C (це п'ята або третя частина найменшої поділки, яку можна зафіксувати залежно від швидкості процесу через 0,5 – 1 хв роботи секундоміра). Перед початком роботи термометр Бекмана заздалегідь відрегулюють на вимірювання очікуваної зміни температури шляхом переміщення деякої кількості ртуті між резервуарами термометра. Для точного визначення зміни

температури під час експерименту і, зважаючи на кінетику теплообмінних процесів калориметра з навколишнім середовищем, експериментальні вимірювання поділяються на три періоди:

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

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

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

3. Провести попередній період досліду. У попередньому періоді вимірюють температуру води із використанням термометра Бекмана з точністю не нижче 0,002 - 0,003 °С. Вимірювання температури проводять через 1хв протягом 10 хв. Треба зробити 10 – 11 відліків температури і записати їх значення в таблицю 1. Коли температура не буде змінюватись, записати значення температури t_1 .
4. Записавши час останнього відліку і, не припиняючи запис температури кожної хвилини, увімкнути електричний струм на 2 – 3 хв. Всі значення температур в основному періоді заносять у таблицю 1. Починаючи з моменту проходження струму відбувається нерівномірна зміна температури, яка триває деякий час після проходження струму і поступово переходить у рівномірну (заключний період). За кінець головного періоду приймають значення температури, від якої починається наступне рівномірне змінювання температури і відмічають максимальну температуру (t_2).

5. Від кінця головного періоду проводять вимірювання температури ще на протязі 10 хв через 1 хв і також заносять в таблицю 1.
6. Дослід з визначення сталої калориметра проводиться три – чотири рази.
7. За результатами вимірювань будують залежність температури від часу, який буде аналогічним до кривої АВЕF на графіку, зображеному на рис. 1.4, у разі якщо процес є екзотермічним і в ході виконання лабораторної роботи не вдалося уникнути теплообміну калориметра з оточуючим середовищем. На кривій АВЕF (рис.1.4) можна виділити 3 ділянки, які відповідають різним періодам калориметричного дослідження: АВ – попередньому періоду, ВЕ - головному періоду, EF – заключному періоду.

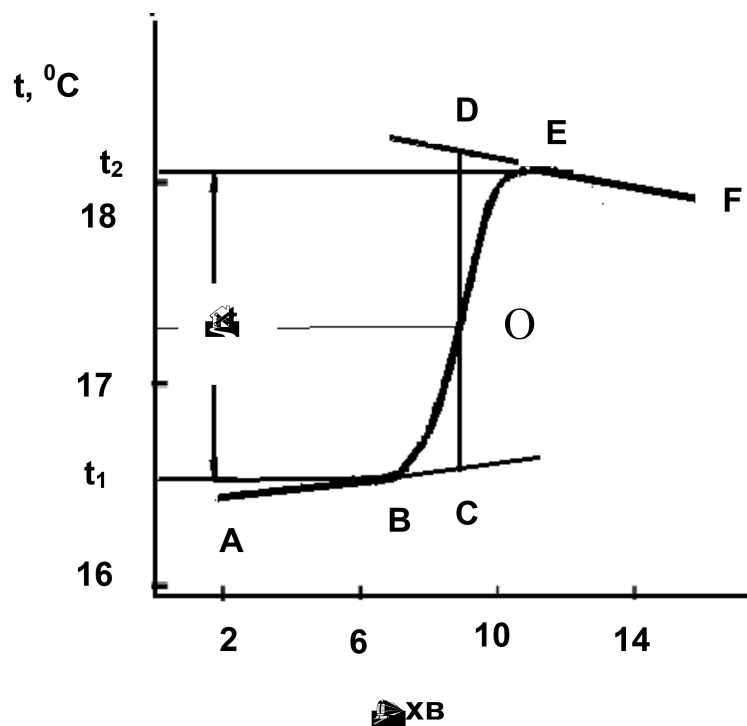


Рис. 1.4. Графік залежності температури від часу

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

перетині експериментальної залежності з проведеною розділяючою прямою, проводять вертикальну лінію до перетину з обома екстрапольованими прямими. Довжина утвореного відрізка між точками С і D буде відповідати точній величині зміни температури Dt з врахуванням поправки на теплообмін.

8. Враховуючи умови проведення основного періоду експеримента, коли вмикається нагрівач, визначають величину теплового ефекта DH за формулою Джоуля-Ленца (рівняння 1.5):

$$DH = I \times U \times t, \quad (1.5)$$

де I – сила струму, що проходить через нагрівач, А; U – напруга, В; t - час пропускання струму через нагрівач, с.

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

$$K = \frac{DH}{Dt} = \frac{IUt}{Dt} \quad (1.6)$$

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

$$K = \sum_i C_i m_i,$$

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

10. Використовуючи щонайменше 3 одержаних значення сталої калориметра, знайти середнє значення сталої калориметра ($\bar{K}_{сер}$).
11. Розрахувати середньоарифметичну похибку вимірювання сталої калориметра ($D\bar{K}_{сер}$) за рівнянням (1.7):

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

12. Оцінити похибку вимірювань. У відповідності до рівняння (1.6) максимальну відносну похибку при визначенні сталої калориметра оцінюють за рівнянням (1.8):

$$\frac{DK}{K} = \frac{DI}{I} + \frac{DU}{U} + \frac{Dt}{t} + \frac{2(Dt)'}{Dt} \quad (1.8)$$

де DK – абсолютна похибка теплоємності калориметра; DI – ціна поділки шкали амперметра; DU – ціна поділки шкали вольтметра; Dt - точність реєстрації часу за секундоміром; Dt – точність визначення температури по термометру Бекмана.

Таблиця 1.1

Результати вимірювань в калориметричних дослідах

Загальні дані	Період					
	Попередній		Головний		Заключний	
	t, хв	Показання термометра Бекмана	t, хв	Показання термометра Бекмана	t, хв	Показання термометра Бекмана
1-й дослід						
Напруга, В						
Сила струму, А						
Час пропускання струму, с						
Кф						
2-й дослід						
Кф						
3-й дослід						

K _{ср}						
K _{ср}						

Слід зазначити, що відлік температури по термометру Бекмана неозброєним оком $\pm 0,003$ град (третина найменшої поділки). Застосування графічного методу для визначення Dt знижує цю точність так, що в розрахунках слід брати величину $\pm 0,005$ град. В самому найгіршому випадку, коли зміна температури не перевищує 0,5 град, похибка вноситься наступною величиною

$$\frac{2(Dt)'}{Dt} = \frac{2 \times 0,005}{0,5} = 0,02,$$

тобто 2%.

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

Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. В чому суть методу адіабатичної калориметрії?
2. На чому базується вимірювання теплових ефектів в калориметрії?
3. Як можна уникнути теплообміну калориметра з оточуючим середовищем?
4. Чим відрізняється термометр Бекмана від звичайного термометра?
5. Опишіть як проводиться налаштування термометра Бекмана?
6. Що таке теплоємність калориметра?
7. Яким методом можна знайти сталу калориметра?
8. Як можна експериментально визначити теплоємність речовини?
9. Що може бути причиною неправильних показань термометра Бекмана?
10. Як графічно визначити зміну температури за результатами дослідження?
11. Як розрахувати тепловий ефект в основному періоді дослідження?
12. В чому суть використання електричного методу при визначенні сталої калориметра?

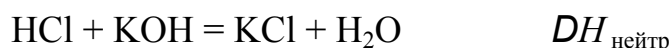
Лабораторна робота 2.

Визначення теплоти реакції нейтралізації

Мета роботи. Визначити теплоту нейтралізації калориметричним методом

Теоретична частина

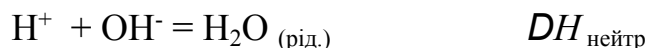
Розглянемо реакцію нейтралізації сильної кислоти сильним лугом, наприклад



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



а після скорочення



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

Тепловий ефект взаємодії між розведеними розчинами сильної кислоти і сильної основи фактично є тепловим ефектом утворення 1 молю води за рівнянням реакції нейтралізації у іонному вигляді:



Теплота нейтралізації – це кількість теплоти, що виділяється при нейтралізації 1 моль-еквіваленту сильної кислоти 1 моль-еквівалентом сильної основи.

При додаванні розчину кислоти в розчин лугу, крім реакції нейтралізації, перебігають ще два процеси з різними тепловими ефектами:

- 1) теплота розведення розчину кислоти при вливанні її в розчин лугу;
- 2) теплота розведення розчину лугу при вливанні до нього кислоти.

Тобто, сумарний тепловий ефект реакції нейтралізації (DH_S) розчину сильної кислоти розчином сильної основи складається з теплового ефекту власне реакції нейтралізації, теплового ефекту розведення кислоти та теплового ефекту розведення лугу:

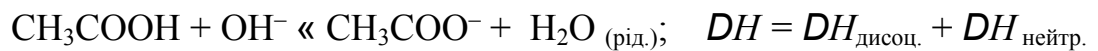
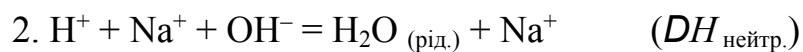
$$DH_S = DH_{\text{нейтр}} + DH_{\text{розвед. кисл}} + DH_{\text{розвед. лугом}} \quad (2.1)$$

В першому випадку тепловий ефект розведення кислоти лугом незначний, оскільки об'єм розчину кислоти в порівнянні з об'ємом лугу достатньо великий. В другому випадку – розведення лугу кислотою – тепловий ефект цього процесу може досягати 10% від теплоти нейтралізації. При точних вимірюваннях цей ефект слід визначати окремо. Для цього вливають такий же об'єм розчину лугу в об'єм чистої води, який дорівнює об'єму кислоти. При цьому, виключається ефект нейтралізації, а визначається лише теплота розведення, яка потім, при розрахунках віднімається від сумарної теплоти, що спостерігається при нейтралізації. Оскільки теплові ефекти розведення сильних кислот і сильних лугів обумовлені гідратацією їхніх іонів, то їх величини залежать від концентрації розчинів електролітів.

Якщо при додаванні розчину лугу в розчин кислоти один (або два) реагенти відносяться до слабких електролітів (наприклад, при додаванні розчину лугу в розчин слабкої кислоти або розчину сильної кислоти в розчин слабкої основи), то реакція нейтралізації супроводжується одночасною їх дисоціацією з тепловим ефектом процесу дисоціації ($DH_{\text{дисоц.}}$) слабкої основи або слабкої кислоти. Тепловий ефект розчинення можна звести до мінімуму, якщо, наприклад, до значного об'єму кислоти додавати відносно малий об'єм лугу. Слід зазначити, що тепловий ефект процесу дисоціації ($DH_{\text{дисоц.}}$)

залежить від теплоти, що поглинається при розпаданні молекул на іони і теплоти гідратації іонів молекулами розчинника. Сумарна теплота нейтралізації слабких кислот і основ складається з двох величин – теплоти утворення води із іонів та теплоти дисоціації слабого електроліту.

При додаванні до слабкої кислоти розчин лугу, наприклад у випадку нейтралізації розчину CH_3COOH розчином сильної основи (NaOH), будуть перебігати два процеси, які в спрощеній формі можна записати так:



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

Варіант 1. Визначення теплоти нейтралізації сильної кислоти сильною основою.

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

Хід роботи для визначення теплоти нейтралізації сильної кислоти сильною основою:

1. Зібрати калориметр та послідовно провести досліди по визначенню теплоти нейтралізації, сталої калориметра та теплоти розведення.
2. У попередньому періоді калориметричного досліду по визначенню теплоти нейтралізації у сухий внутрішній стакан калориметра налити 500 мл 0,15н розчину NaOH і при безперервному перемішуванні протягом 8 ... 10 хв через кожну хвилину вимірювати температуру розчину, використовуючи

термометр Бекмана. Зафіксовані показники термометра записувати у таблицю 2.1. Якщо температура розчину більше не змінюється, треба записати значення температури (t_1) і розпочати наступний період.

2. В головному періоді калориметричного досліду додати в дьюар до лугу 10 мл 3н розчину HCl. При цьому необхідно продовжувати інтенсивне перемішування розчину мішалкою і слідкувати за температурою. Щохвилини треба відмічати і записувати показники термометра Бекмана в таблицю 2.1. Позначити також найвищу температуру (t_2).

Таблиця 2.1.

Результати вимірювань в калориметричних дослідах по визначенню теплоти нейтралізації, сталої калориметра, теплоти розведення кислоти

Загальні дані	Період					
	Попередній		Головний		Заключний	
	t, хв	Показання термометра Бекмана	t, хв	Показання термометра Бекмана	t, хв	Показання термометра Бекмана
1-й дослід по визначенню теплоти нейтралізації						
N_{HCl} , моль/л						
V_{HCl} , мл						
2-й дослід по визначенню сталої калориметра						
Напруга, В						
Сила струму, А						
Час пропускання струму, с						
$K\phi$						
$K\phi\phi$						
$K\phi\phi\phi$						
$K_{сер}$						
3-й дослід по визначенню теплоти розведення кислоти						
N_{HCl} , моль/л						
V_{HCl} , мл						

3. У заключному періоді, коли температура не буде змінюватись значною мірою, продовжити при безперервному перемішуванні відмічати і записувати протягом 10 хв значення температури, використовуючи термометр Бекмана.

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

5. Провести дослід для вимірювання теплоти розведення. Для цього потрібно вилити із дьюару використаний розчин і ретельно помити дьюар.

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

7. У головному періоді досліді по визначенню теплоти розведення кислоти при перемішуванні залити у калориметр таку ж саму кількість 3н розчину HCl, яку брали для проведення реакції нейтралізації. Продовжувати фіксувати температуру і записувати ці значення у таблицю. Дослід закінчити через 5 хвилин після встановлення однакових значень температури.

8. За результатами вимірювань будують залежності температури від часу для всіх проведених калориметричних дослідів і графічним методом визначити зміну температури (Dt) для кожного проведеного досліді: $Dt_{\text{нейтр.}}$ - зміна температури в калориметричному досліді для реакції нейтралізації; $Dt_{\text{калор.}}$ - зміна температури в досліді для визначення сталої калориметра;

$Dt_{\text{розвед.}}$ - зміна температури в калориметричному досліді для процесу розведення кислоти.

9. Використовуючи значення зміни температури в калориметричному досліді для реакції нейтралізації ($Dt_{\text{нейтр.}}$), розрахувати сталу калориметра за рівнянням (1.6), знайти її середнє значення та середньоарифметичну похибку вимірювання ($\overline{K_{\text{сер}}}$) за рівнянням (1.7).

10. Знаючи сталу калориметра ($\overline{K_{\text{сер}}}$) розрахувати сумарний тепловий ефект реакції нейтралізації за рівнянням (2.2):

$$DH_{\text{а}} = \frac{\overline{K_{\text{сер.}}} \cdot \overline{Dt_{\text{нейтр}}} \cdot \times 1000}{N \cdot V} \quad (2.2)$$

де $\overline{K_{\text{сер}}}$ – середнє значення сталої калориметра; $Dt_{\text{нейтр.}}$ - зміна температури в калориметричному досліді для реакції нейтралізації; N - нормальність HCl в моль/л; V – об'єм HCl (мл), що був використаний для реакції нейтралізації.

11. Розрахувати за рівнянням (2.3) тепловий ефект процесу розведення кислоти ($DH_{\text{розвед.}}$):

$$DH_{\text{розвед}} = \frac{\overline{K_{\text{сер.}}} \cdot \overline{Dt_{\text{розвед.}}} \cdot \times 1000}{N \cdot V} \quad (2.3)$$

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

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

$$DH_{\text{нейтр}} = DH_{\text{с}} - DH_{\text{розвед}} \quad (2.4)$$

13. Знайти відносну похибку визначення $DH_{\text{нейтр}}$ за рівнянням (2.5):

$$\frac{D(DH_{\text{нейтр}})}{DH} = \frac{DK_{\text{сер}}}{K_{\text{сер}}} + \frac{DV}{V} + \frac{D(Dt)}{Dt_{\text{нейтр.}}} \quad (2.5)$$

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

Варіант 2. Визначення теплоти нейтралізації слабкої кислоти сильною основою і теплоти дисоціації слабкої кислоти.

Реактиви і обладнання: калориметр, термометр Бекмана, 0,1н розчини CH_3COOH , 1н розчини NaOH , KOH , скляна паличка, дистильована вода, секундомір, термометр, мірні циліндри, мірні колби, піпетки.

Хід роботи для визначення теплоти нейтралізації слабкої кислоти сильною основою і теплоти дисоціації слабкої кислоти:

1. Зібрати калориметр та послідовно провести досліди по визначенню теплоти нейтралізації та сталої калориметра.
2. У попередньому періоді калориметричного досліду по визначенню теплоти нейтралізації у сухий внутрішній стакан калориметра налити 500 мл 0,1н CH_3COOH і при безперервному перемішуванні протягом 8 ... 10 хв через кожну 1 хв з використанням термометра Бекмана вимірювати температуру розчину і заносити дані у таблицю 2.2. Після 10 хв, якщо температура розчину не змінюється, записати значення температури (t_1).
3. В головному періоді калориметричного досліду додати до кислоти 10 мл 1н розчину NaOH . При цьому необхідно інтенсивно перемішувати розчин мішалкою і слідкувати за температурою. Щохвилино треба відмічати і записувати показники термометра Бекмана в таблицю 2.2.
4. У заключному періоді, коли температура не буде змінюватись значною мірою, продовжити при безперервному перемішуванні відмічати і записувати протягом 10 хв значення температури, використовуючи термометр Бекмана.
5. Для знаходження сталої калориметра увімкнути нагрівач і проводити нагрівання протягом 3 хв. При цьому продовжувати щохвилино

фіксувати температуру. Після вимкнення нагрівача відмічати і записувати у таблицю значення температур ще впродовж 10 хв. Записати в таблицю також напругу на нагрівачі і силу струму. Вимірювання температури для визначення сталої калориметра електричним методом треба повторити тричі.

6. За результатами вимірювань будують залежності температури від часу для всіх проведених калориметричних дослідів і графічним методом визначити зміну температури (Dt) для обох проведених дослідів: $Dt_{\text{нейтр}}$ - зміна температури в калориметричному досліді для реакції нейтралізації; $Dt_{\text{калор}}$ - зміна температури в досліді для визначення сталої калориметра.
7. Використовуючи значення зміни температури розрахувати сталу калориметра за рівнянням (1.6), знайти її середнє значення та середньоарифметичну похибку вимірювання ($D'K_{\text{сер}}$) за рівнянням (1.7).
8. Знаючи сталу калориметра ($K_{\text{сер}}$) розрахувати за рівнянням (2.6) сумарний тепловий ефект реакції нейтралізації оцтової кислоти лугом, який є сумою двох теплових ефектів ($DH_S = DH_{\text{дисоц}} + DH_{\text{нейтр}}$):

$$DH_a = \frac{K_{\text{сер}} \cdot Dt_{\text{нейтр}} \cdot 1000}{N \cdot V} \quad (2.6)$$

де $K_{\text{сер}}$ – середнє значення сталої калориметра; $Dt_{\text{нейтр}}$ - зміна температури в калориметричному досліді для реакції нейтралізації; N - нормальність NaOH в моль/л; V – об'єм NaOH (мл), що був використаний для реакції нейтралізації.

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

$$DH_{\text{дисоц}} = DH_S - DH_{\text{нейтр}} \quad (2.7)$$

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

10. Знайти відносну похибку по визначенню $DH_{\text{нейтр}}$ за рівнянням (2.5).

Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. Що таке ентальпія?
2. Що таке теплота утворення і теплота нейтралізації?
3. Що таке теплота розчинення та теплота розведення?
4. Чи залежить тепловий ефект реакції нейтралізації кислоти лугом від сили кислоти?
5. Чому тепловий ефект реакції нейтралізації сильної кислоти сильною основою є постійною величиною, а реакції нейтралізації слабкої кислоти лугом – різна?
6. Сформулюйте закон Г.І. Гесса.
7. Як використовувати закон Гесса для визначення ΔH реакції, яку неможливо отримати експериментально? Наведіть приклади.
8. Як розрахувати тепловий ефект реакції по теплотах утворення речовин?
9. Як розрахувати тепловий ефект реакції по теплотах згорання речовин?
10. Як можна за допомогою таблиць стандартних теплових ефектів і теплоємностей розрахувати тепловий ефект при температурах вищих і нижчих за 298 К?
11. Що таке теплоємність? Дати визначення істинної і середньої теплоємності.
12. Записати математичні вирази для середньої питомої теплоємності, середньої молярної теплоємності, теплоємностей при сталому тиску та при сталому об'ємі.
13. Як можна експериментально визначити теплоємність речовини?
14. Чи залежить теплоємність твердих, рідких і газоподібних речовин від температури?

Лабораторна робота 3.

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

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

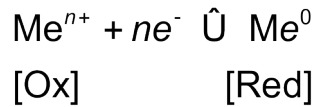
Теоретична частина

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

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

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

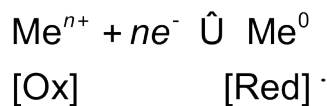
Потенціал метал-йонних електродів в електродній реакції



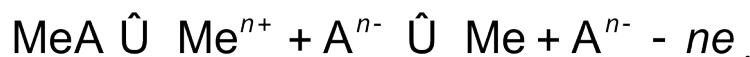
залежить лише від окисненої форми речовини, тобто катіона, і знаходиться за **рівнянням Нернста** (3.1):

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

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



На електродах другого роду встановлюється електродна рівновага



Активність катіонів в цьому випадку визначається добутком розчинності (ДР) важкорозчинної сполуки, яка знаходиться в розчині з однойменним аніоном. Таким чином, потенціал електроду другого роду залежить лише від активності аніонів в розчині і температури.

Цю залежність можна вивести на прикладі хлорсрібного електроду:



звідки

$$a[Ag^+] = \frac{ДР}{a[Cl^-]}$$

При даній температурі добуток розчинності $[AgCl]$ є величина стала. Збільшення концентрації йонів Cl^- суттєво впливає на концентрацію йонів $[Ag^+]$ оскільки при цьому рівноважний процес зсувається в сторону $[AgCl]$ (за принципом Ле-Шательє). Зміна концентрації йону Ag^+ впливає відповідно, на потенціал хлорсрібного електроду. Рівняння для електродів другого роду виводиться таким чином:

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

Дві постійні величини $\frac{RT}{nF} \ln DP$ та $E_{Ag^+/Ag}^0$ замінили на одну постійну

$$E_{Cl^- / AgCl, Ag}^{01} = E^{01} .$$

В результаті рівняння Нернста для визначення потенціалу таких електродів має вигляд:

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

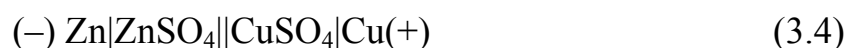
де $a_{A^{n-}}$ – активність аніону.

Електроди другого роду застосовують при вимірюванні потенціалів окремих електродів в якості електродів порівняння. Вони відрізняються простотою приготування і постійністю потенціалу. Найбільш широко застосовують каломельний ($Hg|Hg_2Cl_2, KCl$) ртутно-сульфатний ($Hg|Hg_2SO_4, Na_2SO_4$) і хлорсрібний ($Ag|AgCl, KCl$ або $Ag|AgCl, HCl$).

Хлорсрібний електрод $Ag|AgCl, KCl$ складається зі срібної дротинки, покритою шаром хлориду срібла і зануреного в розчин хлориду калію або соляної кислоти певної концентрації.

Як приклад розглянемо роботу гальванічного елемента, який складається з цинкового та мідного електродів, які занурені відповідно в розчини солей $ZnSO_4$ та $CuSO_4$ (рис. 3.1).

Розглянутий елемент запишемо так:



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

У результаті роботи елемента на цинковому електроді, як більш активному металі, проходить процес окиснення атомів цинку і утворені йони цинку переходять у розчин (розчинення цинку):

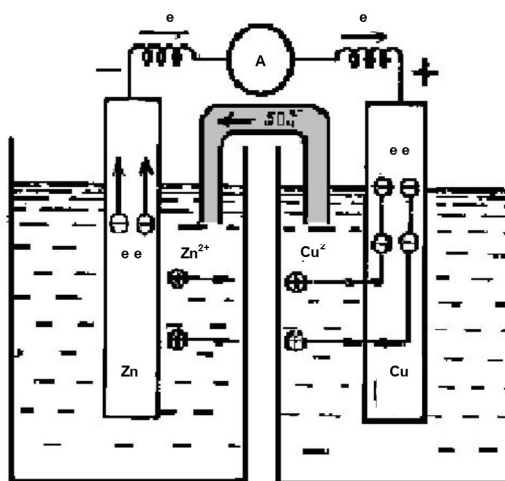
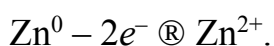
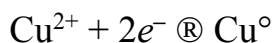
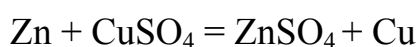


Рис. 3.1. Схема мідно-цинкового гальванічного елемента

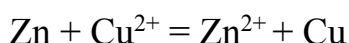
Електрони, надлишок яких утворюється на цинковому електроді, по зовнішньому колу переходять на мідну пластинку. Внаслідок цього на мідній пластинці будуть розряджатися позитивні йони Cu^{2+} і у вигляді атомів осідають на пластинці (процес відновлення)



Одночасно частина йонів SO_4^{2-} переходить через електролітичний ключ в посуд з розчином ZnSO_4 , в якому утворюється надлишок йонів Zn^{2+} . Коло гальванічного елемента замикається і сумарне рівняння процесу запишеться так:



або в йонній формі:



Електрод, на якому проходить процес окиснення, є від'ємним (в нашому випадку цинковий електрод). Електрод, на якому проходить процес відновлення (мідний) – додатній.

Назви електродів даються відповідно з процесами, які на них проходять; електрод, на якому проходить процес окиснення називають **анодом**, а електрод, на якому проходить процес відновлення – **катодом**.

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

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

або

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

Електродні потенціали кожного електрода вираховують за рівнянням Нернста. Так, наприклад, якщо в мідно-цинковому елементі концентрація йонів міді в розчині $CuSO_4$ становила 2 г-йон/л, а цинку в розчині $ZnSO_4$ – 0,01 г-йон/л, то потенціал мідного електроду рівний:

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

потенціал цинкового електрода

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

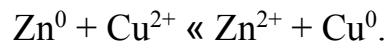
звідки

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

У випадку, коли електроди занурені в одномолярні розчини, і концентрації йонів Cu^{2+} та Zn^{2+} рівні 1 г-йон/л, то ЕРС елемента дорівнює різниці їх стандартних електродних потенціалів

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

Розглянемо гальванічний елемент як термодинамічну систему, в якій перебігає рівноважна електрохімічна реакція при постійній температурі T і тиску P . Різниця потенціалів на границі всіх фаз і електрорушійна сила елемента при постійних T і P зберігають рівноважні значення, тобто в гальванічному елементі перебігають оборотні реакції:



При цих умовах електрична енергія буде найбільша, і робота, що при цьому здійснюється буде максимально корисною, і буде відповідати зменшенню ізобарно-ізотермічного потенціалу DG (вільної енергії Гіббса):

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

Електрична робота, що здійснюється елементом, становить:

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

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

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

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

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

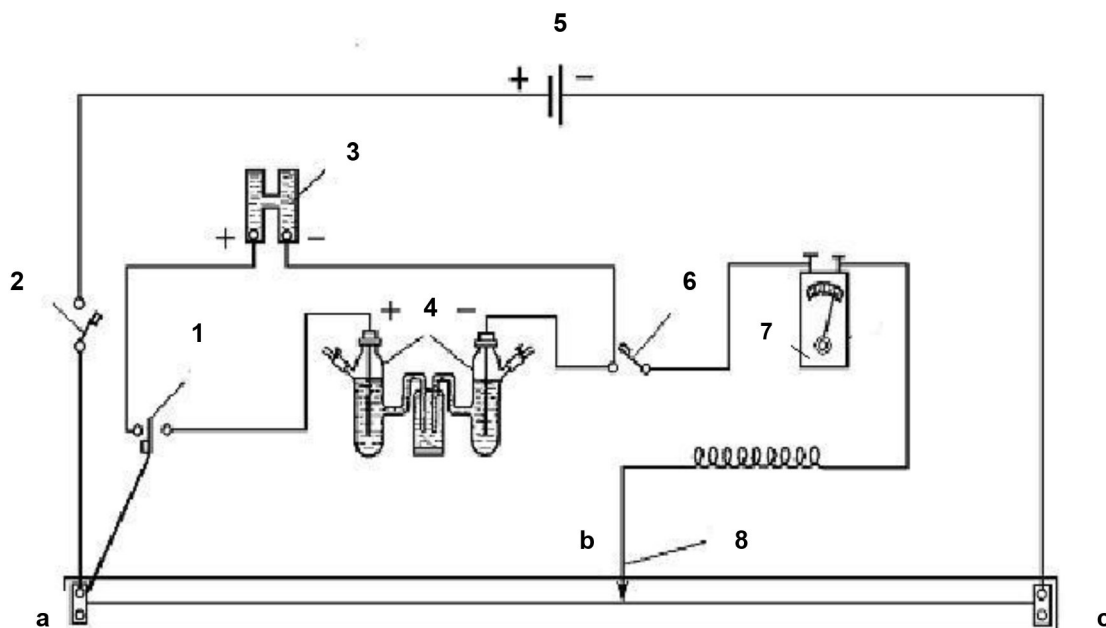


Рис. 3.2. Схема установки для визначення ЕРС компенсаційним методом: 1 і 2 – перемикачі; 3 – нормальний елемент Вестона; 4 – досліджуваний розчин; 5 – акумулятор; 6 – вимикач; 7 – гальванометр; 8 – рухомий контакт; *ac* – реохорд.

Принцип компенсації полягає в тому, що вимірювана ЕРС ($E_{РС\text{досл}}$) компенсується ЕРС акумулятора ($E_{РС\text{ак}}$). Компенсаційна схема складається з джерела струму – акумулятора (5), різниця потенціалів від якого поступає на реохорд *ac* (до кінців реохорда *ac*, тобто до дроту, що натягнутий на лінійку) приєднують акумулятор. Досліджуваний елемент (4), гальванометр (7) з чутливістю 10^{-6} А та ключі (перемикачі) послідовно підключають у боковий ланцюг. До одного кінця реохорда підключають позитивні полюси акумулятора і досліджуваного елемента. Якщо переміщувати контакт *b* вздовж реохорда і замикати ключі 1 і 2 на короткий час, то можна знайти таке положення контакту (у так званій точці компенсації), при якому падіння напруги акумулятора буде дорівнювати ЕРС досліджуваного елемента. У цьому разі струм через гальванометр не буде проходити.

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

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

де $E_{PC_{AK}}$ і $E_{PC_{ДОСЛ}}$ – електрорушійні сили акумулятора і досліджуваного елемента.

Тобто потенціал між точками під'єднання a і b компенсує E_{PC} досліджуваного елемента ($E_{PC_{ДОСЛ}}$), тобто дорівнює $E_{PC_{ДОСЛ}}$.

Але безпосередньо визначити $E_{PC_{ДОСЛ}}$ з наведеного рівняння (3.10) неможливо, оскільки невідоме значення $E_{PC_{AK}}$ воно до того ж може змінюватися. Для його визначення в боковий ланцюг замість досліджуваного елемента підключають еталон з відомим і практично постійним значенням E_{PC} . Цим еталоном найчастіше служить насичений нормальний елемент Вестона з відомим і практично постійним значенням E_{PC} (рис. 3.3).

Елемент Вестона являє собою Н-подібну скляну посудину (рис.3.3.) і складається з двох електродів. У дно кожного з колін посудини впаяно дротини (полюси елемента). В одне коліно заливають ртуть, в друге – рідку амальгаму кадмію (12,5%) за температури 70 °С. Рівні ртуті та амальгами ртуті становлять близько 0,5 см. На поверхні ртуті розміщують пасту, одержану шляхом розтирання ртуті з твердими солями Hg_2SO_4 та $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ в присутності дуже невеликої кількості насиченого розчину $CdSO_4$. Потім в обидва коліна вносять дрібні кристали $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ (приблизно до половини посудини) і заливають насиченим розчином $CdSO_4$. Зверху обидва коліна заливають парафіном або закривають парафіновими корками.

Таким чином, в елементі Вестона одним з електродів є 12,5%-ва амальгама кадмію, яка знаходиться в контакті з насиченим водним розчином

сульфату кадмію CdSO_4 . Другим електродом є ртуть і твердий сульфат ртуті (I) у розчині сульфату кадмію.

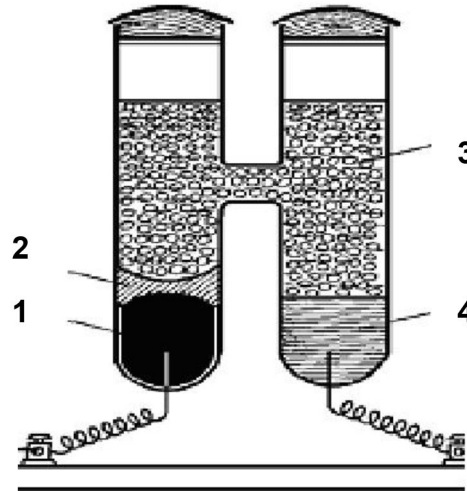
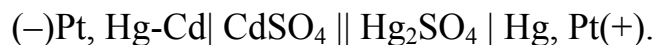
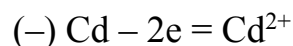
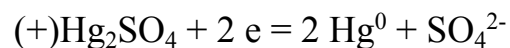


Рис. 3.3. Нормальний елемент Вестона: 1 – ртуть; 2 – паста Hg_2SO_4 і CdSO_4 ; 3 – насичений розчин і кристали CdSO_4 ; 4 – амальгама кадмію.

Схема елемента Вестона:



Рівняння реакцій, які перебігають на електродах:



Сумарне рівняння струмоутворюючої реакції в елементі записується так:



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

ЕРС нормального елемента при будь-якій температурі можна розрахувати за рівнянням:

$$E_{PC} = E_{PC293} - 0,0000406 \times (T - 293),$$

де T – абсолютна температура, К.

Значення ЕРС нормального елемента Вестона при різних температурах наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

ЕРС нормального елемента Вестона при різних температурах

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

Саме тому нормальний елемент Вестона з відомим і практично постійним значенням ЕРС використовують для визначення невідомого значення $ЕРС_{AK}$. Для цього нормальний елемент Вестона підключають в боковий ланцюг замість досліджуваного елемента. Потім рухомий контакт переміщують в інше положення, а саме до нової точки компенсації $b\phi$, при якій струм через гальванометр проходить не буде. При цьому ЕРС від джерела струму повністю компенсує ЕРС нормального елемента Вестона ($ЕРС_{H.E.}$). Тобто, при новому положенні контакту ($ab\phi$) падіння напруги акумулятора буде дорівнювати ЕРС нормального елемента Вестона.

Тому у відповідності з рівнянням (3.10) можна записати співвідношення

$$\frac{ЕРС_{H.E.}}{ab\phi} = \frac{ЕРС_{досл}}{ab}$$

або

$$\frac{ЕРС_{досл}}{ЕРС_{H.E.}} = \frac{ab}{ab\phi} \quad (3.11)$$

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

$$E_{досл} = E_{H.E.} \frac{ab}{ab\phi} \quad (3.12)$$

Реактиви і обладнання: Установа для визначення ЕРС компенсаційним методом (рис.3.1), комплект електродів, сольовий місток, розчини солей $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $NiSO_4$, $FeCl_3$, $FeCl_2$, $SnCl_2$, $SnCl_4$ різної концентрації, стаканчики на 50 мл.

Хід роботи для визначення електрорушійної сили гальванічних елементів компенсаційним методом:

1. Скласти схему установки для вимірювання ЕРС компенсаційним методом (рис. 3.1). У цьому разі джерела струму - акумулятор (АК) (5) та досліджуваний гальванічний елемент (4) (з $E_{РС\text{Досл}}$) повинні бути сполучені позитивними полюсами з початком реохорду (точка **a**). Рухомий контакт (**b**) на початку роботи має бути посередині.

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

Таблиця 3.2

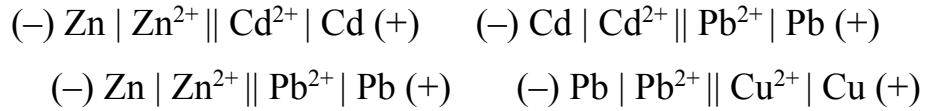
Результати вимірювання ЕРС

Схема гальванічного елемента	ab_x	E_x	$E_{\text{довідн.}}$	Абсолютна похибка	Відносна похибка, %

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

4. Із зроблених в пункті 3 електродів скласти різні гальванічні елементи такого виду:





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

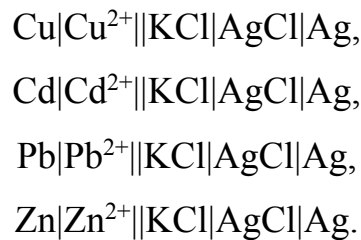


слід готувати так - у різні стаканчики налити розчини сульфату міді (II) і сульфату цинку з такого розрахунку, щоб $\frac{1}{2}$ поверхні металічних пластинок міді і цинку були в них занурені. З'єднати розчини солей сольовим містком.

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

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

5. Із використанням хлор-срібного електрода ($\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}_{\text{розчин}}$) та електродів, зроблених в пункті 3, скласти різні гальванічні елементи типу $\text{Me} | \text{Me}^{z+} || \text{KCl} | \text{AgCl} | \text{Ag}$, а саме,



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

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

8. Розрахувати величини потенціалів досліджених електродів, використовуючи величину стандартного хлор-срібного електрода (0,222 В).

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

$$\Pi = \left| \frac{EPC_{ДОСЛ} - EPC_{ТЕОР}}{EPC_{ТЕОР}} \right| \times 100\% \quad (3.13)$$

І записати отримані значення в таблицю 3.2 та в таблицю 3.3. Точність виміру $EPC_{ДОСЛ}$ можна збільшити, якщо реохорд з проволочки замінити двома послідовно включеними магазинами опорів з декадами опору від 0,01 Ом.

Таблиця 3.3

Результати визначення електродних потенціалів

Схема гальванічного елемента	ab_x	E	E(M/M ^z) експерим.	E(M/M ^z) табл.	Відносна похибка, %

Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. Що таке гальванічний елемент?
2. Дати визначення поняттю "Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента".
3. Від яких факторів залежить ЕРС гальванічного елемента?
4. Як можна визначити електрорушійну силу гальванічного елемента?
5. В чому суть компенсаційного методу визначення ЕРС?
6. Дати визначення поняттю «електродний потенціал».
7. Пояснити як можна експериментально визначити величину електродного потенціалу.
8. Що таке «стандартний» електродний потенціал?
9. Пояснити залежність величини електродного потенціалу від природи металу, температури та концентрації (активності) йонів металу в розчині.
10. Що називають окисно-відновним електродом? Навести приклади.
10. Що таке електроди першого і другого роду. Опишіть їх.
11. Рівняння Нернста для електродів першого і другого роду.
Проаналізувати рівняння Нернста.
12. Що собою являє хлор-срібний електрод?
13. Що таке анод і катод?
14. Що собою являє гальванічний елемент Даніеля-Якобі?
15. Які реакції відбуваються в гальванічному елементі Даніеля-Якобі?
16. Що собою являє нормальний елемент Вестона?
17. Чому і де виникає дифузійний потенціал?
18. Як можна усунути дифузійний потенціал?
19. Як можна знайти ЕРС елемента Даніеля-Якобі?
20. Опишіть будову водневого електрода. Рівняння Нернста для водневого електрода.

Лабораторна робота 4.

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

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

Теоретична частина.

Речовини, які проводять електричний струм внаслідок часткової або повної електролітичної дисоціації (розпаду молекул на іони) в розчинах і розтопах називаються **електролітами**. Кількісною характеристикою електролітичної дисоціації, яка відповідає певній частці продисоційованих молекул речовини з числа початково взятих, є **ступінь дисоціації**. За ступенем дисоціації всі речовини поділяють на дві групи – сильні та слабкі електроліти. **Сильні електроліти** – це електроліти, які в розчині дисоціюють на іони практично повністю, ступінь їх дисоціації в розчині дорівнює одиниці і не залежить від концентрації розчину. До сильних електролітів відноситься переважна більшість солей, лугів та деякі сильні кислоти, такі як HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄. **Слабкі електроліти** – це електроліти, які в розчинах дисоціюють на іони не повністю, а лише частково, для яких ступінь дисоціації менше одиниці і він зменшується із збільшенням концентрації. До слабких електролітів відносять воду та ряд кислот, зокрема, оцтову кислоту, HF та ін.

На величину ступеня дисоціації електролітів в значній мірі може впливати природа розчинника. Зокрема, одна й та ж сполука в одному розчиннику може бути сильним електролітом, а в іншому - слабким.

Під впливом електричного поля в провідниках відбувається спрямований рух носіїв заряду і перенесення електрики. Розрізняють провідники першого і другого роду. Провідниками *першого* роду є метали. В провідниках *першого* роду перенесення електрики здійснюється рухом електронів по провіднику в напрямку від від'ємного полюсу джерела струму до позитивного. Розчини і розплави електролітів відносяться до провідників *другого* роду, і в них перенесення електрики здійснюється зарядженими частинками – іонами. Тобто, іони, що утворені при дисоціації речовин у розчинах, спрямовано рухаються і переносять заряди під впливом електричного поля. Аніони в електричному полі рухаються до позитивно зарядженого електроду - аноду, а катіони - до від'ємно зарядженого катоду.

Тобто, електропровідність розчинів і розплавів електролітів обумовлена наявністю та рухомістю позитивно або негативно заряджених іонів.

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

$$\nu = \frac{1}{R} = \frac{1}{r} \times \frac{S}{l} = k \times \frac{S}{l}, \quad (4.1)$$

де ρ – питомий опір, S – площа перерізу провідника, l – довжина провідника, k – питома електропровідність.

Питомою електропровідністю (κ - каппа) розчину називається електропровідність шару розчину довжиною 1 м, що міститься між електродами площею 1m^2 . В системі СІ питома електропровідність вимірюється в $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ та $\text{Cm} \cdot \text{m}^{-1}$.

Молярною електропровідністю m називається електропровідність об'єму розчину, який містить 1 моль електроліту, що розміщений між паралельними електродами, які знаходяться на відстані 1 м один від одного і мають площу

1м². Молярна електропровідність дорівнює добутку питомої електропровідності на число кубічних сантиметрів розчину V , в якому міститься 1 моль електроліту:

$$m = kV = k \frac{1000}{C} \quad (4.2)$$

Концентрація речовини (c) пов'язана з об'ємом розчину V співвідношенням $V=1/c$. Ця величина називається *розбавленням* розчину і показує об'єм розчину (см³) даної концентрації, в якому міститься 1 моль розчиненої речовини. З врахуванням концентрації, рівняння для молярної електропровідності буде мати вигляд:

$$m = \frac{k}{C} \quad (4.3)$$

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

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

$$l = \frac{k}{C} = k \cdot V, \quad (4.4)$$

де $V = 1/c$ – розведення розчину, тобто об'єм, в якому міститься 1 моль-екв розчиненої речовини, а c – еквівалентна концентрація (нормальність) розчину, яку виражають в моль-екв/м³. В системі СІ еквівалентна електропровідність виражається в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль-екв}^{-1}$.

Формула (4.4) у разі, якщо питома електропровідність виражається у $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, а концентрація (нормальність) у моль-екв · л⁻¹, записується з коефіцієнтом 1000 в чисельнику, оскільки замість літрів використовуються см³:

$$l = \frac{1000 \cdot k}{C} \quad (4.5)$$

Еквівалентна електропровідність розчинів електролітів зростає із збільшенням розведення розчину та при нескінченному розведенні (тобто при нескінченно малій концентрації) досягає значення λ_{∞} , яке називається *еквівалентною електропровідністю розчину при нескінченному розведенні*.

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

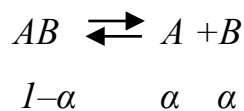
$$I_{\infty} = I_0 - A\sqrt{C}, \quad (4.5)$$

де λ_{∞} – еквівалентна електропровідність розчину при концентрації c та при нескінченному розведенні, A – константа (за даної температури) для даного електроліту та розчинника.

В розчинах слабких електролітів λ та λ_{∞} пов'язані зі ступенем дисоціації електроліту рівнянням Арреніуса:

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

Для бінарного електроліту в ході його дисоціації



виконується *закон розведення Освальда*, який записується наступним чином:

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

де K – константа дисоціації слабого електроліту.

Кольрауш показав, що кожний з іонів вносить свій незалежний внесок в еквівалентну електропровідність нескінченно розбавлених розчинів електролітів. λ_{∞} є сумою еквівалентних електропровідностей катіону λ_+ та λ_- (так званих рухливостей іонів). Кольрауш сформулював закон незалежності руху йонів:

Еквівалентна електропровідність при нескінченному розведенні дорівнює сумі електролітичних рухливостей катіону та аніону даного електроліту:

$$I_{\Sigma} = I_{+} + I_{-} \quad (4.8)$$

Рухливості деяких іонів наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

Електролітична рухливість (молярна електропровідність) йонів у водних розчинах (См×м²/кмоль)

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

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

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

Хід роботи для визначення питомої та еквівалентної електропровідності, константи та ступеня дисоціації оцтової кислоти:

Для визначення електропровідності треба виміряти електричний опір розчинів. Електричний опір розчину вимірюють в електролітичній комірці з платиновими електродами за допомогою мосту Кольрауша, який живиться

змінним струмом високої частоти. Використання останнього необхідно для усунення впливу електролізу і поляризації електродів.

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

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

$$R = \frac{b \times \mathcal{L}}{S} \quad (4.9)$$

Якщо в процесі вимірювань b , S , L залишаються сталими, то

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

де $k = \frac{b \times \mathcal{L}}{S}$ – стала посудини.

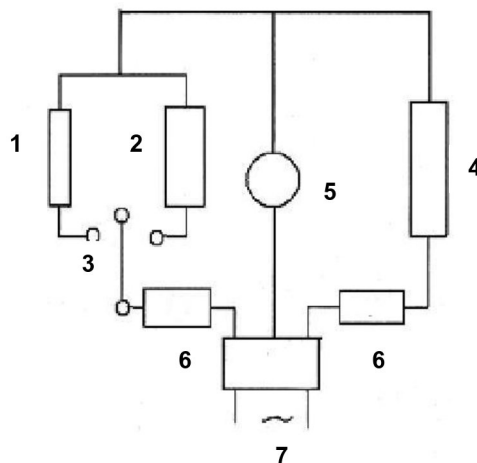


Рис.4.1. Схема мосту змінного струму для вимірювання опору розчинів електролітів: 1 – магазин ємностей; 2 – магазин опорів; 3 – перемикач; 4 – опір, який визначається; 5 – індикатор нуля (осцилограф); 6 – сталі та рівні опори плечей мосту; 7 – джерело живлення (генератор звукової частоти)

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

Вимірювання опору розчинів електролітів за допомогою реохордного мосту Р-5506.

Вимірювання проводять так :

1. Ступінчасті перемикачі 5 і 6 встановлюють на нуль, стрілка на реохорді 7 має бути на покажчику 0,3.
2. Підключають електролітичну посудину з розчином до клем LR і $\hat{}$.
3. Підключають міст до сітки змінного струму 220 В, 50 Гц.
4. Натискають кнопку 3 – «живлення ~ внутрішнє».
5. Натискають чорну кнопку без номера, яка включає в мережу діапазон опору W . У клітинках діапазону W нанесені значення множника K , на який треба множити значення опору, що вимірюється за допомогою ступінчастих перемикачів 5, 6, 7. Наприклад, якщо опір розчину буде в межах $10^2 \dots 10^3$ Ом, необхідно натиснути білу кнопку, яка знаходиться під множником 10^2 (рис.4.2).
6. Включають живлення мосту, натиснувши кнопку «мережа». При цьому засвічується індикаторна лампочка.
7. Включення живлення мосту без підключення посуду з розчином заборонено. В подальших вимірюваннях при заміні розчину в посудині необхідно кожного разу відмикати кнопку «мережа».
8. Повільно повернути рукоятку «Чутливість» за годинниковою стрілкою до положення, при якому стрілка мікроамперметра відхиляється вправо на 20 ... 30 мкА.
9. На перемикачі K включають значення $K = 10^3$, тобто на порядок вище за початкове вибране $K = 10^2$. Рух стрілки в напрямку до нуля свідчить про те, що початкове вибране значення множника $K = 10^2$ є дійсним. У протилежному випадку необхідно вибирати інше значення $K = 10^3$ або 10^4 .

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

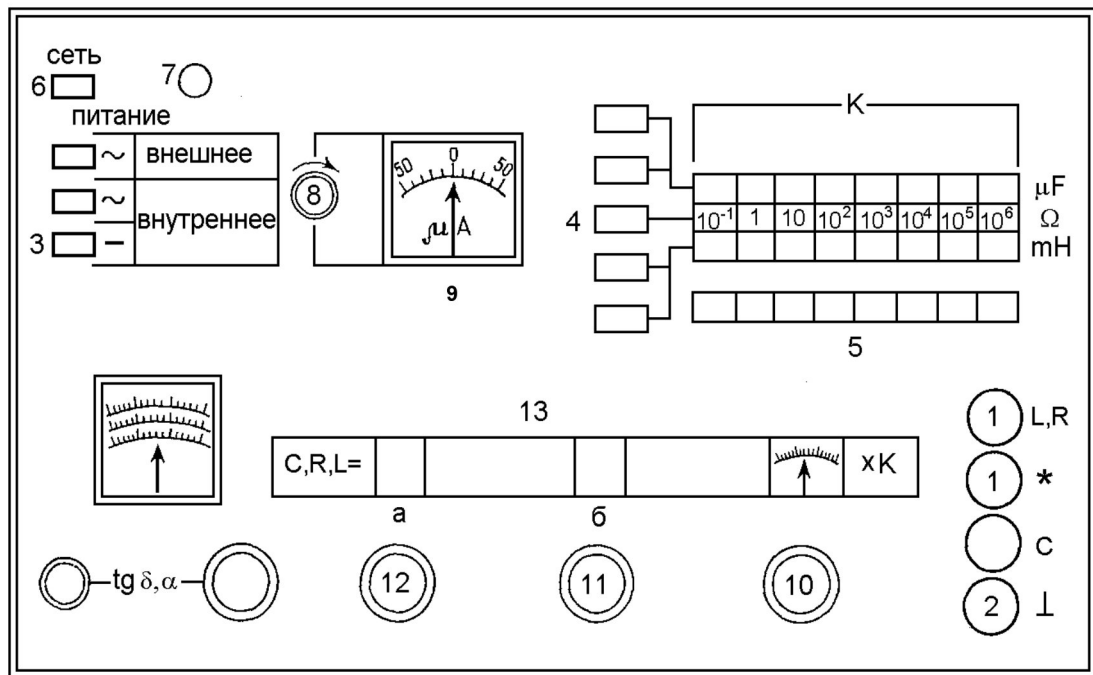


Рис. 4.2. Панель мосту змінного струму P-5506

11. Закінчивши виміри, спочатку потрібно натиснути кнопку «мережа», а потім демонтувати прилад.

При виконанні вимірювань в лабораторній роботі насамперед слід визначити сталу посудини.

1. Для визначення сталої посудини використовують розчин KCl, питома електропровідність якого визначена з великою точністю для різних концентрацій і температур (таблиця 4.2). Попередньо посудину для вимірювання електропровідності промивають дистильованою водою, а потім два-три рази стандартним розчином електроліту (0,02н KCl). Потім у посудину для електропровідності наливають 20 – 40 мл

стандартного розчину 0,02н КСІ. Рівень розчину КСІ у посудині повинен перевищувати на 3 – 5 мм верхній край електродів. Через 10 – 15 хв після заповнення посудини приступають до вимірювань опору. Посудину підключають до схеми і визначають величину опору. Сталу посудини k знаходять за формулою

$$k = k_{КСІ} \times R_{КСІ}$$

Таблиця 4.2.

Питома електропровідність розчинів КСІ при різних температурах

Температура, °С	Питома електропровідність κ , См \times м ²		
	0,1М	0,02М	0,01М
15	1,048	0,2243	0,1147
18	1,119	0,2397	0,1225
21	1,191	0,2553	0,1305
25	1,288	0,2765	0,1413

- Після закінчення вимірювань для визначення сталої посудини розчин КСІ виливають, а посудину старанно промивають.
- При цій же температурі вимірюють опір розчинів оцтової кислоти різних концентрацій. Виходячи з наведеного рівняння, розраховують питому електропровідність розчинів оцтової кислоти k за формулою:

$$k = \frac{k}{R}$$

- Одержані дані заносять до таблиці 4.3 і будують графік залежності опору R від концентрації розчину оцтової кислоти.
- Крім графіка залежності $R = f(c)$ будують графіки залежностей $k = f(c)$, $l = f(c)$, $a = f(c)$. Якщо вимірювання виконані з достатньою точністю, значення констант дисоціації, розрахованих при різних концентраціях розчину, різняться мало.

6. Необхідно обчислити середнє значення константи і порівняти його із відомим значенням, наведеним у довідниках (Див. табл. 4.4, що наведена нижче).

Таблиця 4.3.

Результати вимірювань та розрахунків при 25 °С.

$$C_{\text{Cl}} = 0,01\text{M}; R = 105 \text{ Ом}; k = 105 \times 0,1413 = 14,83$$

c , МОЛЬ/Л	$V = \frac{1}{C}$	R , Ом	$k = \frac{j}{R}$	$l = \frac{k}{c}, \frac{\text{См} \cdot \text{М}^2}{\text{кмоль}}$	$a = \frac{l}{l_+ + l_-}$	$k = a^2 c$
1,0	1,0	95,1	0,156	0,156	0,00399	$1,6 \times 10^{-5}$

Дані для розрахунку сталої посудини: $C_{\text{Cl}} = 0,01\text{M}; R = 105 \text{ Ом}; k = 105 \times 0,1413 = 14,83$

7. За наведеними вище формулами розраховують питому k і молярну електропровідність l , ступінь електролітичної дисоціації a і константу дисоціації K . Розраховані дані заносять в таблицю 4.3.

Таблиця 4.4

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

Електроліт	Рівняння дисоціації	K_d	pK
CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,75 \times 10^{-5}$	4,76
H_2CO_3	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,45 \times 10^{-7}$	6,35
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,69 \times 10^{-11}$	10,38
H_3PO_4	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,11 \times 10^{-3}$	2,15
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,34 \times 10^{-8}$	7,20
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$1,26 \times 10^{-12}$	11,90

NH_4OH	$\text{NH}_4\text{OH} \ll \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,77 \times 10^{-5}$	4,75
------------------------	--	-----------------------	------

Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. Які речовини називаються електролітами?
2. Що таке сильні і слабкі електроліти?
3. Який механізм переносу електричного струму провідника першого і другого роду?
4. Що таке питома і молярна (еквівалентна) електропровідність?
5. Як змінюється питома електропровідність при розбавленні розчинів сильних і слабких електролітів?
6. Як змінюється еквівалентна електропровідність при розбавленні розчинів слабких електролітів?
7. Чи будуть відрізнятися електропровідності розчинів KOH , KCl і HCl однакових концентрацій?
8. Що таке абсолютна швидкість і рухливість йонів?
9. Що таке гранична рухливість?
10. Як можна знайти еквівалентну електропровідність при нескінченному розведенні?
11. Сформулюйте закон Кольрауша. Які важливі характеристики розчину можна розрахувати, вимірявши його електропровідність?
12. Що таке числа переносу йонів?
13. Як зв'язані числа переносу даного йону з абсолютною швидкістю.
14. Як можна експериментально визначити числа переносу?
15. Чому при вимірюванні електропровідності розчинів електролітів не застосовують постійний струм?

Лабораторна робота 5.

Визначення константи швидкості гідролізу (інверсії) сахарози

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

Теоретична частина

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

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

$$\bar{r} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{DC}{Dt} \quad (5.1)$$

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

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

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

Якщо враховується зміна концентрації реагенту, то з часом його концентрація зменшується ($C_2 < C_1$). Тоді $\frac{DC}{Dt}$ та $\frac{dC}{dt} < 0$, і тому, щоб швидкість

мала позитивні значення, в правій частині рівнянь (5.1) і (5.2) ставиться знак «мінус».

Якщо швидкість реакції визначається за зміною концентрації одного з продуктів реакції ($C_2 > C_1$), то ця концентрація збільшується і $\frac{dC}{Dt}$ та $\frac{dC}{dt} > 0$.

Тому в правій частині рівнянь (8.1) і (8.2) ставиться знак „плюс”.

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

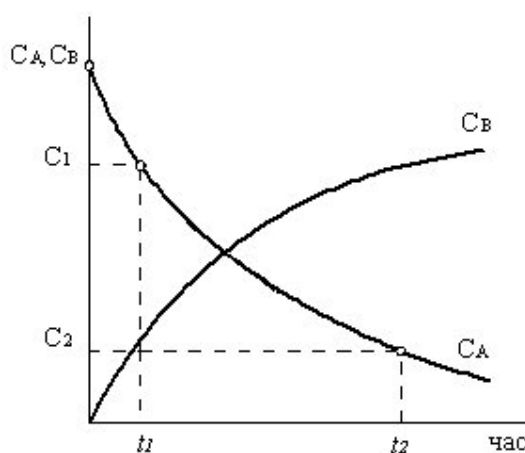


Рис. 5.1. Зміна в часі концентрації реагенту (C_A) і продукту (C_B) реакції.

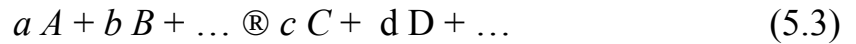
Розрізняють порядок реакції та молекулярність. **Молекулярність** – це число молекул, що приймає участь в одному елементарному акті хімічної реакції. Молекулярність може приймати значення лише 1, 2 та 3. Тобто, за числом молекул, що приймають участь в одному елементарному акті, хімічні реакції поділяються на мономолекулярні, бімолекулярні та тримолекулярні.

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

За теорією ймовірності, чим більше молекул знаходиться в одиниці об'єму, тим більше зіткнень між ними при даній температурі, і тим швидше

буде проходити реакція. Отже, швидкість реакції повинна бути пропорційна концентрації реагуючих речовин.

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



швидкість хімічної реакції при постійній температурі пропорційна добутку концентрацій реагентів у ступенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам:

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

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

У кінетичному рівнянні показники ступенів a та b дуже рідко співпадають зі стехіометричними коефіцієнтами рівняння хімічної реакції. Показники в реальному кінетичному рівнянні називають порядком реакції за кожною з реагуючих речовин, і знаходять експериментально.

Наприклад, в схематичній реакції (5.3), стехіометричний коефіцієнт a – це порядок реакції, що визначений за речовиною А. Порядок реакції може приймати будь-які значення - цілі, дробові числа, додатні і від'ємні.

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

Слід зазначити, що порядок реакції та молекулярність співпадають лише для *простих реакцій*, тобто для реакцій, що перебігають в одну стадію. Мономолекулярні елементарні реакції є реакціями першого порядку, бімолекулярні – другого порядку, тримолекулярні – третього порядку. В складних реакціях молекулярність і порядок реакції, як правило не співпадають.

Швидкість реакції першого порядку виражається рівнянням:

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

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

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

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

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

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

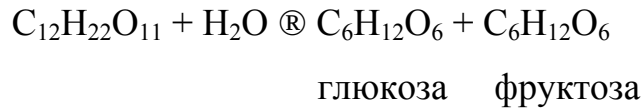
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x} \quad (5.8)$$

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

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

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

Реакція інверсії цукру є процесом гідролітичного розщеплення сахарози $C_{12}H_{22}O_{11}$ на глюкозу і фруктозу і супроводжується зміною напрямку кута обертання площини поляризації:



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

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

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

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

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

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

Оптичні властивості розчинів сахарози.

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

Слід зазначити, що електричні коливання природного світла відбуваються у всіх площинах, які проходять через промінь світла (рис.5.1). Коливання поляризованого світла відбуваються лише в одній з таких

площин. Площина, яка перпендикулярна до площини електричних коливань поляризованого променя і яка проходить через промінь, називається **площиною поляризації**.

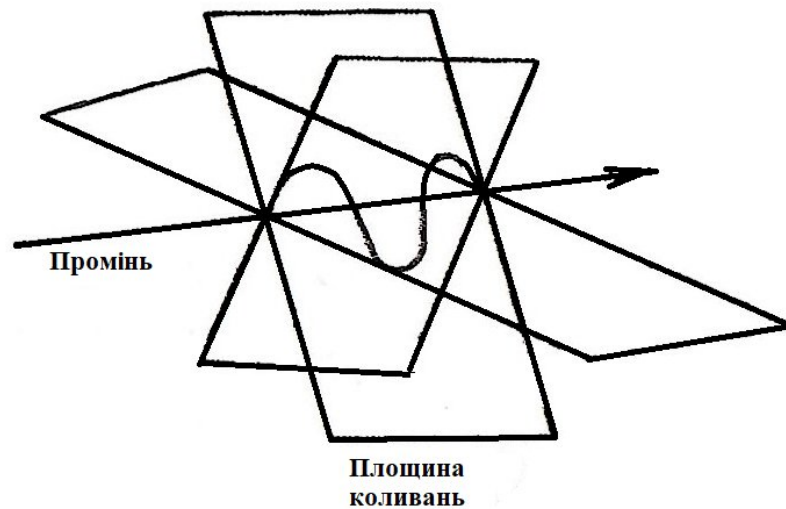


Рис.5.1 Розповсюдження електромагнітних коливань.

Оптично активні речовини – це речовин, що здатні змінювати положення площини поляризації поляризованого світла, що проходить через них (поляризоване світло – це світло, в якому коливання відбуваються в певній площині). Оптичні ізомери за своєю будовою відрізняються один від одного як несиметричний предмет відрізняється від свого дзеркального зображення. Такі ізомери мають однакові фізичні та хімічні властивості і відрізняються тільки різним за напрямком, але однаковим за величиною зміщення площини поляризації світла. Кут зміщення площини коливань поляризованого променя називається **кутом обертання площини поляризації**.

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

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

де $[a]$ – стала поляризації або питоме обернання, яке дорівнює куту обернання площини поляризації при проходженні променя певної довжини хвилі через розчин з товщиною шару 1 дм, що містить 1 г речовини в 1 мл при 20 °С. Знаки (+) і (–) відповідають правому і лівому обернанию, відповідно.

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

Сахароза повертає площину поляризації вправо $[\alpha] = +66,55^\circ$, глюкоза – також вправо $[\alpha] = +52,56^\circ$, а фруктоза – вліво $[\alpha] = -91,9^\circ$. Кути обернання оптично активних речовин – це алгебраїчна сума кутів обернання окремих речовин (властивість адитивності кутів обернання суміші). Під час реакції праве обернання поступово падає до нуля, а потім обернання стає від’ємним, оскільки кут обернання суміші є алгебраїчною сумою кутів обернання глюкози і фруктози $(+52,56^\circ + (-91,9) = -39,4^\circ)$. Абсолютна величина від’ємного кута зростає, наближаючись до кінцевого його значення a_∞ , що відповідає закінченню реакції гідролізу.

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

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

Концентрацію сахарози в початковий момент часу (C_0) і концентрацію продуктів реакції в певний момент часу t в ході реакції (x) можна записати враховуючи, що в початковий момент часу кут обернання площини поляризованого світла становить a_0 , кут обернання площини поляризованого

світла в певний момент часу проходження реакції - a_t , а в кінці реакції інверсії - a_μ . В силу адитивності кута обертання, отримаємо:

$$C_0 = \frac{a_0 - a_\mu}{[\alpha] \cdot l} \quad x = \frac{a_t - a_\mu}{[\alpha] \cdot l} \quad (5.14)$$

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

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{a_0 - a_\mu}{a_t - a_\mu} \quad (5.15)$$

Співставлення рівнянь (5.15) та (5.7) показує, що початковій концентрації тростинного цукру (C_0) пропорційна різниця кутів обертання площини поляризованого світла ($a_0 - a_\mu$), а концентрації цукру в певний момент часу t ($C=C_0 - x$) пропорційна різниця кутів обертання площини поляризованого світла ($a_t - a_\mu$).

Для вимірювання кута обертання площин поляризації світла користуються спеціальним оптичним приладом – поляриметром, зовнішній вигляд якого наведений на рис. 5.2.



Рис.5.2. Зовнішній вигляд лабораторного поляриметра-сахариметра СУ-4.

Схема напівтіньового поляриметра наведена на рис. 5.3. Напівтіньовий поляриметр містить дві основних частини: поляризатор 3, який поляризує світловий промінь (тобто, промінь після проходження через поляризатор стає поляризованим), і аналізатор 5, який дозволяє визначити кут обертання площини поляризації світла.

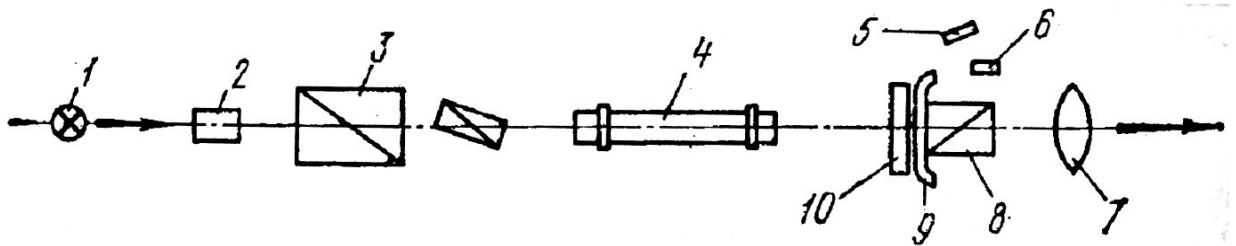


Рис. 5.3. Схема поляриметра: 1 – джерело світла; 2 – світлофільтр; 3 - поляризатор; 4 – поляриметрична трубка; 5 – дзеркало; 6 – лупа; 7 – окуляр; 8 – аналізатор; 9 – ноніус (показчик); 10 –лімб.

Поляризатор 3 в напівтіньовому поляризаторі складається з двох призм Ніколя, при цьому менша призма Ніколя прикриває половину поля зору. Площини поляризації призми поляризатора заходяться під певним кутом одна по відношенню до іншої і тому поле зору в окулярі 7, де міститься аналізатор, розділено на дві частини, що відрізняються по кольору і ступенем освітлення. В поляриметри поляризатор 3 є нерухомим, а призма Ніколя в аналізаторі 7 може обертатися навколо оптичної осі приладу. В поляризаторі користуються монохроматичним світлом, для чого застосовують фільтри 2. Якщо при повороті аналізатора призми Ніколя і аналізатора і поляризатора схрещуються, то світло, що проходить, гаситься і в полі зору окуляра спостерігається рівна слабка освітленість (рис.5.4, б). При відсутності поляриметричної трубки 4 в жолобі поляризатора, напівтіньове положення відповідає нулю на відліковій шкалі. При внесенні до приладу поляриметричної трубки 4 з оптично активною речовиною,

площина поляризації світла, що падає на призму поляризатора, повертається на певний кут, схрещена призма вже не буде гасити світло, що проходить, і рівна освітленість поля в окулярі порушується (рис.5.4, а; рис.5.4, в).

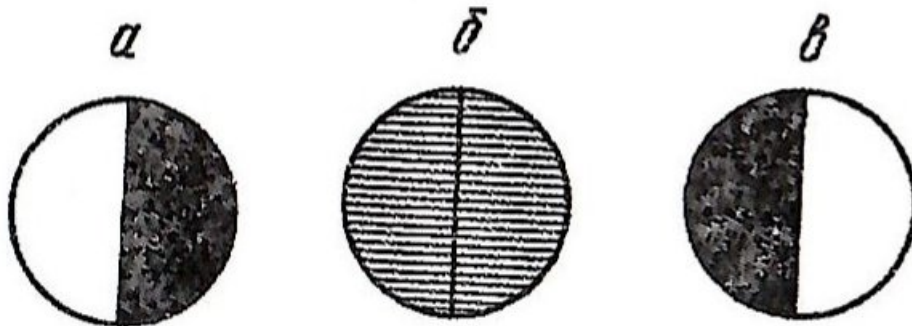


Рис. 5.4. Поле зору в окулярі напівтіньового поляриметра.

Обертаючи аналізатор, добиваються відновлення рівної освітленості. Кут повороту аналізатора при цьому відповідає куту обертання площини поляризації світла «**a**» розчину, і відмічається по лімбу (шкалі) **б** і ноніусу **7** (див. рис. 5.5).

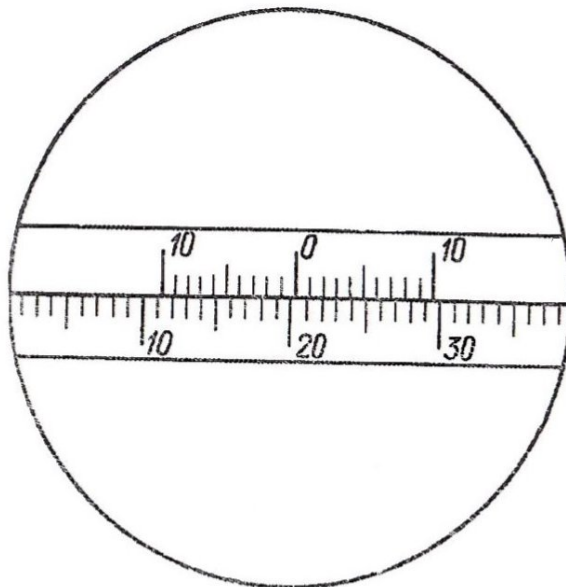


Рис. 5.5. Відлік кута обертання площини поляризації світла за шкалою напівтіньового поляриметра.

Десяті долі визначаються по правій шкалі ноніусу по поділці, яка співпадає з якою-небудь поділкою шкали лімба.

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

Хід виконання роботи по визначенню константи швидкості інверсії цукру:

1. Розраховують кількість цукру, яку необхідно взяти для приготування 20 %-го водного розчину цукру у мірній колбі на 25 мл. Для приготування розчину зважують необхідну кількість цукру на аналітичних терезах, переносять наважку в мірну колбу і додають дистилбовану воду. Якщо одержаний розчин є мутним, то його відфільтровують.

3. В чисту суху колбу на 50 мл відбирають по 25 мл розчинів 3н НСІ і 20 %-го водного розчину цукру, перемішують відмітивши момент змішування по годиннику з точністю до 1 хв.

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

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

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

6. Встановити окуляр на максимальну різкість, всовуючи або висовуючи його до появи чіткої границі між полями, одночасно регулюючи положення

лампи на відповідній відстані і висоті від поляризатора. Обертаючи аналізатор треба добитися рівного слабкого освітлення полів і відрахувати по шкалі показання кута обертання α розчину (він додатній).

7. Виміряти кут обертання α_t в різні моменти часу t проходження реакції. Вимірювання кута обертання проводять через 5 хв, наступне – через 10 хв і т.д. через кожні 5 хв і так до 40-60 хвилин від початку реакції. Після закінчення досліду трубку необхідно ретельно вимити і висушити. Всього необхідно зробити 10 - 15 вимірювань, записуючи показання шкали приладу у відповідний час по годиннику.

8. Одержані дані вимірювань занести в таблицю 5.1.

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

10. Кут обертання площини поляризованого світла α_0 , що відповідає початку реакції, практично виміряти не вдається, оскільки від початку реакції до першого виміру проходить певний час. Тому можна побудувавши графік в координатах $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$ (рис. 5.6), визначити значення $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ графічно. Екстраполюючи пряму лінію на вісь ординат до початкового моменту часу $t = 0$, визначають $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$, а потім α_0 .

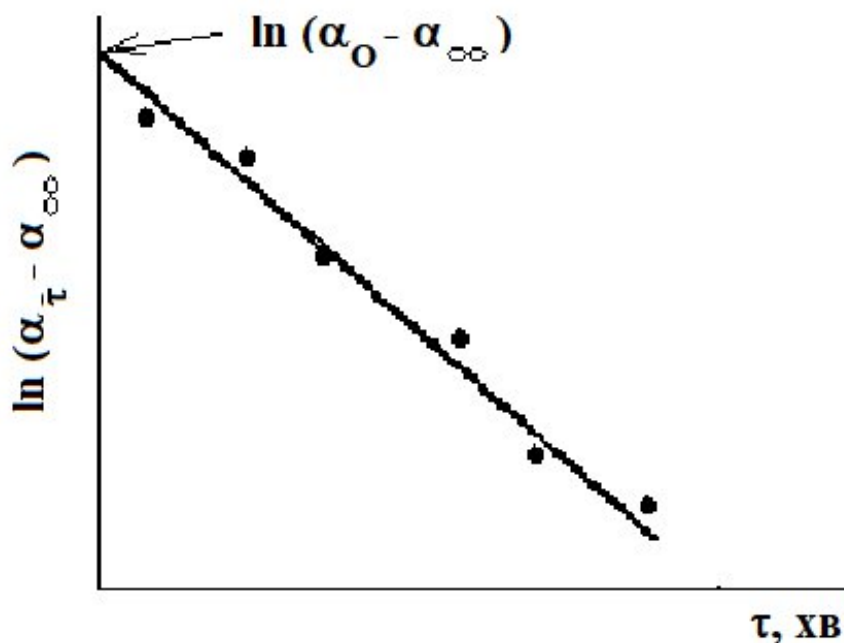


Рис. 5.6. Графік залежності $\ln(a_t - a_\infty) = f(t)$ для визначення $\ln(a_0 - a_\infty)$ тарозрахунку a_0 .

9. Використовуючи всі отримані дані, розрахувати константу швидкості інверсії цукру за формулою (5.15) для кожного моменту часу t та середнє арифметичне значення константи швидкості.

10. Визначити значення константи швидкості реакції інверсії сахарози за тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис на графіку залежності $\ln(a_t - a_\infty) = f(t)$. Константа швидкості реакції дорівнює тангенсу кута, взятим із знаком “-”.

11. Порівняти значення констант швидкості, що отримані аналітичним та графічним методом.

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

Таблиця 5.1.

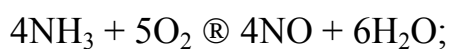
Результати дослідження кінетики інверсії цукру

(приклад заповнення таблиці і розрахунку константи швидкості).

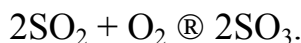
№ п/п	Час відліку по годинник у	Час початку реакції	a_t	$a_t - a_\infty$	$\frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty}$	$\ln \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty}$	k	$k_{\text{сер}}$
1	11 ГОД 30 хв	0	20,1 (a_0)	0				$3,9 \cdot 10^{-3}$
2	11 ГОД 35 хв	5	19,6	25,9	1,02	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	
3	11 ГОД 40 хв	10	19,1	25,4	1,04	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	
4	11 ГОД 50 хв	20	18,2	24,5	1,08	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	
5	12 ГОД 00 хв	30	17,3	23,6	1,12	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	
6	12 ГОД 10 хв	40	16,0	22,3	1,18	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	
7	12 ГОД 20 хв	50	15,3	21,5	1,23	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
	кінець реакції	∞	-12,8					

Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. Що називається швидкістю хімічної реакції? Що таке середня і істинна швидкість реакції?
2. Як можна графічно визначити швидкість хімічної реакції?
3. Зобразити кінетичні криві для реагенту і продукту.
4. Від яких факторів залежить швидкість хімічної реакції? Закон діючих мас
Напишіть математичний вираз закону діючих мас для швидкості реакцій



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



6. Який фізичний зміст має молекулярність?
7. Чи є фізичний зміст у порядку реакції?
8. Які значення можуть мати порядок реакції і молекулярність?
9. Чи можуть збігатися значення порядку та молекулярності для хімічної реакції? Відповідь обґрунтувати.
10. В чому причина неспівпадіння значень порядку реакції і її молекулярності у випадку гідролізу сахарози.
11. Чому некоректно порівнювати значення швидкостей реакції? Значення яких величин для цього використовують?
12. Що таке час напівперетворення?
13. Поясніть вплив температури на швидкість хімічних реакцій та проаналізуйте правило Вант-Гоффа і рівняння Арреніуса.
14. Як можна визначити енергію активації (E) та передекспоненційний множник k_0 ?
15. Як впливає температура на швидкість біологічних процесів?

Лабораторна робота 6.

Вивчення адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі

Мета роботи. Вивчити процес адсорбції оцтової кислоти (CH_3COOH) з водних розчинів на активованому вугіллі та обчислити питому поверхню адсорбенту.

Теоретична частина.

Тверді тіла з досить великою поверхнею, що знаходяться в контактi з газоподiбною або рiдкою фазами, здатнi поглинати газоподiбнi речовини з газової фази або тi речовини, що розчиненi в рiдинi. Таке поглинання не завжди має однаковий характер, зокрема, речовина, що поглинається, може дифундувати всередину твердого тiла, начебто розчиняючись в його об'ємi. Явище поглинання об'ємом однiєї речовини iнших речовин називається *сорбцiєю*. Крім цього, поглинання речовини може вiдбуватися виключно на поверхнi твердого тiла. Сорбцiя, яка вiдбувається тiльки на поверхнi тiла, на вiдмiну вiд поглинання в об'ємi, називається *адсорбцiєю*.

Адсорбцiя – це процес концентрування молекул речовини на поверхнi твердого тiла. *Адсорбцiєю* також називають збiльшення концентрацiї речовини на межi подiлу фаз. Та речовина, на поверхнi якої вiдбувається адсорбцiя, називається *адсорбентом*, а речовина, яка адсорбується – *адсорбатом*.

Адсорбцiя виникає на поверхнi роздiлу таких фаз: тверде тiло – газ, тверде тiло – розчин, розчин – газ.

Серед процесiв адсорбцiї можна розрiзнити два основних типи: фiзичну адсорбцiю i хiмiчну адсорбцiю (хемосорбцiю). Фiзична адсорбцiя перебiгає самочинно i виникає за рахунок сил мiжмолекулярної Ван-дер-Ваальсової взаємодiї. Це динамiчний процес - разом з адсорбцiєю йде зворотний процес – десорбцiя. Адсорбцiя – це рiвноважний процес i для кожної температури

існує свій стан рівноваги. Із збільшенням концентрації адсорбату фізична адсорбція збільшується, а із збільшенням температури – зменшується.

Фізична адсорбція подібна до процесу конденсації пари при утворенні рідини або процесу зрідження газу.

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

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

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

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

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

З врахуванням величини адсорбції, тобто відношення кількості молів речовини, що адсорбувалась, до маси адсорбенту, на якому відбувається процес адсорбції, рівняння Фрейндліха можна записати так:

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

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

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

Для цього на основі експериментальних даних будують залежність $\ln a = f(\ln c)$, яка має бути прямою. За тангенсом кута нахилу прямої до осі

абсцис знаходять константу $1/n$, яка залежить від температури і природи адсорбату, а її значення знаходяться в межах від 0,1 до 1. За відрізком, який відтинає отримана пряма на осі ординат, можна знайти $\ln k$, а звідти і константу k , яка залежить від природи адсорбату і адсорбенту. Як видно з рівняння Фрейндліха, константа k за фізичним змістом є величиною адсорбції за одиничної рівноважної концентрації. Тому рівняння Фрейндліха зручно використовувати для порівняння різних ізотерм адсорбції, але розраховувати питому поверхню адсорбента за отриманими експериментальними даними і знайденими константами рівняння Фрейндліха не можна.

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

В основі цієї теорії лежать такі припущення:

1. Адсорбція молекул адсорбату проходить на активних центрах, які завжди існують на поверхні адсорбенту. Такими центрами можуть бути дефекти і нерівності, виступи на будь-якій поверхні. Молекули адсорбату зв'язані з адсорбентом фізичними силами і не можуть рухатися його поверхнею.
2. Активні центри характеризуються великою ненасиченістю силового поля, завдяки чому молекули рідини або газу, що потрапляють на цю поверхню, затримуються нею.
3. Кожний активний центр може взаємодіяти лише з однією молекулою адсорбату. В результаті цього на поверхні останнього може утворитися лише один (мономолекулярний) шар.
4. Адсорбовані молекули утримуються активними центрами лише протягом певного проміжку часу, після чого вони десорбуються. Таким чином, адсорбція - процес динамічний. В умовах рівноваги швидкість адсорбції дорівнює швидкості десорбції.
5. Сили взаємодії між адсорбованими молекулами не враховуються.

Теорія Ленгмюра значною мірою ідеалізує і спрощує дійсну картину адсорбції. Насправді поверхня більшості адсорбентів неоднорідна, між адсорбованими частинками проходить взаємодія, і адсорбція часто не обмежується утворенням мономолекулярного шару.

Але разом із тим рівняння Ленгмюра досить добре описує переважну більшість експериментальних ізотерм мономолекулярної адсорбції

Залежність величини адсорбції від концентрації адсорбату у розчині при відповідній температурі (ізотерма мономолекулярної адсорбції) наведена на рис.6.1.

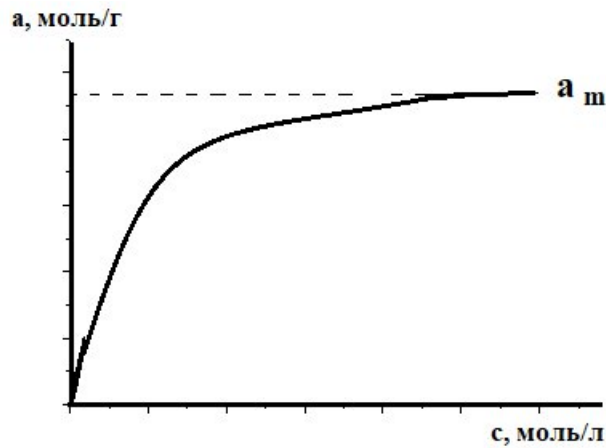


Рис. 6.1. Ізотерма мономолекулярної адсорбції Ленгмюра.

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

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

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

Рівняння (6.4) можна привести до лінійної форми

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

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

Величину адсорбції на межі поділу тверде тіло – розчин (активоване вугілля – розчин оцтової кислоти) визначають за зміною концентрації оцтової кислоти в розчині до та після проведення процесу адсорбції. Вихідні та рівноважні концентрації CH_3COOH у розчинах визначали титруванням оцтової кислоти лугом у присутності фенолфталеїну.

Реактиви та обладнання: 0,5 М розчин оцтової кислоти, попередньо прожарене при 250-300 °С активоване вугілля, 0,1н NaOH, розчин фенолфталеїну, 20 конічних колб, 5 лійок з паперовим фільтром, бюретки.

Хід роботи для визначення адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі:

1. Використовуючи розчин оцтової кислоти з концентрацією 0,5 моль/л методом послідовного розведення у 2, 4, 8, 16 разів готують по 100 мл розчинів CH_3COOH різних концентрацій (0,25 моль/л, 0,125 моль/л, 0,0625 моль/л та 0,03125 моль/л). Активоване вугілля попередньо прожарюють при 250-300 °С протягом 2-3 годин для того, щоб десорбувалися всі речовини з його поверхні. Зважують по 1 г активованого вугілля. У п'ять колбочок наливають по 50 мл приготованих розчинів оцтової кислоти різної концентрації (0,5, 0,25, 0,125, 0,0625, 0,03125 моль/л), додають у кожен з них по 1 г активованого вугілля та закривають. Потім вміст у колбах перемішують протягом 50 - 60 хв за допомогою спеціального апарату для безперервного струшування з метою встановлення адсорбційної рівноваги.

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

3. Оскільки відомо, що

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

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

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

де c_{NaOH} і V_{NaOH} - відповідно концентрація і об'єм розчину NaOH, який пішов на титрування розчину оцтової кислоти, $V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ - об'єм розчину оцтової кислоти, взятий для титрування.

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

5. Після закінчення процесу адсорбції і встановлення адсорбційної рівноваги відфільтровують розчини оцтової кислоти від вугілля. При цьому перші порції фільтрату (5 ... 10 мл) потрібно відкинути, оскільки

волокна фільтрувального паперу також адсорбують молекули оцтової кислоти.

6. В отриманому фільтраті концентрацію CH_3COOH визначають титруванням розчинів оцтової кислоти розчином NaOH відомої концентрації в присутності фенолфталеїну. Титрування повторюють 3 рази і визначають рівноважну концентрацію оцтової кислоти c «після адсорбції» за формулою (6.6), використовуючи середнє арифметичне значення об'єму, що пішов на титрування, аналогічно до пунктів 3 і 4.
7. Результати титрування (c_0 та c) заносять до таблиці 6.1.
8. Кількість молів оцтової кислоти (a), що адсорбувалася на 1 г вугілля, визначають за різницею концентрацій кислоти до і після адсорбції у відповідності з формулою:

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

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

9. За розрахованими значеннями величин адсорбції та рівноважних концентрацій оцтової кислоти будують експериментальну ізотерму адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі в координатах $a=f(c)$.
10. Треба розрахувати $\lg a$ та $\lg c$ і записати їх у таблицю 6.1.
11. За одержаними даними ($\lg a$ та $\lg c$) побудувати ізотерму адсорбції Фрейндліха в лінеаризованій формі, відклавши по осі абсцис логарифм рівноважної концентрації оцтової кислоти після адсорбції ($\lg c$), а по осі ординат – відповідні їм значення $\lg a$ (аналогічно до рис. 6.2). За отриманою прямолінійною залежністю графічно визначають константи K і $1/n$ в рівнянні Фрейндліха.

Таблиця 6.1.

Адсорбція оцтової кислоти на активованому вугіллі

Наважка вугілля, г	Додано до вугілля CH ₃ COOH	Концентрація оцтової кислоти						$a = (C_0 - C)V/1000$ моль/г	$lg a$	$lg c$
		До адсорбції			Після адсорбції					
		Взято на титрування	Пішло на титрування	Концентрація CH ₃ COOH	Взято на титрування	Пішло на титрування	Концентрація CH ₃ COOH			
1,0	50 мл 0,5 М	10,0	V_1 V_2 V_3 $V_{сер}$		10,0	V_1 V_2 V_3 $V_{сер}$				
1,0	50 мл 0,25М	10,0	V_1 V_2 V_3 $V_{сер}$		10,0	V_1 V_2 V_3 $V_{сер}$				
1,0	50 мл 0,125М	10,0	V_1 V_2 V_3 $V_{сер}$		10,0	V_1 V_2 V_3 $V_{сер}$				
1,0	50 мл 0,0625М	10,0	V_1 V_2 V_3		10,0	V_1 V_2 V_3				

			$V_{\text{сер}}$			$V_{\text{сер}}$				
1,0	50 мл 0,03125M	10,0	V_1 V_2 V_3 $V_{\text{сер}}$		10,0	V_1 V_2 V_3 $V_{\text{сер}}$				

12. Кількість молів оцтової кислоти (a), що адсорбувалася на 1 г вугілля, визначають за різницею концентрацій кислоти до і після адсорбції у відповідності з формулою:

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

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

13. За розрахованими значеннями величин адсорбції та рівноважних концентрацій оцтової кислоти будують експериментальну ізотерму адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі в координатах $a=f(c)$.
14. Треба розрахувати $\ln a$ та $\ln c$ і записати їх у таблицю 6.1.
15. За одержаними даними ($\ln a$ та $\ln c$) побудувати ізотерму адсорбції Фрейндліха в лінеаризованій формі, відклавши по осі абсцис логарифм рівноважної концентрації оцтової кислоти після адсорбції ($\ln c$), а по осі ординат – відповідні їм значення $\ln a$ (аналогічно до рис. 6.2). За отриманою прямолінійною залежністю графічно визначають константи K і $1/n$ в рівнянні Фрейндліха.
16. Оскільки рівноважні концентрації c оцтової кислоти були менші від одиниці, то всі значення рівноважних концентрацій c будуть від'ємні. Тому при побудові графіка $\ln a=f(\ln c)$ всі значення $\ln c$

знаходитимуться ліворуч від початку координат. Відклавши проти них значення $\ln a$ і провівши пряму лінію через одержані точки, продовжимо її до перетину з ординатою. Значення, що вона відтинає на ординаті, дорівнює $\ln k$, оскільки за рівняння (6.3), а $\ln c = 0$, тому увесь вираз $1/n \times \ln c = 0$. За знайденим значенням $\ln k$ знаходять величину K . Константа $1/n$ дорівнює тангенсу кута нахилу α прямої до осі абсцис. Її можна також знайти за відношенням абсолютних величин відрізків CD і AD :

$$\operatorname{tga} = \frac{CD}{AD} = \frac{1}{n}$$

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

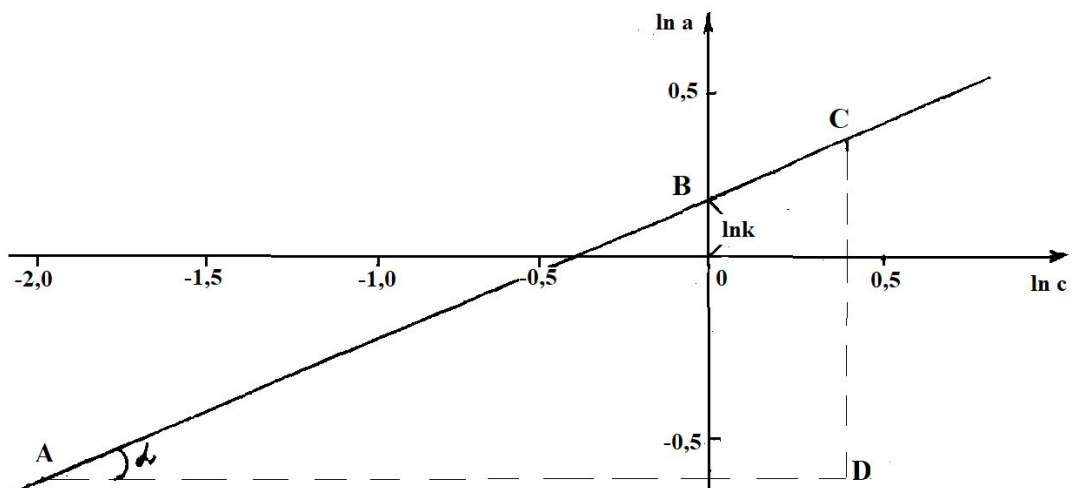


Рис. 6.2. Ізотерма адсорбції оцтової кислоти на вугіллі в логарифмічних координатах рівняння Фрейндліха

17. Для описання рівнянням Ленгмюра отриманих експериментальних даних по адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям та для визначення питомої поверхні активованого вугілля необхідно розрахувати значення співвідношень c/a . Занести розраховані значення в таблицю 6.2.

18. Побудувати графік в координатах лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра (6.5), а саме, $c/a = f(c)$.
19. За графіком $c/a = f(c)$ знаходять тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис, який дорівнює $1/a_m$ у відповідності з рівнянням (6.5) і, використовуючи значення тангенсу кута, розраховують ємність моношару (a_m), що дорівнює $a_m = 1/\text{tg } \alpha$ (див. рис. 6.3). За відрізком, що відтинається прямою на осі ординат, та знайденою величиною ємності моно шару, розрахувати константу адсорбційної рівноваги K . Занести розраховані величини a_m та K в таблицю 6.2.
20. Питому поверхню твердого тіла розраховують за рівнянням

$$S_{\text{пит}} = a_m \times N_A \times v,$$

де a_m - ємність моношару, що визначена графічно (моль/г), і відповідає кількості молів адсорбату, що вкриває 1 г адсорбенту суцільним мономолекулярним шаром; N_A - число Авогадро ($6,02 \times 10^{23}$ моль⁻¹); v - посадкова площадка однієї молекули адсорбату в суцільному мономолекулярному шарі. Можна врахувати, що площа, яку займає одна молекула для більшості карбонових кислот дорівнює $v = 25 \times 10^{-20}$ м². Слід зазначити, що якщо величина ємності моно шару визначається в ммоль/г, то необхідно використовувати число Авогадро в ммоль ($6,02 \times 10^{26}$ ммоль⁻¹).

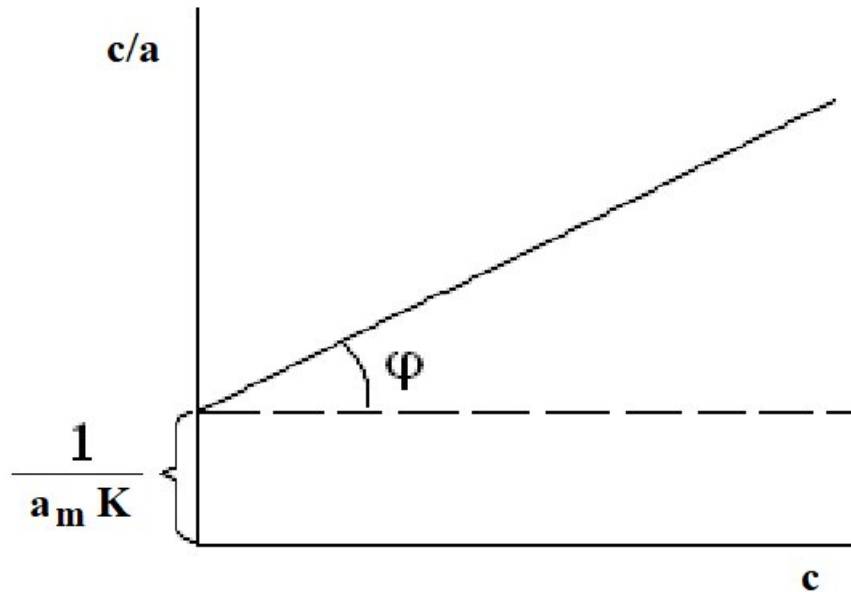


Рис.6.3. Ізотерма мономолекулярної адсорбції в координатах лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра.

21. Посадкова площадка молекули адсорбату розраховується із значення мольного об'єму

$$v = V_m^{2/3} = \frac{a_m}{r} \frac{M}{N_A} \frac{\rho^{2/3}}{\rho},$$

де M – молекулярна маса оцтової кислоти (60 г/моль); ρ – густина оцтової кислоти (1,0491 г/см³). З врахуванням всіх величин, питому поверхню адсорбенту можна розрахувати за формулою:

$$S_{num} = \frac{a_m \times N_A^{1/3} \times M^{2/3}}{r^{2/3}}$$

або після підстановки числових значень

$$S_{num} = 1,25 \times 10^5 \times a_m, \text{ м}^2 / \text{г}$$

22. Використовуючи визначене експериментально значення a_m (моль/г), обраховують питому поверхню вугілля S_{num} за величиною адсорбції на ньому оцтової кислоти із розчину.

Таблиця 4.2.

Адсорбція оцтової кислоти з водного розчину на активованому вугіллі

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

23. Співставити отримані дані по лінеаризованим графічним залежностям ізотерми адсорбції і зробити висновок по використанню рівнянь Ленгмюра та Фрейліха для описання ізотерми адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям на основі обробки відповідних графічних залежностей за допомогою методу найменших квадратів.

Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. Що таке адсорбція?
2. Що таке сорбція і абсорбція?
3. Чим відрізняються процеси адсорбції та абсорбції?
4. За якими критеріями можна розрізнити фізичну адсорбцію і хемосорбцію?
5. Що таке адсорбент і адсорбат?
6. Якими рівняннями описується процес адсорбції газів і пари на твердих адсорбентах при постійній температурі?
7. Викладіть основні положення теорії фізичної адсорбції, що розроблена Ленгмюром.
8. Запишіть рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра.

9. Покажіть як можна визначити сталі рівняння Ленгмюра.
10. Що таке ємність моношару? Дати визначення і показати графічно на ізотермі адсорбції Ленгмюра.
11. Що таке ступінь заповнення поверхні?
12. Як можна знайти питому поверхню адсорбента, якщо відома ємність його моношару?
13. Запишіть лінеаризовану форму рівняння Ленгмюра.
14. Як можна знайти сталі рівняння Ленгмюра графічним методом?
15. В яких координатах треба побудувати графік, щоб знайти сталі рівняння Фрейндліха?
16. Сформулюйте основні положення теорії Ленгмюра.

Лабораторна робота 7.

Одержання та очищення колоїдних систем

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

Теоретична частина.

Колоїдні системи відіграють важливу роль у хімії, матеріалознавстві, біології, ґрунтознавстві, медицині й техніці. Багато лікарських речовин у медицині й ветеринарії застосовують як колоїдні розчини. Цитоплазма клітин рослинних і тваринних організмів – це складний колоїд. Ґрунти і всі

процеси, що відбуваються в них, геологічні породи і процеси їх формування значною мірою колоїдного походження.

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

Дисперсні системи розрізняються за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища. Наприклад, якщо тверде тіло подрібнене в рідині, то умовно таку систему позначають Т–Р; якщо рідина подрібнена у газі, то систему позначають Р–Г. Можливі такі комбінації гетерогенних дисперсних систем: Т–Р — суспензії, колоїдні розчини; Р–Р — емульсії; Г–Р — піни; Т–Т — затверділі суспензії, або колоїдні розчини; Р–Т — включення рідин у твердих тілах; Г–Т — затверділі піни; Т–Г — дим, пил; Р–Г — туман. Крім того, дисперсні системи класифікують за розміром частинок дисперсної фази (табл. 7.1).

Таблиця 7.1

Класифікація дисперсних систем

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

Грубодисперсні системи мають дисперсну фазу, розмір частинок якої більший за 10^{-7} м. До цих систем належать суспензії й емульсії. Вони кінетично нестійкі. В цих системах частинки, маючи відносно великі розміри, не залишаються довго в завислому стані в рідкому середовищі, а осідають або піднімаються на поверхню. Зменшення розміру частинок до

розміру молекул та йонів ($<10^{-9}$ м) супроводжується різкою зміною властивостей системи. В таких системах частинки дисперсної фази знаходяться в однаковому стані з частинками дисперсійного середовища. Ці системи називаються *істинними*, або *йонно-молекулярними*. В істинних розчинах між їх компонентами немає поверхні поділу. Такі системи належать до гомогенних (однофазних).

Системи, в яких розмір частинок дисперсної фази лежить у межах від 10^{-7} до 10^{-9} м (0,1...0,001 мкм), називають *колоїдними*. Рідкі колоїдні системи називають також *золями*. В цих системах дисперсні частинки знаходяться в безперервному хаотичному русі. Через малу величину колоїдних частинок гетерогенність колоїдної системи можна виявити лише за допомогою ультрамікроскопа або електронного мікроскопа. Завдяки гетерогенності колоїдний розчин розсіює світло. Якщо спостерігати колоїдні речовини в пройдену світлі, то вони здаються зовсім прозорими. Але при освітленні збоку утворюється яскравий світлий конус, який називається конусом Тиндаля, а явище – ефектом Тиндаля.

Таким чином різні властивості грубодисперсних, колоїдних систем і істинних розчинів зумовлені ступенем дисперсності їх частинок.

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

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

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

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

1. Частинки дисперсної фази мають бути малорозчинні в середовищі.

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

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

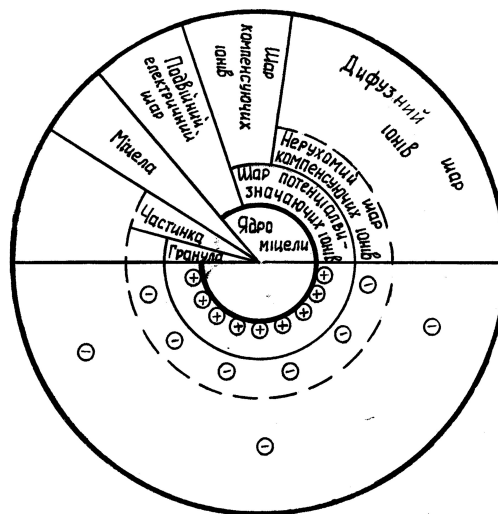


Рис.7.1. Схема будови колоїдної міцели.

Фізико-хімічний метод подрібнення осаду називають *пептизацією*. Розрізняють *адсорбційну* і *дисольюційну* пептизацію. В першому випадку в систему, яка містить маточний розчин і осад, додають електроліт-пептизатор. Останній повинен мати йон, однойменний з одним із йонів осаду. Однойменні йони добре адсорбуються, оскільки вони добудовують кристалічну решітку твердого тіла, утворюючи шар потенціалвизначаючих йонів. Надалі утворюється подвійний електричний шар, грубодисперсні частки, що знаходяться в осаді подрібнюються і над осадом виникає шар прозорого колоїдного розчину.

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

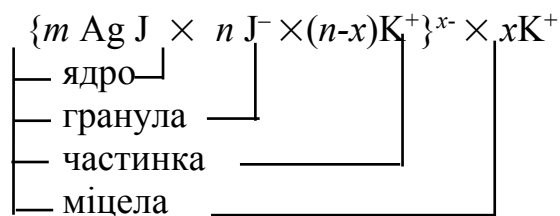
Пептизація може виникати при промиванні осаду водою. Вона спостерігається в тому випадку, коли на поверхні частинок осаду є подвійний електричний шар, але він дуже стиснутий через велику концентрацію електроліту. При промиванні такого осаду водою концентрація електроліту зменшується, а розмір подвійного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

Є фізичні й хімічні методи конденсації молекул, атомів або йонів у гомогенному середовищі. Прикладом фізичної конденсації є утворення туману з пари води. В основі методу хімічної конденсації лежить процес виділення твердої фази з розчинів. На відміну від фізичних методів у цьому разі утворюється дисперсна фаза в результаті хімічної реакції між двома істинними розчинами. Будь-яка реакція (подвійного обміну, окисно-відновна, гідролізу) яка відбувається з утворенням твердої фази, може бути використана для одержання колоїдного розчину.

Розглянемо процес утворення і будови міцели на прикладі золю йодиду срібла. При зливанні еквімолекулярних кількостей розчинів AgNO_3 і KI

перебігає реакція $\text{AgNO}_3 + \text{KJ} \ll \text{AgJ} + \text{KNO}_3$, весь AgJ випадає в осад. Якщо в розчин AgNO_3 доливати розчин KJ по краплях при енергійному струшуванні, мікрокристали AgJ , які утворюються, відразу адсорбують йони срібла Ag^+ , утворюючи шар потенціалвизначаючих іонів, а йони NO_3^- створюють шар протийонів. При зворотному порядку зливання розчинів у потенціаловизначаючому шарі будуть йони J^- , а в шарі протийонів – йони K^+ (рис. 7.2). У першому випадку одержуємо позитивно заряджені, у другому – негативно заряджені частинки.

Схематично склад міцели при надлишку KJ можна зобразити формулою:



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

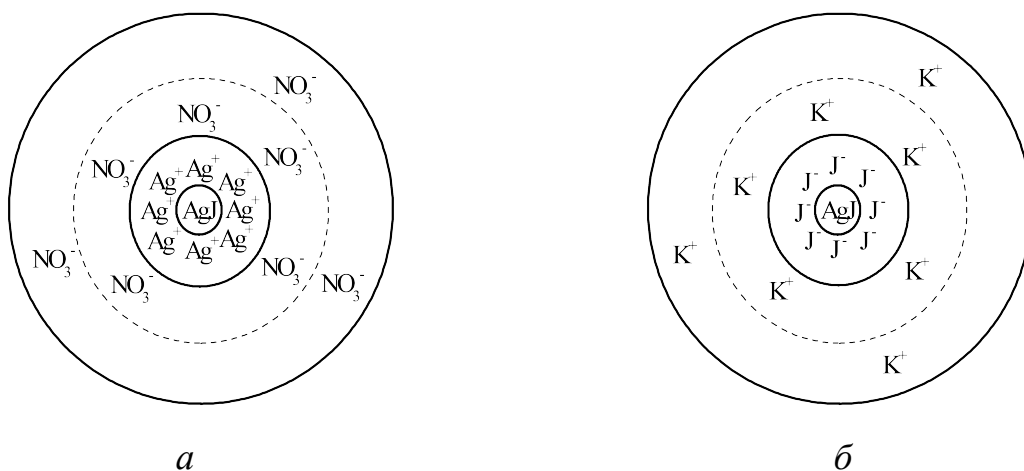


Рис.7.2. Схема будови міцели йодиду срібла, одержаного при надлишку: AgNO_3 (а) і KJ (б)

Діаліз означає розподіл, оскільки при ньому можна виділити із золю частинки, що менші від міцел (тобто, молекули та йони). Ґрунтується метод діалізу на явищі дифузії.

Діаліз проводять у діалізаторах (рис. 7.3). Діалізатор складається із зовнішньої посудини, куди наливають дистильовану воду. У це середовище підвішують посудину, яка має вигляд циліндра. На нижній отвір посудини щільно прикріплюють відповідну мембрану, яка має пропускати частинки, менші від колоїдних (тобто, молекули та йони розчинених речовин).

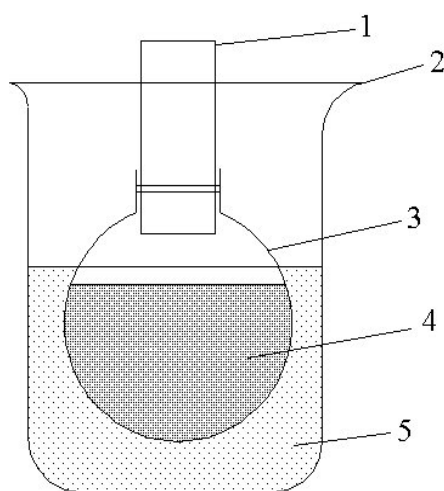


Рис. 7.3. Діалізатор: 1 – трубка; 2 – стакан; 3 – напівпроникна мембрана; 4 – золь, 5 – дистильована вода.

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

Для очищення золю циліндричну посудину з мембраною 3 (рис.7.3) підвішують на штативі, наливають в неї золь та опускають її у дистильовану воду зовнішньої посудини. Час від часу змінюючи дистильовану воду в посудині, проводять діаліз доти, поки вже не можна буде виявити молекул чи йонів, від яких очищають золь. Наприклад, якщо золь очищають від йонів

хлору, то роблять якісну пробу на кількох мілілітрах рідини, взятих піпеткою і перенесених у пробірку з розчином азотнокислого срібла.

7.1. Одержання золю діоксиду марганцю.

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

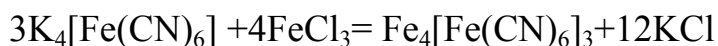


Визначають знак заряду часточок отриманого діоксиду марганцю. Записують формулу міцели одержаного золю.

7.2. Одержання золю берлінської лазурі.

Хід роботи. Золь берлінської лазурі одержують *методом хімічної конденсації*, використовуючи реакцію обміну.

7.2.1. У конічну колбу з 100 мл дистильованої води приливають 0,5 мл 20%-го розчину гексаціаноферрату (II) калію $K_4[Fe(CN)_6]$. Потім при перемішуванні у колбу додають 1 краплю насиченого розчину хлориду заліза $FeCl_3$. Одержують прозорий золь берлінської лазурі внаслідок реакції

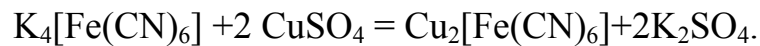


7.2.2. Золь берлінської лазурі можна також одержати *пептизацією* осаду. Для цього беруть 1,5 мл 20%-го розчину гексаціаноферрату (II) калію $K_4[Fe(CN)_6]$ і розводять його дистильованою водою до 100 мл. Потім до цього розчину додають 0,5 мл насиченого розчину хлориду заліза (III) $FeCl_3$. Випадає осад, який переносять на фільтр. Утворений осад промивають водою та заливають на фільтрі 0,05 М розчином щавлевої кислоти. Осад швидко пептизується щавлевою кислотою, через фільтр проходить золь

берлінської лазурі. Визначають знак заряду його часточок. Записують формулу міцели одержаного золю.

7.3. Одержання золю гексаціаноферрату (II) міді.

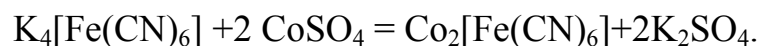
Хід роботи. У конічну колбу з 100 мл дистильованої води приливають 0,5 мл 20%-го розчину гексаціаноферрату (II) калію $K_4[Fe(CN)_6]$. При постійному перемішуванні у колбу додають 3 - 4 краплі розчину сульфату міді $CuSO_4$. Після проходження реакції одержують золь гексаціаноферрату (II) міді червоно-бурого кольору



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

7.4. Одержання золю гексаціаноферрату (II) кобальту.

Хід роботи. У конічну колбу з 100 мл дистильованої води приливають 2 мл 20%-го розчину гексаціаноферрату (II) калію $K_4[Fe(CN)_6]$. Потім повільно при перемішуванні у колбу додають 6 - 7 мл 0,1% розчину сульфату кобальта $CoSO_4$. Внаслідок реакції одержують золь зеленого кольору



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

7.5. Одержання золів каніфолі та сірки у воді.

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

7.5.1. У конічну колбу наливають 50 мл чистої дистильованої води. Потім до 50 мл води при безперервному перемішуванні по краплинам додають 5 мл 25%-го розчину каніфолі в етиловому спирті. В результаті утворюється "білий" золь каніфолі. Визначають знак заряду його часточок.

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

7.6. Одержання та очищення золю гідроксиду заліза.

Хід роботи. Золь гідроксиду заліза одержують методом хімічної конденсації Креке, використовуючи реакцію гідролізу. Для цього 250 мл дистильованої води нагрівають у конічній колбі ємністю 0,5 л до кипіння. Потім при постійному перемішуванні до дистильованої води поступово по декілька мілілітрів (2-3 мл) додають 50 мл 2%-го розчину FeCl_3 .

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



Золь охолоджують до кімнатної температури та очищають його методом електродіалізу.

7.7. Очищення колоїдного розчину методом електродіалізу

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

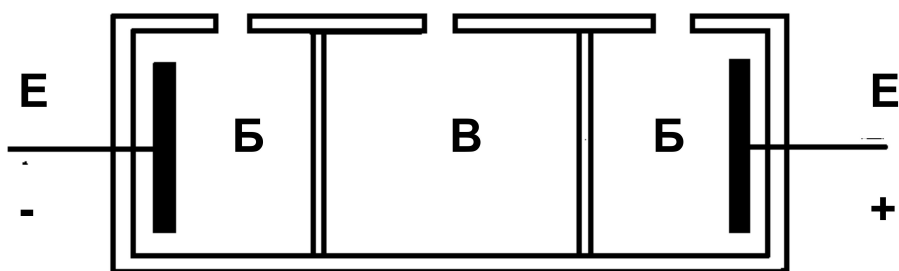


Рис. 7.4. Схема електродіалізатора.

Хід роботи. Для роботи золь гідроксиду заліза, який треба очистити, наливають у внутрішню камеру електродіалізатора. Чисту дистильовану воду наливають у бічні камери електродіалізатора. Електродіалізатор (ЕД) вмикають до ланцюга постійного струму (рис.7.5). Електродіаліз зазвичай проводять при градієнтах потенціалу від 10^3 до 2×10^3 В/м і густині струму не більше 10^2 А/м², періодично змінюючи воду в бічних камерах.

Очищення золю гідроксиду заліза в електродіалізаторі проводять протягом трьох годин, змінюючи воду в бічних камерах кожного разу, коли сила струму в системі буде досягати 70 мкА.

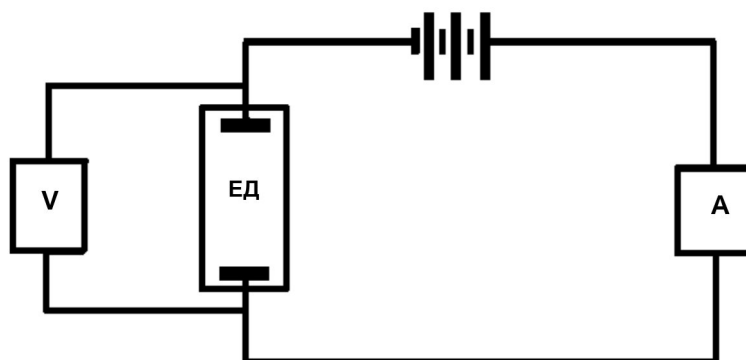


Рис.7.5. Електрична схема установки для проведення електродіалізу.

Перед початком діалізу і через кожні 20 хв діалізу при вимкненому джерелі струму із внутрішньої камери електродіалізатора відбирають 50 мл золю та вимірюють його електричний опір, після чого цю порцію золю

повертають назад у діалізатор. Будують залежність електричного опору золю від часу проведення електродіалізу.

7.8. Визначення знаку заряду часточок золю.

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

7.9. Опалесценція золей.

Хід роботи. Опалесценцію золей спостерігають на установці, схема якої зображена на рис.7.6. Досліджуваний золь наливають у кювету з плоскопаралельними стінками та поміщають на предметний столик 4. Світло від джерела 1, пройшовши через конденсор 2, щілинну діафрагму 3, потрапляє в кювету з зольом і розсіюється на часточках дисперсної фази, утворюючи конус Тиндаля.

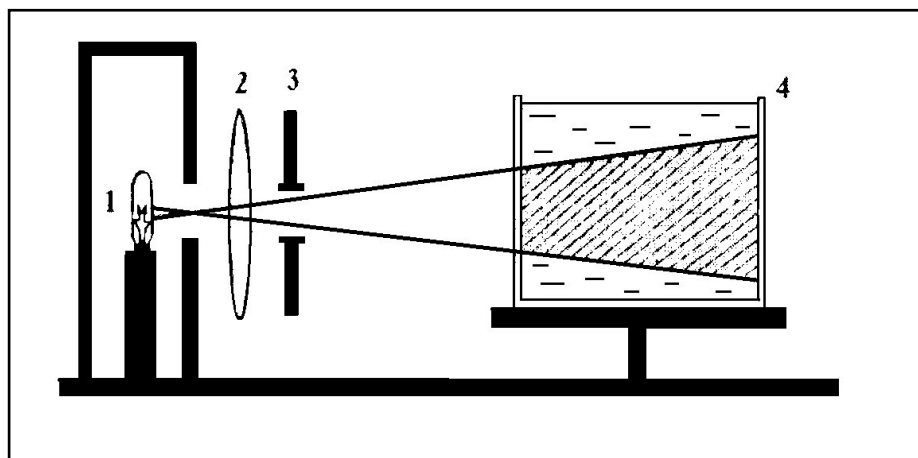


Рис. 7.6. Схема установки для спостереження опалесценції.

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

Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. Як класифікують дисперсні системи за агрегатним станом та за розміром частинок дисперсної фази?
2. Що таке дисперсна фаза і дисперсійне середовище?
3. Чим відрізняються колоїдні розчини (золі) від істинних розчинів та від суспензій?
4. За допомогою якого простого фізичного досліду можна відрізнити істинний розчин від колоїдного?
5. Часточки якого розміру містяться в колоїдних системах?
6. Що таке ступінь дисперсності і з якою характеристикою часточки він пов'язаний?
7. Як зв'язані ступінь дисперсності і питома поверхня систем, що містять часточки сферичної форми?

8. Навести класифікацію дисперсних систем за розміром частинок дисперсної фази або за ступенем дисперсності.
9. Якими двома головними факторами визначаються умови існування колоїдних систем?
10. Що таке стабілізатор колоїдних систем?
11. Яка роль відводиться стабілізаторам?
12. Назвіть основні підходи в диспергаційних методах одержання колоїдних систем.
13. В чому суть конденсаційних методів одержання колоїдних систем.
14. Як на поверхні дисперсних частинок утворюється подвійний електричний шар? Яка його будова?
15. Які йони, що знаходяться у розчині, адсорбуються на поверхні дисперсних частинок, утворюючи шар потенціалвизначаючих іонів?
16. Які методи застосовують для одержання колоїдних систем?
17. За яким принципом підбирають стабілізатори колоїдних систем?
18. Що таке пептизація? Які розчини можна використати як пептизатори осаду AgCl ?
19. Наведіть приклади фізичних і хімічних методів конденсації.
20. Накресліть схему будови міцели золю AgI , одержаного методом пептизації осаду AgI розчином KI ?
21. Які типи хімічних реакцій можна використати для одержання колоїдних розчинів (золів) методом конденсації?
22. За яких умов можна одержати колоїдну систему методом конденсації?
23. Для чого використовується фільтрування колоїдних систем?
24. Що таке діаліз і електродіаліз?
25. Опишіть будову діалізатора. Які вимоги висуваються до мембран діалізаторів.

Лабораторна робота 8.

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

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

Теоретична частина.

Адсорбція на поверхні поділу розчин – газ. Адсорбція розчинених речовин на поверхні розділу фаз рідина-газ (або рідина-пара) пов'язана зі зміною поверхневого натягу. Появу поверхневого натягу на поверхні рідини можна пояснити відмінністю у станах молекули, що знаходиться в об'ємі

рідини, та молекули, що знаходиться в поверхневому шарі. Нехай в об'ємі рідини міститься молекула А, а в поверхневому шарі (або біля поверхні поділу фаз) – молекула Б (рис. 8.1).

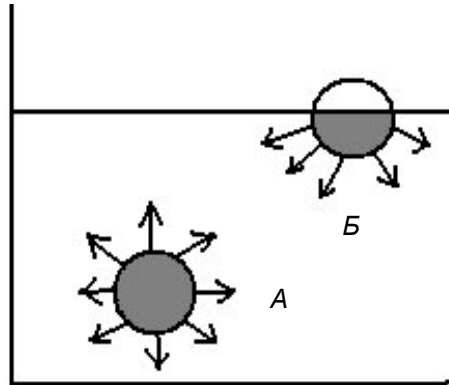


Рис. 8.1. Сфери міжмолекулярної взаємодії для об'ємної молекули (А) і молекули на поверхні поділу фаз рідина-газ (Б).

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

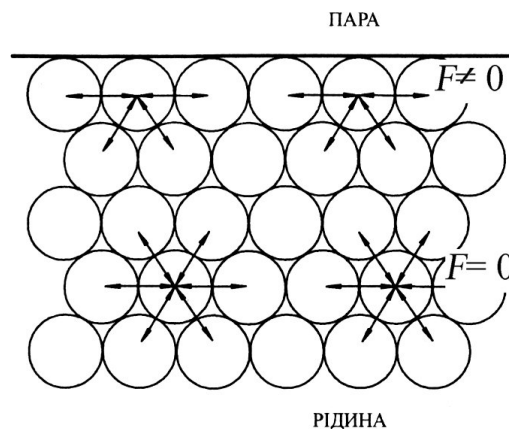


Рис. 8.2. Дія міжмолекулярних сил на поверхні поділу фаз рідина – пара та всередині рідини.

В іншому положенні знаходиться молекула *B* на поверхні рідини, яка межує з фазою пари (рис.8.1). Взагалі стан молекул, що перебувають у поверхневому шарі, скажімо біля поверхні поділу рідина – газ (або пара), істотно відрізняється від стану молекул у глибині рідини. Це легко пояснити, якщо врахувати, що густина пари значно менша за густину рідини, оскільки молекули віддалені одна від одної на більші відстані. Тому молекули, що перебувають у поверхневому шарі або на поверхні поділу рідина - пара, майже не зазнають дії міжмолекулярних сил з боку пари. На них в основному діють сили притягання з боку молекул, що перебувають у рідині. Сили притягання, що діють на поверхневу молекулу з боку рідини набагато більші сил, що діють з боку газової фази, в результаті чого, виникає незкомпенсованість сил міжмолекулярної взаємодії у молекули *B*, що знаходиться в поверхневому шарі або на межі поділу фаз. Рівнодіюча всіх цих сил буде спрямована всередину рідини, тому поверхня рідини завжди прагне скоротитися. Наявність у поверхневому шарі молекул рідини з некомпенсованими силами приводить до створення надлишкової поверхневої енергії, що також прагне зменшитися.

Таким чином, поверхневі молекули рідини, що утворюють поверхневий шар, знаходяться в нерівноважному стані. Наявність на поверхні рідини нерівноважених молекул обумовлює появу в поверхневому шарі вільної поверхневої енергії. На поверхні рідини як би утворюється плівка з певним поверхневим натягом. Щоб збільшити площу поверхні рідини, необхідно подолати поверхневий натяг, тобто, здійснити певну роботу. Робота, що необхідна для збільшення поверхні поділу S на 1 м^2 є мірою поверхневої енергії і називається поверхневим натягом σ (сигма).

Можна розглядати поверхневий натяг і як силу, що діє на одиницю довжини лінії, що обмежує поверхню, і намагається її скоротити. В

залежності від того, як визначається поверхневий натяг, одиницею визначення може бути «Дж/м²» або «н/ м» (Дж/м² = Н·м/м² = Н/м).

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

$$s = E/S \quad (8.1)$$

де E – поверхнева енергія.

Завдяки наявності поверхневого натягу речовина, що витікає із капілярного отвору, приймає форму шару. Форма шару має найменшу поверхню, а відповідно, і найменшу поверхневу енергію. Відрив краплі настає тоді, коли її маса перевищує силу поверхневого натягу. Поверхневим натягом обумовлено підняття рідини в капілярі, якщо вона змочує його стінки. Таке підняття пояснюється тим, що рідина, змочуючи стінки, збільшує поверхневий натяг. Зменшення поверхневого натягу, в цьому випадку, досягається тим, що рідина піднімається в капілярі вслід за шаром, що змочується. Висота підняття рідини визначається масою стовпчика рідини, що врівноважує поверхневий натяг. Знаючи діаметр капіляра, висоту рідини, що піднімається в капілярі її густину, можна визначити величину поверхневого натягу.

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

Метод найбільшого тиску газових бульбашок. Цей метод є універсальним. Особливо зручний він при визначенні поверхневого натягу рідини при різних температурах. Принцип методу визначення поверхневого натягу методом максимального тиску бульбашки повітря базується на вимірюванні тиску, який необхідний для виходу та відриву бульбашки повітря (газу), що утворюється на кінчику капіляра з радіусом r , який занурений в досліджувану рідину. Цей тиск пропорційний поверхневому

натягу. Чим більше поверхневий натяг досліджуваної рідини, тим більший тиск потрібний для утворення й відриву бульбашки. Визначення поверхневого натягу методом найбільшого тиску бульбашок проводять на приладі П.А. Ребіндера (рис.8.3).

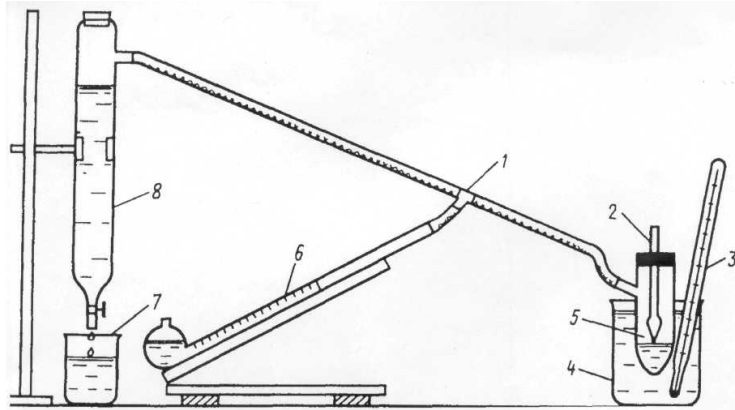


Рис. 8.3. Прилад П.А. Ребіндера для визначення поверхневого натягу.

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

$$s = kp, \quad (8.2)$$

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

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

Для визначення константи приладу беруть рідину, з відомим поверхневим натягом (як правило, використовують дистильовану воду).

Тоді, константу приладу можна розрахувати за рівнянням (8.3):

$$k = s_t / p_0, \quad (8.3)$$

де s_t – поверхневий натяг води при температурі досліджу, Н/м:

$$s_t = 72,75 + 0,15(20 - t)10^{-3};$$

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

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

Для поверхневого натягу води можна записати рівняння (8.4)

$$s_0 = \frac{r}{2} P_0, \quad (8.4)$$

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

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

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

$$s_0 / s = P_0 / P \quad (8.6).$$

Так як тиск P пропорційний висоті (h) підйому рідини в нахиленому манометрі, то результуюче співвідношення буде записуватись так:

$$s_0 / s = h_0 / h \quad (8.7)$$

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

$$s = s_0 (h / h_0) \quad (8.8)$$

Метод визначення поверхневого натягу по найбільшому тиску може бути використаний при визначенні поверхневого натягу на границі двох рідин – спочатку наливається більш важка рідина, потім більш легка. У цьому випадку при максимальному тиску відбувається відрив краплі рідини.

Розчинені речовини змінюють структуру поверхневого шару. Молекули одних розчинених речовин виштовхуються з поверхневого шару, а інші, навпаки, накопичуються в ньому. Накопичення розчиненої речовини у поверхневому шарі розчину в порівнянні з його концентрацією в об'ємі називається *адсорбцією*. Розчинені речовини змінюють поверхневий натяг рідини. Ті речовини, що знижують поверхневий натяг називаються *поверхнево-активними* (ПАР), а ті речовини, які збільшують поверхневий натяг – *поверхнево-неактивними* (*інактивними*). До поверхнево-неактивних речовин, які збільшують поверхневий натяг, відносяться переважно розчини неорганічних солей. Процеси які протікають при цьому в розчині, пояснюються тим, що сили взаємодії йонів солей з молекулами розчинника більші, в порівнянні з силою взаємодії між самими молекулами розчинника. Коли такі йони під дією дифузних процесів попадають в поверхневий шар, то вони виштовхуються з нього у рідину, оскільки підвищення поверхневого натягу термодинамічно невігідний процес. Концентрація в поверхневому шарі йонів солей, при цьому, менша ніж в об'ємі розчину.

Інша картина спостерігається при розчиненні у воді органічних речовин, що мають неполярну гідрофобну вуглеводну частину і гідрофільну полярну групу $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$ та інші. Такі молекули називають *дифільними*. Взаємодія таких молекул з молекулами води менша, ніж взаємодія молекул води між собою. Тому, ці молекули будуть виштовхуватися з об'єму розчину в поверхневий шар, де їх концентрація буде більша ніж в об'ємі. Міжмолекулярна взаємодія в поверхневому шарі, при цьому, буде зменшуватися, і відповідно, буде зменшуватися поверхневий натяг. Таким процес термодинамічно вигідний, є екзотермічним і протікає самовільно.

За своїми фізико-хімічними властивостями ПАР поділяються на молекулярні та іоногені. Органічні речовини, які в водних розчинах не

дисоціюють або ступінь дисоціації яких незначний відносяться до молекулярних ПАР. Якщо речовини у водному розчині дисоціюють на йони і в поверхневому шарі накопичуються катіони то такі речовини називають **катіоноактивними**, якщо накопичуються аніони – **аніоноактивними**. До катіоноактивних ПАР належать органічні азотовмісні основи та їх солі, до аніоноактивних ПАР – мила, сульфокислоти і їх солі та ін. При розчиненні у воді ПАР гідрофільна частина їх молекул або йонів занурена у воду, тоді як вуглеводневий ланцюг виштовхується на поверхню, тим самим зменшуючи поверхневий натяг розчину (рис. 8.4).

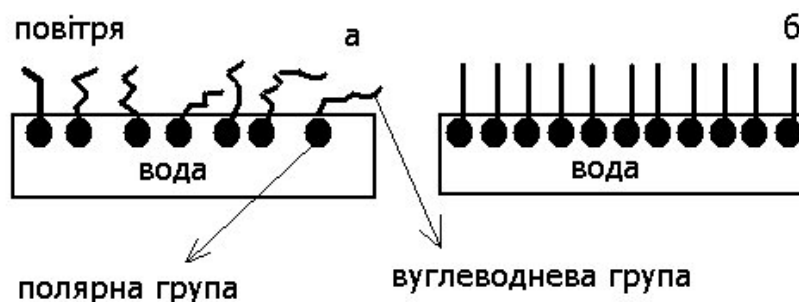


Рис. 8.4. Розміщення молекул ПАР на поверхні воді: *а* – в ненасиченому шарі, *б* – в насиченому шарі.

Рівняння, яке визначає взаємозв'язок між кількістю адсорбованої на поверхні речовини (величиною адсорбції Γ), поверхневим натягом S та концентрацією поверхнево-активної речовини C було виведено Гіббсом:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \frac{\partial S}{\partial C} \quad (8.9)$$

де Γ – концентрація розчиненої речовини на поверхні рідини; C об'ємна концентрація розчиненої речовини; R – універсальна газова стала; T – температура (К), при якій проходить процес адсорбції; S – поверхневий натяг, $\frac{\partial S}{\partial C}$ – градієнт (зміна) поверхневого натягу із зміною концентрації розчиненої речовини.

Як видно з рівняння (8.9), коли поверхневий натяг розчину збільшується при збільшенні концентрації розчиненої речовини ($\frac{ds}{dC} > 0$), то величина адсорбції $\Gamma < 0$, отже, розчинена речовина виштовхується з поверхневого шару, вона є поверхнево-інертивною. Якщо при збільшенні концентрації розчиненої речовини зменшується поверхневий натяг розчину ($\frac{ds}{dC} < 0$), то спостерігається додатна адсорбція, тобто ($\Gamma > 0$), речовина накопичується на поверхні рідини і вона є поверхнево-активною (рис. 8.4, а). Із збільшенням концентрації ПАР на поверхні рідини поступово утворюється мономолекулярний шар (рис. 8.4, б) і адсорбція в цьому випадку наближається до максимуму (Γ^{max}) (рис. 8.5).

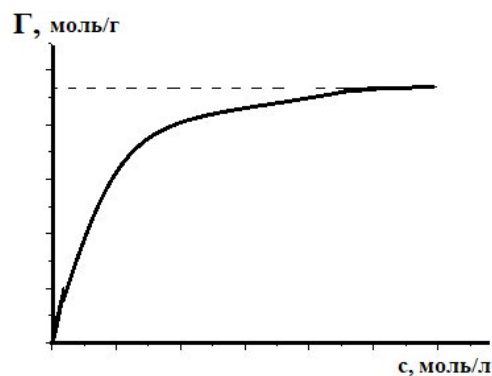


Рис. 8.5. Ізотерма адсорбції поверхнево-активної речовини.

Залежність поверхневого натягу від концентрації поверхнево-активної речовини при сталій температурі (ізотерма поверхневого натягу) (рис.8.6, крива 1) описується рівнянням Шишковського

$$Ds = s_0 - s = s_0 B \ln \frac{C}{A} + 1 \quad (8.10)$$

де s_0 - поверхневий натяг чистої води, поверхневий натяг розчину поверхнево-активної речовини з концентрацією C , а B і $1/A$ - константи, B - стала, яка не залежить від довжини вуглеводневого радикала ПАР і в умовах дослідів дорівнює 0,2; $1/A$ - константа, яка залежить від довжини вуглеводневого радикалу поверхнево-активної речовини, і називається питомою капілярною сталою.



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

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

$$G = - \frac{\partial \sigma}{\partial c} \bigg|_{T, p}$$

залежить від довжини вуглеводневого ланцюга дифільної молекули, а саме зростає зі збільшенням його довжини. Така залежність при невеликих концентраціях поверхнево-активних речовин у межах одного гомологічного ряду описується правилом Траубе: *поверхнева активність речовин у гомологічних рядах на межі поділу розчин - газ при кімнатній температурі збільшується у 3 ... 3,5 рази(в середньому у 3,2 рази) при збільшенні довжини вуглеводневого ланцюга на одну $-CH_2-$ групу.*

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

Використовуючи ізотерму поверхневого натягу (залежність $\sigma=f(c)$ при сталій температурі), за допомогою графічного методу можна розрахувати величину адсорбції на поверхні поділу рідина – газ. При цьому у різних

точках ізотерми поверхневого натягу (кривої $s = f(c)$) проводять дотичні та продовжують їх до перетину з віссю ординат. Через точки, до яких побудовані дотичні, проводять прямі, які є паралельними вісі абсцис, до перетину з віссю ординат. З отриманих графічних залежностей поверхневого натягу поверхнево-активної речовини визначають відрізки z на вісі ординат між дотичною та горизонтальною прямою (див. рис. 8.6) за тангенсом кута нахилу кривої до вісі абсцис:

$$ds / dC = \operatorname{tg} \alpha = - \operatorname{tg} \beta \quad (8.11)$$

Оскільки графіком ізотерми поверхневого натягу тангенс кута дорівнює:

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

то зміну поверхневого натягу при зміні концентрації можна записати так:

$$- ds / dC = z / C \quad (8.13)$$

Якщо підставити знайдене значення $- ds / dC$ в рівняння Гіббса (8.9), то одержимо:

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

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

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

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

де K – константа адсорбційної рівноваги, яка характеризує енергію адсорбції і дорівнює $1/A$, Γ_{∞} - ємність моношару (максимальна кількість поверхнево-активної речовини, яка відповідає заповненню суцільного

мономолекулярного шару).

Використовуючи лінеаризовану форму рівняння Ленгмюра (8.16)

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

можна графічним методом визначити сталі рівняння Ленгмюра (Γ_{∞} і K). Згідно з рівнянням лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра (8.16) в координатах C/Γ - C експериментальні дані описуються прямою лінією (рис.8.7).

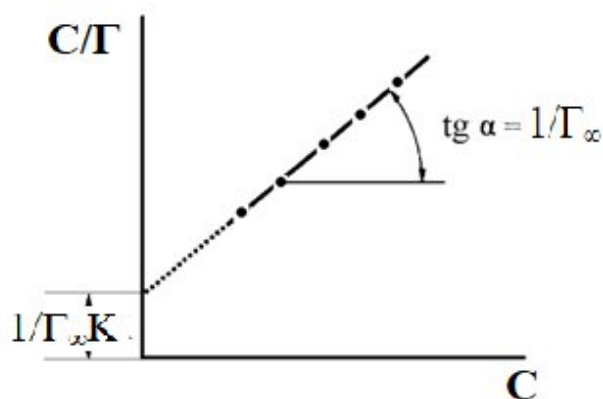


Рис.8.7. Ізотерма мономолекулярної адсорбції у координатах лінеаризованої форми рівняння Ленгмюра.

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

За величиною ємності моношару Γ_{∞} розраховують площу S_0 , яку займає одна молекула поверхнево-активної речовини в поверхневому шарі

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

де N_A - число Авогадро.

Товщину адсорбційного шару d , яка відповідає довжині молекули, можна розрахувати за рівнянням (8.18), використовуючи відому величину

густини ρ поверхнево-активної речовини та молекулярну масу M :

$$d = \frac{\Gamma_{\text{в}} \times M}{\rho} \quad (8.18)$$

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

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

Якщо крапля води поверхню твердого тіла і розтікається по ній, то такі адсорбенти називаються *гідрофільними*. Якщо крапля води не змочує поверхні і залишається у вигляді кульки, то такі тверді тіла називаються *гідрофобними*. Типовими гідрофільними адсорбентами є силікагель, глини, гідрофобними - вугілля, тальк. Залежність адсорбції від будови молекули адсорбату дуже складна. Як вже відмічалось вище, багато молекул органічних речовин (кислот, спиртів, амінів) складаються з двох частин: полярної групи і неполярного вуглеводневого радикала. Полярні групи при взаємодії з водою добре гідратуються (гідрофільні). На відміну від них вуглеводневі радикали не взаємодіють з водою (*гідрофобні*), але сольватуються молекулами неполярних розчинників. При адсорбції дифільних молекул на твердому адсорбенті молекули орієнтуються так, щоб

полярна частина була звернена до полярної фази, а неполярна до неполярної. Так, при адсорбції органічної кислоти з водного розчину на неполярному адсорбенті – вугіллі, молекули кислоти будуть орієнтуватися своїми неполярними групами до адсорбенту. При адсорбції цієї ж кислоти з розчину в бензолі (неполярний розчинник) на полярному адсорбенті – силікагелі – молекули будуть орієнтуватися до поверхні – полярними групами (рис. 8.4). На цих рисунках дифільні молекули схематично зображають у вигляді символів: пряма лінія – неполярний радикал, а кільце – полярна група.

При малих концентраціях ПАР вуглеводневі ланцюги „лежать” на поверхні води. Зі збільшенням концентрації адсорбовані молекули займають всі місця на поверхні рідини. Як видно з рис. 8.4, б, такий шар утворює мономолекулярну плівку товщиною в одну молекулу адсорбованої речовини.

Хід роботи по вимірюванню максимального тиску бульбашок повітря та визначення адсорбції поверхнево-активної речовини.

1. Зібрати прилад Ребіндера, аналогічний до наведеного на рис.8.7.
2. Для виконання роботи в окремих колбах готують шляхом послідовних розведень розчини поверхнево-активної речовини (бутилового або амілового спирту) в об'ємі 50 мл кожний ($M = \text{моль/л} = \text{кмоль/м}^3$).

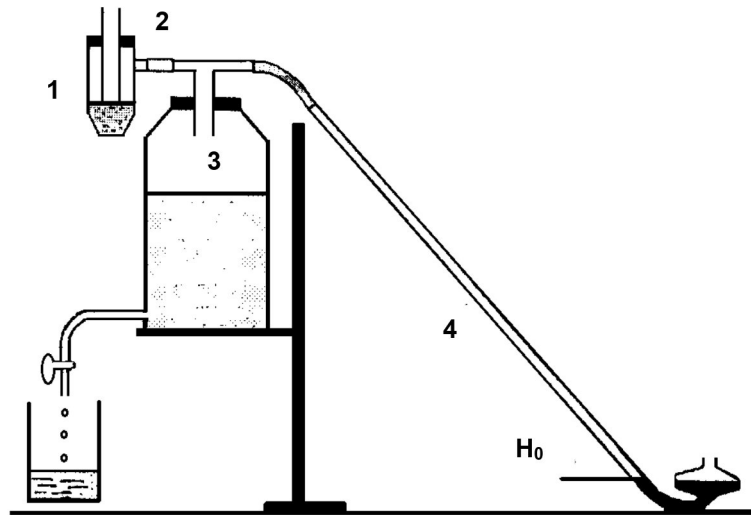


Рис. 8.7. Схема пристрою для вимірювання поверхневого натягу на межі поділу рідина - газ: 1 - вакуумна пробірка; 2 - капіляр; 3 - аспіратор; 4 - нахилений манометр.

3. Перед початком роботи ретельно промивають дистильованою водою пробірку з патрубком і трубочку з капіляром. Вимірювання проводять, починаючи з чистої води та переходячи до більш концентрованих розчинів.
4. У вакуумну пробірку (1) дистильовану воду наливають так, щоб капілярний кінчик торкався до поверхні рідини, при цьому вакуумна пробірка має бути заповнена приблизно на 1/3 висоти до бічного патрубка. Щільно прискаючи, вставляють в пробірку гумову корку з капіляром з радіусом r так, щоб він лише торкався поверхні рідини, злегка підіймаючи її (рис. 8.8). На патрубок вакуумної пробірки щільно надягають гумову трубку, що з'єднує її з аспіратором (3) і нахиленим манометром (4).
5. Аспіратор заповнюють дистильованою водою і також щільно закривають його корком.
6. Щоб визначити тиск по манометру, встановлюють нульове положення на шкалі нахиленого манометру (4), відкривши пробку аспіратора та

манометра (меніск повинен бути встановлений на початку шкали). Встановивши нульове положення на шкалі і закривши пробкою аспіратор, починають створювати у системі розрідження. Для цього дуже повільно відкривають кран аспіатора. Як результат, при витіканні води поступово збільшується різниця тисків на кінцях капіляру, внаслідок чого на нижньому кінці капіляра, що торкається рідини, з'являється бульбашка повітря.

7. За допомогою крану аспіатора розрідження в пробірці регулюють так, щоб можна було вільно рахувати бульбашки, які проходять крізь капіляр.
8. Зі збільшенням різниці тисків ця бульбашка росте, змінюючи свою форму й радіус кривизни – бульбашка стає більш опуклою. Коли радіус кривизни досягає мінімального розміру, він дорівнює радіусу капіляра r . Тиск повітря всередині сферичної бульбашки досягає максимального значення, яке згідно з законом Лапласа, дорівнює P_{\max}

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

При подальшому збільшенні різниці тисків на кінцях капіляру радіус кривизни збільшується, тиск із боку стінки бульбашки зменшується, він не може врівноважити тиск повітря всередині бульбашки, яка переходить до нестійкого стану і тому швидко розширюється та відривається від капіляру. Тобто, при утворенні бульбашки тиск поступово зростає, досягає максимуму, а при відриві різко падає і знову повільно зростає. На манометрі цей процес реєструється так: рідина в трубці поступово піднімається, досягає максимального рівня, після чого різко падає та знову повільно піднімається; піднімання відповідає утворенню та збільшенню в об'ємі нової бульбашки. Обережно регулюючи ступінь відкриття крану аспіатора, досягають того, щоб бульбашки повітря проникали в розчин одна за одною з інтервалом не

менше 10-20 с. Результат записують за показником максимального підняття меніска.

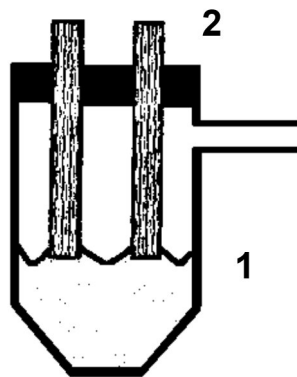


Рис.8.8. Схема занурення капіляра в рідину.

9. Зазвичай роблять 3-5 вимірювань і потім беруть середнє значення (окремі спостереження не повинні відрізнятись більше ніж на 1-2 мм). Вимірювання поверхневого натягу розчинів проводять аналогічним методом, а для визначення поверхневого натягу використовують відносний метод, порівнюючи досліджуваний розчин поверхнево-активної величини з стандартною речовиною (в даній роботі - це дистильована вода). Поверхневий натяг води (s_0) визначається з таблиці 8.1 для тієї температури, при якій проводяться вимірювання.

Таблиця 8.1.

Поверхневий натяг води (Дж/м²)

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

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

11. Використовуючи одержані дані, розраховують поверхневий натяг розчинів поверхнево-активної речовини різної концентрації за

рівнянням (8.8). При розрахунках у отримані значення h і h_0 слід вводити поправку на нульове положення рідини в манометрі H_0 (рис.8.6), що визначається перед початком вимірювань і віднімається від значень h і h_0 . Результати вимірювань і розрахунків заносять до таблиці 8.2.

Таблиця 8.2.

**Результати вимірювань поверхневого натягу розчинів
поверхнево-активної речовини**

$T =$	$K;$	$s_0 =$	$\text{Дж/м}^2;$	$H =$	м.		
ПАР							
$C, \text{кмоль/м}^3$	0	1	2	3	4	5	6
$h_1, \text{мм}$							
$h_2, \text{мм}$							
$h_3, \text{мм}$							
$h_{\text{сер}}, \text{мм}$							
$H_{\text{сер}} - H_0, \text{мм}$							
$s, \text{Дж/м}^2$							

12. Будують ізотерму поверхневого натягу (рис.8.6, крива 1) для вивченої поверхнево-активної речовини.
13. Графічно за рівнянням (8.14) визначають величини адсорбції на границі поділу розчин-газ для ряду концентрацій ПАР (не менше 6 концентрацій). Будують ізотерму адсорбції поверхнево-активної речовини у координатах рівняння Ленгмюра (рівняння 8.15 та 8.16).
14. Розраховують величини K , Γ_{∞} , площу, яку займає одна молекула поверхнево-активної речовини S_0 і товщину адсорбційного шару d поверхнево-активної речовини. У розрахунках використовують густину ПАР, що наведена в таблиці 8.3.

Таблиця 8.3.

Густина поверхнево-активних речовин

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

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

Таблиця 8.4.

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

ПАР			
Концентрація, кмоль/м ³	Г, кмоль/м ²	С/Г, м ⁻¹	Результати
C_1			$K = \quad \text{м}^3 \times \text{кмоль}^{-1}$
C_2			$\Gamma_{\infty} = \quad \text{кмоль/м}^2$
C_3			$S_0 = \quad \text{м}^2$
C_4			$d = \quad \text{м}$
C_5			
C_6			

Питання для самостійного опрацювання та самоперевірки

1. Дати визначення поверхневого натягу.
2. Які причини виникнення поверхневого натягу Ви знаєте?
3. Які методи визначення поверхневого натягу Ви знаєте?
4. На чому базується метод максимального тиску бульбашок повітря?
5. Який прилад використовується для визначення поверхневого натягу методом максимального тиску газових бульбашок?

6. Як можна визначити сталу приладу Ребіндера?
7. Яким рівнянням користуються для розрахунку поверхневого натягу?
8. Яку залежність називають ізотермою поверхневого натягу?
9. Які речовини називають поверхнево-активними? Назвіть характерні особливості будови цих молекул?
10. Запишіть рівняння Гіббса.
11. Як можна за ізотермою поверхневого натягу отримати ізотерму адсорбції?
12. Запишіть рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра.
13. Покажіть як можна графічним методом визначити сталі рівняння Ленгмюра.
14. Дати визначення ємності моно шару і показати графічно на ізотермі адсорбції Ленгмюра.
15. Як можна знайти питому поверхню адсорбента, якщо відома ємність його моношару?
16. Які поверхні твердих тіл називають гідрофільними, а які гідрофобними? Як можна покращити змочуваний гідрофобної поверхні водним розчином?

Статистична обробка результатів повторних вимірювань

При проведенні будь-яких досліджень, як правило, виконують не одне, а декілька вимірювань, результати яких будуть придатні для наступної статистичної обробки. Окремі вимірювання завжди відрізнятимуться одне від одного, тобто матимуть випадкові похибки, а величина цих похибок визначає точність методу.

Оцінка відтворюваності результатів вимірювань

Нехай x_1, x_2, \dots, x_n — отримані в результаті вимірювань n значень певної величини. При виконанні нормального закону розподілу, *середнє арифметичне* \bar{x} з результатів усіх вимірювань є найбільш ймовірним і найкращим значенням вимірюваної величини:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \overset{\circ}{\underset{\circ}{\mathbf{a}}} x_i . \quad (1)$$

Окремі значення відрізнятимуться від середнього на *одиничне відхилення*:

$$d_i = x_i - \bar{x} . \quad (2)$$

Алгебраїчна сума одиничних відхилень дорівнює нулю:

$$\overset{\circ}{\underset{\circ}{\mathbf{a}}}_{i=1}^n d_i = 0 .$$

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

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \overset{\circ}{\underset{\circ}{\mathbf{a}}}_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n-1} \overset{\circ}{\underset{\circ}{\mathbf{a}}}_{i=1}^n d_i^2 , \quad (3)$$

або *стандартним відхиленням* s :

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \overset{\circ}{\underset{\circ}{\mathbf{a}}}_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{s^2} , \quad (4)$$

або стандартним відхиленням середнього значення s_x :

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

які характеризують їх відтворюваність.

Довірча ймовірність або **надійність** P — це ймовірність того, що при даному числі визначень середнє (арифметичне) значення лежатиме в певних межах. Довірчий інтервал пов'язаний з двосторонньою – верхньою і нижньою – границею відхилень середнього значення. Як правило, на практиці використовують довірчий інтервал $P = 0,95$ (95 %), іноді, при потребі, більше чи менше його значення.

Визначення і виключення грубих похибок

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

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

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

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

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

Таблиця 1.

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

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

За **стандартним відхиленням середнього значення**. Похибка вважається грубою, якщо

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

Цей метод через свою простоту набув широкого поширення.

Визначення точності прямого вимірювання

Після того, як проведена перевірка грубих похибок та їх виключення, проводять оцінку точності прямого вимірювання Dx . Для цього задаються певним значенням надійності P і розраховують Dx за формулою:

$$Dx = t_{P,n} \times S_x, \quad (9)$$

де $t_{P,n}$ – коефіцієнт нормованих відхилень або **критерій Ст'юдента**, величину якого знаходять за таблицями (таблиця 2) залежно від надійності P і числа ступенів свободи $n = n - 1$.

Таблиця 2.

Значення коефіцієнтів Ст'юдента $t_{P,n}$

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

Точність прямого вимірювання Dx може виражатись як абсолютною величиною Dx в тих одиницях, в яких виражено результат аналізу, так і відносною похибкою, вираженою в процентах від результатів аналізу:

$$\frac{Dx}{\bar{x}} \times 100, [\%]. \quad (10)$$

Таким чином, можна скласти поетапну схему обробки результатів вимірювань:

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

Кінцевий запис результатів статистичної обробки матиме вигляд:

$$x = \bar{x} + Dx .$$

Приклади розв'язання задач.

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

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

Виконуємо спочатку первинну обробку для виявлення грубих похибок.

Середнє арифметичне за (1) дорівнює

$$\bar{x} = 32,32/8 = 4,04.$$

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

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

Проводимо розрахунок:

дисперсії s^2 за (3): $s^2 = 0,078/7 = 0,001144$;

стандартного відхилення s за (4): $s = (0,001144)^{1/2} = 0,033381$;

стандартного відхилення середнього s_x за (5):

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

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

$$|d_{\text{груб}}| > 3s_x = 0,0354.$$

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

Відкидаємо їх і проводимо вторинну обробку для знаходження точності прямого вимірювання Δx . Знову розраховуємо середнє

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

При округленні чисел при проведенні розрахунків для зменшення розрахункової похибки додаємо дві значущі цифри до формату вихідних даних.

Знову розраховуємо одиничні відхилення від середнього d_i , їх квадрати d_i^2 і заносимо отримані числа в таблицю вторинної обробки.

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

Розраховуємо:

дисперсію s^2 : $s^2 = 0,00168333/5 = 0,000336666$;

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

стандартне відхилення середнього s_x : $s_x = 0,01834846/(6)^{1/2} = 0,0074907$.

Задаємось надійністю $P = 95 \%$, знаходимо значення коефіцієнта Ст'юдента для $n = 6 - 1 = 5$: $t_{P,n} = 2,57$ і за (9) визначаємо точність прямого вимірювання Δx

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

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

$$p\text{NO}_3 = 4,04 \pm 0,02.$$

За перерахунковою таблицею з довідника для переведення величини $p\text{NO}_3$ в масову концентрацію нітратів (у мг/кг ґрунту):

для $p\text{NO}_3 = 4,00$ знаходимо 3,4 мг/кг,

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

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

За очевидними пропорціями розраховуємо вміст нітратів у ґрунті:

$3,2 \pm 0,1$ мг/кг ґрунту.

Застосування методу найменших квадратів (МНК) на прикладі

даних фотометричного аналізу

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

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

поетапна схема розрахунків за МНК така:

1. Заповнюємо таблицю:

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

2. Розраховуємо коефіцієнти A_0 та K за формулами:

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

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

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

$$A_0 = x/z;$$

$$K = y/z.$$

3. Розраховуємо дисперсію s^2 :

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

4. Розраховуємо інтервальні значення коефіцієнтів DA_0 та DK за формулами:

$$s_A^2 = s^2 \cdot [c^2] / z;$$

$$s_K^2 = s^2 \cdot N / z;$$

$$DA_0 = t_{P,n} \cdot s_A;$$

$$DK = t_{P,n} \cdot s_K,$$

де $t_{P,n}$ – коефіцієнт Ст'юдента для надійності $P=0,95$ та числа ступенів свободи $n=N-2$.

5. Розраховуємо коефіцієнт кореляції R :

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

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

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

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

$$c_{ан} = (A_{ан} - A_0)/K,$$

$$Dc_{ан} = t_{P,n} \cdot \frac{s}{K} \sqrt{\frac{N+1}{N}},$$

або, при проведенні M вимірювань оптичної густини $A_{ан1}, A_{ан2}, \dots, A_{анM}$:

$$Dc_{ан} = t_{P,n} \cdot \frac{s}{K} \sqrt{\frac{N+M}{NM}},$$

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

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Вовкотруб М.П., Олексенко Л.П., Вовкотруб Ю.М. Фізична та колоїдна хімія. Практикум. К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет“. - 2014. - 335 с.
2. Лабораторний практикум з фізичної хімії для студентів хімічного факультету / упорядники В.К.Яцимирський, Б.В.Єременко, В.С.Судавцева, О.А.Белобородова, В.П.Казиміров, В.Я.Забуга, Д.А. Стахов, О.В.Іщенко, В.Л.Бударін, Л.П.Олексенко, М.Л.Малишева. - К.: ВПЦ “Київський університет“, 1999. – 148 с.
3. Павліщук А.В., Олексенко Л.П., Пенкова Л.В. Фізична хімія. Практикум і тестові завдання. – К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет“. - 2014. - 224 с.
4. Яцимирський В.К. Фізична хімія/ В.К. Яцимирський. – К., Ірпінь: ВТФ “Перун“, 2007. – с.
5. Усков І.О., Єременко Б.В., Пелішенко С.С., Нижник В.В. Колоїдна хімія з основами фізичної хімії високомолекулярних сполук. – К.: “Вища школа”. – 1995.- 142 с.
6. Єременко Б.В., Пелішенко С.С., Судавцова В.С., Забуга В.Я., Стахов Д.А. Методичні вказівки до лабораторного практикуму з фізичної і колоїдної хімії для студентів біологічного факультету.-К.: ВПЦ “Київський університет“, 1994. – 64 с.
7. Вовкотруб М.П., Мельничук Д.О., Смик С.Ю., Мельникова Н.М., Бойко Р.С. Практикум з фізичної та колоїдної хімії. К.: Арістей. - 2008. - 256 с.
8. Практикум із фізичної хімії процесів для студентів хімічного факультету /О.В.Іщенко, Н.І.Усенко, С.В.Гайдай та ін. – К.: ВПЦ “ Київський університет“. – 2018. – 82 с.
9. Методичні вказівки до лабораторних занять із колоїдної хімії для студентів хімічного факультету / упорядн. М.Л. Малишева. – К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет“. - 2014. - 54 с.

Основні фізичні константи

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

Міжнародна система множників

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

Поверхневий натяг речовин (298,15 К)

Речовина	Поверхневий натяг $\sigma \times 10^3$, Н/м	Речовина	Поверхневий натяг $\sigma \times 10^3$, Н/м
CHCl_3	27,28	н- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	21,6
CH_3CHO	21,2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	36,34
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	42,2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	33,2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	22,75	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	42,9
CH_3COCH_3	23,7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	39,8
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	24,6	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	38,7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	23,78	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	29,2
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	23,9	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	45,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	16,6	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	46,1
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	24,6	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$	24,95
C_6H_6	28,89	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	28,20
н- C_6H_{14}	18,43	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$	37,3

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

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

Термодинамічні властивості деяких речовин

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

Стандартні значення теплоємностей (C_p^0) хімічних сполук

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

**Стандартні електродні потенціали у водних розчинах при
298,15 К**

Електрод	Електродна реакція	E^0 , В
Електроди першого роду		
Li ⁺ /Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
K ⁺ /K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925
Ba ²⁺ /Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714
La ³⁺ /La	$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La}$	-2,522
Mg ²⁺ /Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,363
Be ²⁺ /Be	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,847
Al ³⁺ /Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1,628
Zr ⁴⁺ /Zr	$\text{Zr}^{4+} + 4e = \text{Zr}$	-1,529
V ²⁺ /V	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,180
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
Fe ²⁺ /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
Co ²⁺ /Co	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0,337
Cu ⁺ /Cu	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0,521
Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+0,854
Au ³⁺ /Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,498

Продовження таблиці

Електрод	Електродна реакція	E^0 , В
Електроди другого роду		
Br/PbBr ₂ , Pb	$PbI_2 + 2e = Pb + 2I^-$	-0,365
OH ⁻ / Mg(OH) ₂ , Mg	$Mg(OH)_2 + 2e = Mg + 2 OH^-$	-2,69
H ₂ O, OH ⁻ / HgO, Hg	$HgO + H_2O + 2e = Hg + 2 OH^-$	+0,098
Газові електроди		
H ₂ O, OH ⁻ / H ₂ , Pt	$2H_2O + 2e = H_2 + 2 OH^-$	-0,8279
H ⁺ / H ₂ , Pt	$2H^+ + 2e = H_2$	0,0
H ₂ O, OH ⁻ / O ₂ , Pt	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4 OH^-$	+0,401
H ₂ O, H ⁺ / O ₂ , Pt	$O_2 + 4 H^+ + 4e = 2 H_2O$	+1,229
Cl ⁻ /Cl ₂ , Pt	$Cl_2 + 2e = 2 Cl^-$	+1,360
F ⁻ /F ₂ , Pt	$F_2 + 2e = 2 F^-$	+2,870
Окисно-відновні електроди		
Fe ³⁺ /Fe ²⁺ , Pt	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+0,771
Cr ³⁺ /Cr ²⁺ , Pt	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	-0,408
V ³⁺ /V ²⁺ , Pt	$V^{3+} + e = V^{2+}$	-0,255
H ⁺ , H ₃ PO ₄ , H ₃ PO ₃ /Pt	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e = H_3PO_3 + H_2O$	-0,276
Cu ²⁺ , Cu ⁺ /Pt	$Cu^{2+} + e = Cu^+$	+0,153
Fe(CN) ₆ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ /Pt	$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	+0,360
ClO ₂ ⁻ , ClO ⁻ , OH ⁻ /Pt	$ClO_2^- + H_2O + 2e = ClO^- + 2OH^-$	+0,660
H ⁺ , Mn ²⁺ , MnO ₂ /Pt	$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2 H_2O$	+1,230
Tl ³⁺ , Tl ⁺ / Pt	$Tl^{3+} + 2e = Tl^+$	+1,250
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ / Pt	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+0,15
ClO ₄ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , OH ⁻ /Pt	$ClO_4^- + H_2O + 2e = ClO_3^- + 2OH^-$	+0,360
ClO ⁻ , Cl ⁻ , OH ⁻ /Pt	$ClO^- + H_2O + 2e = Cl^- + 2OH^-$	+0,890
H ⁺ , MnO ₄ ⁻ , Mn ²⁺ /Pt	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4 H_2O$	+1,510
H ⁺ , H ₂ O ₂ /Pt	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2 H_2O$	+1,776
Co ³⁺ /Co ²⁺ , Pt	$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	+1,810

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

Електроліт	Рівняння дислокації	K_d	pK
Оцтова кислота	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,75 \times 10^{-5}$	4,76
Вугільна кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,45 \times 10^{-7}$	6,35
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,69 \times 10^{-11}$	10,38
Фосфорна кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,11 \times 10^{-3}$	2,15
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,34 \times 10^{-8}$	7,20
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$1,26 \times 10^{-12}$	11,90
Гідроксид амонію	$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,77 \times 10^{-5}$	4,75

Для нотаток

