

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

ГОЛУБ Н.П., ГОЛУБ Є.О., КОЗЬМА А.А., ГОМОНАЙ В.І.

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

**Навчально-методичний посібник
до лабораторного практикуму
для студентів медичного факультету
(спеціальність 226 «Фармація»)**

УЖГОРОД - 2021

УДК 544(075.8)+544.77(075.8)

ББК 24.5я73+24.6я73

Г62

Голуб Н. П., Голуб Є. О., Козьма А. А., Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія : навчально-методичний посібник до лабораторного практикуму для студентів медичного факультету (спеціальність 226 «Фармація») – Ужгород – Вид-во : ПП Данило С. І., 2021. – 147 с.

У даному навчально-методичному посібнику міститься інформація, яка необхідна для підготовки і проведення лабораторних занять з основних розділів «Фізичної та колоїдної хімії». Зокрема, щодо суті, методики, особливостей виконання експериментальної частини лабораторних робіт по кожному розділу та здійснення відповідних розрахунків при виконанні лабораторного практикуму з курсу «Фізичної та колоїдної хімії». Вони необхідні для розкриття фізико-хімічної суті явищ та процесів, що відбуваються в живих організмах у нормі та при патологічних змінах, а також при дії на них різних факторів навколишнього середовища, хіміко- та фізіотерапевтичних засобів, при виготовленні та зберіганні різних форм лікарських засобів.

Даний навчальний посібник буде корисним для студентів медичного профілю: спец. «Фармація», спец. «Медицина» та інших природничих факультетів вищих навчальних закладів освіти при вивченні курсу «Фізичної та колоїдної хімії» та його розділів. Може бути корисним також і як допоміжний матеріал для студентів хімічних факультетів університетів.

Відповідальна за випуск: *Голуб Н.П.*

© Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гомонай В.І., 2021

© ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 2021

ПЕРЕДМОВА

Мета навчально-методичного посібника – допомогти студенту добре оволодіти матеріалом при вивченні курсу «Фізичної та колоїдної хімії». Самостійна робота над предметом є особливо ефективною, якщо знайдена зручна форма самоконтролю за розумінням і засвоєнням матеріалу, який вивчається. Посібник дає можливість максимально здійснювати такий контроль.

Матеріал викладено логічно, послідовно, згідно з програмою вивчення курсу «Фізичної та колоїдної хімії».

Усі лабораторні роботи ставлять конкретну мету перед студентом, містять конкретні завдання, які студент повинен виконати при вивченні даної теми та відповідного розділу курсу.

При оформленні протоколу результатів лабораторного дослідження студент зобов'язаний дотримуватись певних вимог запису:

- дата заняття;
- № протоколу;
- тема заняття;
- назва лабораторної роботи;
- мета та суть методу;
- результати роботи і висновок.

У висновках аргументуються одержані експериментальні дані і пояснюється їх суть та результат.

І. ОБРОБКА ТА ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

ОФОРМЛЕННЯ ЗВІТУ

Звіт з кожної лабораторної роботи складається за такою схемою:

1. Назва роботи.
2. Мета роботи (мету роботи з теоретичним поясненням викладають чітко і дуже стисло).
3. Методика виконання (коротко записують послідовність проведення досліду, креслять схему установки).
4. Результати дослідів і їх обробка (подають у формі таблиць, розрахунків та графіків).

ВИРАЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ У ФОРМІ ТАБЛИЦЬ І ГРАФІКІВ

Для аналізу результатів досліджень експериментальні та розрахункові величини записують у таблиці або подають у вигляді графіків. Як правило, дослідні дані зводять у таблиці, далі будують графіки, а потім (якщо в цьому є потреба) записують у вигляді відповідних рівнянь.

СКЛАДАННЯ ТАБЛИЦЬ

Будь-які вимірювання мають щонайменше дві змінні величини, одну з яких задають (незалежна величина – *аргумент*), а інша або інші – залежна або залежні (*функції*).

В таблицях аргумент і функції треба розміщувати по одній горизонталі, кожен в своєму стовпчику. Кожному стовпчику потрібно дати заголовок і зазначити одиниці вимірювання.

ПОБУДОВА ГРАФІКІВ

При обробці експериментальних даних широко застосовуються графічні методи, які дають наочну ілюстрацію взаємозв'язку між досліджуваними величинами.

Для графічного зображення результатів вимірювання застосовують, як правило, систему прямокутних координат. Побудова графіків спрощується при використанні міліметрового паперу або спеціальних видів координатного паперу, наприклад логарифмічного. При можливості, результати можна оформити на комп'ютері, користуючись програмою "Origin - 5" або іншими подібними програмами (Origin – 3,5 тощо).

ВИБІР МАСШТАБУ

1. Масштаб при побудові графіків вибирають так, щоб координати будь-якої точки було легко і швидко визначити. Найзручніше вибирати такий масштаб, щоб 1 см був прийнятий за 1, 10, 100...10ⁿ одиниць або за одну, дві, п'ять чи десять одиниць.

2. Масштаб треба вибирати так, щоб крива на графіку займала практично все вільне поле між координатами (віссю абсцис і вісю ординат). Якщо кривих декілька, масштаб необхідно розраховувати таким чином, щоб всі вони розмістилися в полі координатної системи.

3. При нанесенні масштабу слід вказувати розмірність.

4. При виборі шкали не обов'язково розпочинати з нульового значення: шкала може розпочинатись такими округленими значеннями, щоб всі вимірювані величини знаходились в інтервалі між цими значеннями.

Точки на графіках треба наносити ретельно і чітко. Точки, які належать до однієї групи вимірювань (для однієї кривої), позначають однаково, точки різних груп – по-різному.

Криву через зазначені точки слід проводити так, щоб вона була плавною і проходила якомога ближче до всіх точок, але не обов'язково, щоб вона перетинала всі точки.

ПРАКТИЧНІ ПОРАДИ

Виконання кожної роботи в лабораторії проходить такі стадії:

- 1) теоретична підготовка виконавця (студента) до експерименту;
- 2) підготовка об'єкта і установки до досліду та виконання самого досліду;
- 3) теоретична обробка результатів досліду та їх оцінка.

При теоретичній підготовці до виконання експерименту, заздалегідь користуючись відповідними підручниками, потрібно:

а) засвоїти основні теоретичні положення даної роботи. Наприклад, досліджуючи електропровідність розчинів електролітів, треба добре розуміти теорію електролітичної дисоціації; досліджуючи електрорушійні сили, слід розібратися в основних положеннях теорії гальванічних елементів; а готуючись до дослідження осмотичного тиску розчинів, вивчити теорію розчинів;

б) засвоїти закони, що лежать в основі досліджуваного явища (наприклад, закони про теплові ефекти при згоранні, розчиненні речовин тощо). Закони треба опрацювати так, щоб свідомо і безпомилково їх формувати і вміти застосовувати до природних явищ;

в) добре опрацювати математичні рівняння, що дають кількісну характеристику явищ і встановлюють певний математичний зв'язок між досліджуваними величинами;

г) вивчити будову приладів та установок, на яких доведеться виконувати експериментальне досліджування; користуючись літературними джерелами, слід навести схеми цих приладів (принцип дії), ознайомитись з ними в лабораторії, знати назву та призначення кожної деталі;

д) готуючись до виконання роботи в лабораторії, треба якнайкраще продумати методику досліду; якщо теоретичну частину можна вивчати за підручниками, то методику виконання експерименту – за відповідними посібниками до лабораторних робіт;

е) заздалегідь підготувати форми таблиць, куди записуватимуться результати вимірювань під час експерименту. Чим краще підготується експериментатор до виконання роботи, тим досконаліше він складе форму таблиці (чи таблиць) для запису спостережень.

II. ПРАВИЛА РОБОТИ І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ В ЛАБОРАТОРІЇ З «ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ»

Успішне виконання лабораторного практикуму можливе лише при дотриманні правил роботи в лабораторії, вимог техніки безпеки та охорони праці.

1. Під час виконання всіх робіт зберігати максимальну обережність, пам'ятаючи, що неакуратність, неухважність, недостатнє ознайомлення з приладами і властивостями речовин може викликати нещасний випадок.
2. Хімічні реакції проводити тільки з такими кількостями і концентраціями кислот, в такому посуді і в таких умовах, як це вказано в інструкції.
3. Під час роботи дотримуйтеся чистоти, тиші, порядку і правил техніки безпеки. Не займайтесь сторонніми розмовами, працюйте вдумливо, будьте обережними. Категорично забороняється відвідування студентів, які працюють в лабораторії, сторонніми особами або відволікання сторонньою роботою. Після закінчення роботи приведіть робоче місце в порядок і здайте його лаборанту або викладачу.
4. Категорично забороняється виливати в раковину залишки концентрованих кислот, лугів, неприємних на запах і вогнебезпечних органічних рідин, викидати в раковини папір, вату, сірники, осади та інші тверді речовини. Використовуйте для цього спеціально призначені склянки.
5. При нагріванні і кип'ятінні рідин у пробірці отвір спрямовуйте в бік як від того, хто працює, так і від сусідів, при цьому не заглядайте в пробірку або колбу, тому що від можливого викидання нагрітої речовини можуть виникнути нещасні випадки. Категорично забороняється нагрівати закупореними будь-які посудини.
6. Нагрівання легкозаймистих рідин (естер, петролейний естер, бензин, ацетон, бензен, спирт та інші) проводьте тільки на водяній бані, а не на відкритому вогні. Не можна запалювати вогонь у безпосередній близькості від цих речовин. Категорично забороняється ставити склянки з горючими і легкозаймистими речовинами поблизу запаленого пальника.
7. При роботі з кислотами добре і чітко пам'ятайте правила змішування сірчаної кислоти з водою: сульфатну (сірчану) кислоту вливайте у воду невеликими порціями, а не навпаки (!). Концентровані кислоти і луги ні в якому разі не засмоктуйте піпетками. Для цього користуйтеся гумовими грушами. Слідкуйте за тим, щоб не облили обличчя та одяг.
8. Щоб уникнути вибуху, обрізки металічного натрію і калію в жодному разі не можна викидати в раковину умивальника. Їх необхідно збирати в спеціальні склянки з гасом.
9. При роботі з лужними металами, їдкими лугами, кислотами, вибуховими речовинами або їх сумішами, а також при всіх інших роботах, пов'язаних з небезпекою для очей, одягайте захисні окуляри.

10. Жодні речовини в лабораторії не пробуйте на смак. При визначенні запаху не можна вдихати пари, які виділяються. Нюхати слід обережно, не вдихаючи глибоко, а спрямовуючи до себе пари або газу порухом руки.
11. Категорично забороняється працювати в лабораторії самому при відсутності лаборанта, інженера або викладача.

ЛІКВІДАЦІЯ НЕЩАСНИХ ВИПАДКІВ І НАДАННЯ ПЕРШОЇ ДОПОМОГИ

При виникненні пожежі негайно загасить газові пальники, вимкніть електронагрівальні прилади, приберіть усі горючі речовини і склянки з горючими речовинами, швидко засипте піском або накрийте вовняною ковдрою осередок пожежі. Великі осередки пожежі гасить вогнегасником. Водою можна гасити лабораторні меблі (столи, полиці, табуретки, шафи і т.д.). Етер, бензин, бензен, металічний натрій заливати водою категорично забороняється.

Якщо на працюючому загориться одяг, негайно на нього накиньте вовняну ковдру, пальто чи піджак, дуже добре поливайте водою.

У випадку термічного опіку до ураженого місця негайно прикладіть вату, змочену етиловим спиртом, 5%-ним розчином марганцевокислого калію або 5%-ним розчином таніну, потім накладіть мокру пов'язку з такого ж розчину. При дуже сильних опіках уражене місце після обробки спиртом покрийте ватою, змоченою льняним маслом або маззю від опіків.

При опіках кислотами або їдкими лугами спочатку добре промивають обпечене місце великою кількістю води з-під крану, потім, у випадку обпечення кислотою, промивають 3%-ним розчином бікарбонату натрію, а коли попадає луг – 2%-ним розчином оцтової кислоти. При сильних опіках шкіри кислотами або лугами після обмивання накладають пов'язку, змочену розчином марганцевокислого калію або таніту, чи змазують маззю від опіків або вазеліном.

При потраплянні кислоти в очі, їх промивають великою кількістю води, а потім 3%-ним розчином бікарбонату натрію. У випадку потрапляння лугу в очі спочатку промивають їх великою кількістю води, а потім насиченим розчином борної кислоти, після чого закачують в очі краплю рицинової олії.

При опіках шкіри бромом необхідно негайно змити бром великою кількістю води або спирту і змазати обпечене місце маззю від опіків або обтерти гліцерином. Фенол зі шкіри змивають спиртом або бензеном.

При отруєнні хлором чи бромом необхідно вдихати пари спирту або аміаку, а потім вийти на свіже повітря.

При порізах склом обов'язково виймають осколки скла з рани, змащують поранене місце 3%-ним спиртовим розчином йоду і накладають пов'язку.

У всіх випадках поранення, опіків і отруєння, після надання першої допомоги, негайно направляють потерпілого в поліклініку.

РОЗДІЛ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ»

III. АГРЕГАТНИЙ СТАН РЕЧОВИН

1. ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯРНОЇ МАСИ РЕЧОВИНИ, МОЛЯРНОГО ОБ'ЄМУ ТА ГУСТИНИ ЇЇ НАСИЧЕНОЇ ПАРИ В ГАЗОПОДІБНОМУ СТАНІ

Для роботи необхідно: прилад для випаровування речовини і вимірювання об'єму її пари; аналітичні терези; електрична плитка; ампули, що заповнюються досліджуваною речовиною; термометр лабораторний; барометр – анероїд.

Метод визначення густини пари і молярного об'єму речовини в пароподібному стані при нормальних умовах, тобто при 273 К і $1,013 \cdot 10^5$ Па, ґрунтується на застосуванні газових законів для твердих і рідких речовин, переведених у газоподібний стан.

Для знаходження густини пари по вищезгаданому методу визначають об'єм відомої маси речовини, випаруваної догазоподібного стану.

Знаючи масу пари, яка при температурі T і тиску P займає об'єм V , можна розрахувати її густину d_o . Для цього виміряний об'єм приводять до нормальних умов, користуючись рівнянням Клапейрона:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_o V_o}{T_o},$$

звідки

$$V_o = \frac{PVT_o}{P_o T}.$$

При нормальних умовах одержують густину пари:

$$d_o = \frac{g}{V_o},$$

де g – наважка речовини, кг.

T, V, P – температура, об'єм і тиск пари речовини в умовах досліду.

Користуючись рівнянням Менделєєва – Клапейрона, можна розрахувати молярну масу досліджуваної речовини

$$M = \frac{gRT}{PV}.$$

За величиною молярної маси речовини і густини його насиченої пари при нормальних умовах обчислюють молярний об'єм речовини в пароподібному стані за формулою

$$V_m = \frac{M}{d_o}$$

Хід роботи

Точно зважену кількість речовини (не більше 0,1–0,2 г) випаровують в особливому приладі при температурі, що не менше ніж на 293 К перевищує її температуру кипіння. Пари досліджуваної речовини витісняють з приладу в газовимірювальну бюретку об'єм повітря V , рівний об'єму парів досліджуваної речовини. Даний об'єм знаходиться під тиском P і кімнатній температурі T .

Таким чином, експериментально визначають не об'єм пари досліджуваної речовини, а рівний йому об'єм повітря, витісненого цими парами з приладу, причому вимірювання об'єму проводять при кімнатній температурі і під атмосферним тиском.

Прилад для визначення молекулярної маси схематично зображений на рисунку 1. Він уявляє собою циліндричний посуд 1 , до якого припаяна трубка 2 . До верхньої частини приладу припаяний відросток, кінець трубки під час досліду закривається гумовим корком 6 . Посуд занурюється в металічну баню 3 , заповнену водою в такій кількості, щоб його розширена частина була у воді. Воду нагрівають до кипіння для обігріву розширеної частини посуду.

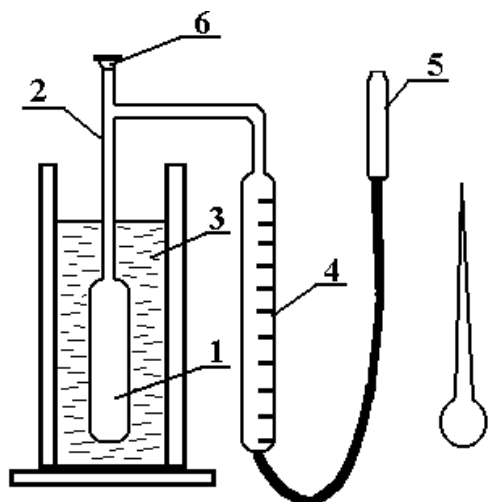


Рис. 1. Прилад для визначення молекулярної маси

Якщо точка кипіння досліджуваної речовини вища 353 К, то воду замінюють висококиплячою речовиною. Газовимірювальна бюретка 4 за допомогою гумової трубки з'єднується одним кінцем з приладом, другим – із зрівнювальною склянкою 5 .

Перед початком роботи включають електроплитку для нагрівання водяної бані.

Робота починається з очистки посуду від речовини, яка досліджувалась раніше, і продуванням його повітрям.

У чергового лаборанта одержують три ампули, які зважують з точністю до 0,0001 г і повертають для заповнення їх

досліджуваною речовиною. Заповнені ампули знову зважують з попередньою точністю. Різниця у масі заповненої і порожньої ампули дає масу взятої для досліду речовини.

Після інтенсивного кипіння води протягом деякого часу ампули можна опустити в прилад, попередньо встановивши за допомогою зрівнювальної склянки 5 рівень води в газовимірювальній бюретці на нулевій.

Відломивши частину капіляру, ампулу головкою вниз кидають через верхній отвір приладу разом з відламанною частиною. При цьому швидко і старанно закривають отвір гумовим корком.

Речовина, що містилася в ампулі, випаровується. Пара витісняє з посуду l в газвимірвальну бюретку 4 об'єм повітря, рівний об'єму утвореної пари досліджуваної речовини. В результаті цього рівень води в бюретці понижується. Коли об'єм повітря в бюретці перестав змінюватися, що вказує на кінець випаровування, встановлюють рівні в бюретці і в зрівнюваній склянці точно по одній висоті. Відраховують об'єм витісненого повітря, який відповідає об'єму речовини, переведеної в пару.

Відмічають температуру по кімнатному термометру і атмосферний тиск по барометру, що знаходиться в даній лабораторії.

Закінчивши один дослід, приступають до другого, третього. З одержаних даних знаходять середнє значення. Перед кожним дослідом продувають прилад повітрям і очищають від уламків ампул, не припиняючи нагрівання водяної бані. Як вказано вище, густина пари при нормальних умовах дорівнює

$$d_o = \frac{g}{V_o} = \frac{gP_oT}{PVT_o}$$

Повітря, яке знаходиться в бюретці над водою, насичується парами води. Вимірюваний атмосферний тиск H урівноважується сумою парціального тиску P повітря, витісненого в бюретку, та пружності парів води, які насичують простір при температурі досліду:

$$H = P + h.$$

Повітря, що міститься в приладі, це кімнатне повітря, відносна вологість якого в лабораторних умовах коливається в межах 50%. Для свого насичення воно потребує тільки половину максимальної кількості води і, отже, створений ним парціальний тиск буде дорівнювати $h/2$.

Таким чином, витіснене в бюретку напіввологе повітря, займаючи весь об'єм V при кімнатній температурі T , має тиск

$$P = H - \frac{h}{2}.$$

де h береться з таблиці, що подається в кінці опису.

Підставляючи значення тиску у вираз для густини пари, одержуємо:

$$d_o = \frac{gP_oT}{VT_o(H - h/2)} \text{ кг/м}^3.$$

З рівняння

$$M = \frac{gRT}{V(H - h/2)}, \text{ де } R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot K$$

розраховують молекулярну масу речовини. Знаючи d_o і молекулярну масу речовини, визначають молекулярний об'єм досліджуваної речовини в газоподібному стані

$$V_m = \frac{M}{d_o}$$

Коефіцієнти при змінних величинах g і V

$$\frac{P_o T}{T_o \left(H - \frac{h}{2} \right)} \text{ і } \frac{RT}{H - \frac{h}{2}}$$

будуть однакові для всіх трьох вимірів і тому рекомендується, знаючи умови досліду, попередньо підрахувати значення цих коефіцієнтів і користуватися ними при розрахунках густини і молекулярної маси.

Дослідні і розрахункові дані заносяться в табл. 1.

Таблиця 1

№ п/п	Вага порожньої ампули, 10^{-3} кг	Вага ампули з рідиною, 10^{-3} кг	Наважка рідини, 10^{-3} кг	Об'єм, 10^{-6} м ³	Температура, К	Тиск по барометру, $1,0133 \cdot 10^5$ Па	Пружність парів води	Тиск, $1,0133 \cdot 10^5$ Па	Густина, кг/м ³	Мол. маса, кг/кмоль	Мол. об'єм, 10^{-6} м ³

Пружність парів води в залежності від температури наведено в табл. 2.

Таблиця 2

T, К	h	T, К	h
287,0	11,987	292,5	16,99
287,5	12,382	293,0	17,535
288,0	12,783	293,5	18,085
288,5	13,205	294,0	18,650
289,0	13,634	294,5	19,231
289,5	14,076	295,0	19,827
290,0	14,530	295,5	20,440
290,5	14,997	296,0	21,068
291,0	15,477	296,5	21,714
291,5	15,971	297,0	22,377
292,0	16,477	298,0	23,765

2. ВИЗНАЧЕННЯ В'ЯЗКОСТІ СИСТЕМИ ЕТИЛОВИЙ СПИРТ – ВОДА

Для роботи необхідно: суміші компонентів етиловий спирт – вода: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100%; чисті компоненти: вода, етиловий спирт; віскозиметр; піпетка на 5–10 мл; секундомір.

Даний метод визначення в'язкості ґрунтується на застосуванні формули, що виражає закон Пуазейля

$$Q = \frac{\pi r^4 P \cdot t}{8\eta \cdot l}, \text{ звідки } \eta = \frac{\pi r^4 P t}{8Ql},$$

де Q – об'єм рідини, що протікає за час t через капілярну трубку радіусом r і довжиною l ;

P – тиск, при якому витікає рідина;

η – коефіцієнт внутрішнього тертя.

Безпосереднє визначення абсолютного коефіцієнту внутрішнього тертя вимагає точного визначення всіх величин, які входять у формулу. Тому на практиці визначається не абсолютна величина η , а її відношення до η_{H_2O} для такого ж об'єму води, що протікає при аналогічних умовах за час t . При витіканні різних рідин з одного і того ж капіляру тиск P буде величиною змінною, так як він в кожний момент рівний тиску стовпчика рідини, який ще не витік. Але закон зміни цього тиску з висотою для обох рідин буде один і той же.

Тому можна записати:

$$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = \frac{\frac{\pi r^4}{8Q \cdot l} \cdot P \cdot t}{\frac{\pi r^4}{8Q \cdot l} \cdot P_{H_2O} \cdot t_{H_2O}},$$

де P, P_{H_2O} – тиск рідини, що витікає, і води при однакових висотах їх в капілярі.

Оскільки тиск однакових стовпчиків двох рідин пропорційний їх густинам

$$\frac{P}{P_{H_2O}} = \frac{d}{d_{H_2O}},$$

то можна записати:

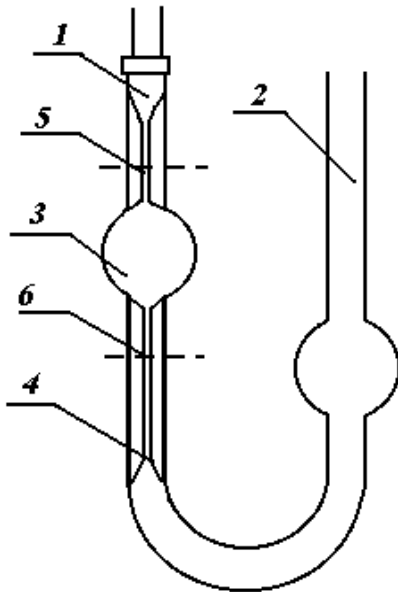
$$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = \frac{d \cdot t}{d_{H_2O} \cdot t_{H_2O}},$$

звідки

$$\eta = \eta_{H_2O} \cdot \frac{d \cdot t}{d_{H_2O} \cdot t_{H_2O}} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

Користуючись цією формулою і підставляючи значення в Пуазах, можна визначити η витікаючої рідини. При 293 К $\eta_{H_2O} = 0,01$ П або в системі СІ $[\eta] = \text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$.

Нехай умовно η_{H_2O} при кімнатних умовах дорівнює 1. Густина води також приймається рівною 1. Значення густини суміші етиловий спирт–вода наведені в табл. 2.



Практична частина роботи зводиться до визначення часу витікання досліджуваної речовини і води.

Для визначення часу витікання рідини використовується віскозиметр, зображений на рисунку.

Він представляє собою з'єднані скляні трубки 1 і 2. Трубка 1 має розширення 3, що переходить у капіляр 4. Вище і нижче розширення, зверху і знизу, є мітки 5 і 6 відповідно.

У віскозиметр через трубку 2 наливають піпеткою завжди один і той самий об'єм рідини. За допомогою гумової трубки, сполученої з трубкою 1, витягують рідину через капіляр вище мітки 5. Час t , необхідний для пониження рівня рідини від мітки 5 до мітки 6, вимірюють секундоміром. Таке вимірювання повторюють три рази і беруть середнє значення. Так само визначають час витікання води.

Будують графік у координатах в'язкість – концентрація.

Результати дослідів записують у табл. 1.

Таблиця 1

Назва суміші і чистих компонентів	Густина, $\text{кг}/\text{м}^3$	Час витікання, с	Середнє значення часу витікання, с	Значення в'язкості, $\text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$

Таблиця 2

% вміст спирту	Густина, ρ, кг/м³
0	1000
10	989,6
20	978,2
30	965,5
40	951,5
50	934,3
60	912,6
70	887,1
80	858,2
90	826,0
100	791,0
H ₂ O	1000,0

IV. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

1. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ЗГОРІННЯ РЕЧОВИН ЗА ДОПОМОГОЮ КАЛОРИМЕТРА ЮНКЕРСА

Для роботи необхідно: калориметр Юнкерса; сухий спирт; контактний термометр; барометр; технічна вага; мірний циліндр на 1 – 2 л; секундомір.

Мета роботи – визначення теплотворної здатності твердих, рідких і газоподібних горючих речовин. Для цього застосовується калориметр системи Юнкерса, так званий ручний калориметр, який зображений на рис.1.

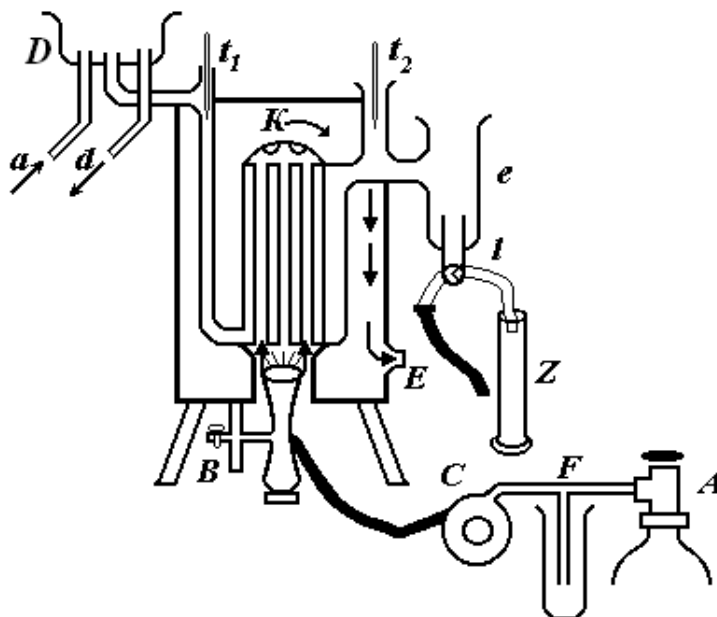


Рис.1.

В ньому можуть згорати гази (метан, етан, пропан, бутан), рідкі речовини (спирти) та тверді речовини (цукор, сухий спирт тощо). В кожному випадку на вході калориметра робиться спеціальний пристрій, за допомогою якого спалюють речовину: чи то в газовій горілці (як показано на рисунку 1), чи то в спиртівці (рідкі речовини), або на спеціальній підставці спалюють тверді речовини (їх розміщують на металевій сіточці, вкритій азбестом). В залежності від агрегатного стану речовини, калорійність якої визначають, теплотворну здатність відносять або до одиниці об'єму (газуваті речовини), або до одиниці маси (рідкі і тверді речовини). Кількість спаленого газу вимірюють за допомогою газового лічильника, тоді як кількість рідини чи твердої речовини, яка згоріла під час досліду, визначають по різниці маси на початку і кінці досліду. В останньому випадку спиртовку зважують до досліду і після досліду (разом із спиртом), і знаходять різницю спирту, що випарувався і згорів. У випадку твердої речовини (сухий спирт) декілька кубиків речовини зважують перед дослідом, потім їх вміщують на підложку у входа до калориметра і

підпалюють. Через певний час гасять полум'я і після охолодження залишкової маси її зважують. По різниці маси визначають кількість сухого спирту, який згорів під час досліду.

Розрізняють вищу і нижчу теплотворну здатність палива. Вища теплотворна здатність – це та кількість тепла, яка виділяється при згоранні органічної речовини з утворенням рідкої води (тобто враховується і та теплота, яка виділяється при конденсації води).

Нижча теплотворна здатність речовини – це теплота згорання з утворенням пароподібної води (коли частина теплоти виноситься з продуктами горіння у вигляді водяної пари).

Метою даної роботи є визначення вищої теплотворної здатності речовини. Визначення теплотворної здатності твердих і рідких речовин проводять у калориметричній бомбі при сталому об'ємі, тоді як визначення теплотворної здатності газоподібних речовин проводять у калориметрі Юнкерса при сталому тиску. Але цей калориметр може бути використаний і для вимірення калорійності твердих і рідких речовин, якщо його трохи переобладнати.

Принцип роботи такої установки: газ із балону поступає в прилад *C*, звідки проходить у пальник, закріплений у нижній частині калориметра *K*, де і згорає. У випадку твердих речовин замість горілки вставляють спеціальну підставку, на якій розміщена досліджувана речовина (сухий спирт). Протягом всього досліду через калориметр циркулює вода. Із крана через трубку *a* вода направляється в чашку *D*, звідки під деяким сталим тиском поступає в середину калориметра, виходить в чашку *e* і через кран *l* може відводитись у відлив або мірний циліндр. Надлишок води з чашки *D* відводиться за допомогою трубки *d* теж у відлив.

Продукти горіння піднімаються по трубках, які є в корпусі калориметра, і віддають тепло циркулюючій воді. Внаслідок цього температура води, яка проходить через калориметр, підвищується. Охолоджені продукти горіння спускаються вниз і виходять через вивідну трубку *E*. Температура вхідної і вихідної води вимірюється з допомогою термометрів t_1 і t_2 .

Для правильної роботи установки важливо, щоб вона була у вертикальному положенні. Це контролюється по рівневі, який знаходиться на зовнішній стінці калориметра.

Кількість речовини, яка спалюється, визначають по різниці початкової m_0 і кінцевої маси m_1 : $\Delta m_r = m_0 - m_1$.

Хід роботи

Відкриванням водопровідного крана пускають воду в калориметр. Користуючись міткою на крані *l*, повертають його так, щоб, виходячи із калориметра, вода попадала у відлив.

Підпалюють сухий спирт і протягом 10–15 хвилин домагаються сталості температур вхідної і вихідної води, весь час спостерігаючи за горінням спирту. Температуру вхідної і вихідної води спостерігають на обох термометрах і записують через кожну хвилину протягом 5 хвилин. З одержаних даних знаходять середню температуру води. Потім повертають головку крана так, щоб вода витікала в циліндр Z ємністю 1 літр. Коли в циліндр витече 1 літр води, кран перекривають. По масі сухого спирту, що згорів, і масі води, що набрана в циліндр, і різниці в показниках термометра розраховують теплотворну здатність речовини. Для розрахунків необхідно знати також і барометричний тиск, пружність парів води при заданій температурі і кімнатну температуру.

Кількість тепла (в Дж), яке пішло на нагрівання води при згоранні певної маси речовини розраховують по формулі

$$g = cm(T_2 - T_1),$$

де m – маса води, кг; C – теплоємність води, Дж/кмоль; T_1 – температура води (К) на вході калориметра; T_2 – температура води (К) на виході з калориметру.

Калорійність сухого спирту, розраховану на 1 кг, знаходять за формулою

$$Q = \frac{g}{\Delta m_r} 10^3.$$

Дослід проводять при різній швидкості протікання води і розраховують середнє значення теплотворної здатності сухого спирту. Режим роботи зазначається викладачем. Одержані дані записують в таблицю 1.

Для газоподібного палива запис результатів здійснюється ще за такою додатковою формою:

$$\begin{array}{ll} m = & h = \\ g = & T, K = \\ H = & Q = \end{array}$$

Таблиця 1

№ п/п	Початкова маса $m_0,$ г	Кінцева маса $m_1,$ г	$\Delta m_r,$ г	Температура води, Т К		Середня температура води, Т К	
				яка заходить	яка виходить	яка заходить	яка виходить

Пружність парів води в залежності від температури наведена в табл. 2.

Таблиця 2

Т, К	Пружність парів води h, мм рт.ст.	Т, К	Пружність парів води h, мм рт.ст.
287,0	11,987	292,5	16,99
287,5	12,382	293,0	17,535
288,0	12,783	293,5	18,085
288,5	13,205	294,0	18,650
289,0	13,634	294,5	19,231
289,5	14,076	295,0	19,827
290,0	14,530	295,5	20,440
290,5	14,997	296,0	21,068
291,0	15,477	296,5	21,714
291,5	15,971	297,0	22,377
292,0	16,477	298,0	23,765

2. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ РОЗЧИНЕННЯ І ТЕПЛОТИ ГІДРАТАЦІЇ СОЛІ

Для роботи необхідно: калориметр; термометр; мішалка; пробірка для солі; дистильована вода; секундомір; сіль для розчинення; джерело струму; амперметр; вольтметр; електрообігрівач.

Мета роботи:

1. Визначення теплоємності калориметричної системи методом електрообігріву.
2. Визначення питомої теплоємності розчинення солі.
3. Визначення інтегральної теплоти розчинення, тобто теплового ефекту розчинення одного моля солі в такій кількості розчинника, коли Q буде постійним – $Q_{\text{інт}}$.
4. Визначення теплоти гідратації солі – питомої і віднесеної до одного моля солі.

Тепловий ефект розчинення солі в великій кількості води дорівнює двом тепловим ефектам: зміні тепловмісту солі при руйнуванні кристалічної ґратки Q_1 , що зв'язано з поглинанням тепла і зміною тепловмісту при розчиненні частинок у розчиннику, що зв'язано з виділенням тепла Q_2 :

$$Q = Q_1 + Q_2.$$

В залежності від співвідношення величин відповідних ефектів, тепловий ефект розчинення може мати додатне або від'ємне значення. Тепловий ефект розчинення солей у воді здебільшого ендотермічний, тобто процес розчинення супроводжується поглинанням тепла і температура розчину понижується. Дуже рідко спостерігається екзотермічний тепловий ефект. Теплота розчинення заданої солі в заданому розчиннику може змінюватися, якщо змінювати кількість взятої солі і розчинника.

Визначивши теплоти розчинення солей, можна визначити і теплоту гідратації солі. **Теплотою гідратації** називають кількість тепла, яку система повинна одержати для утворення одного грам-моля твердого кристалогідрату з твердої безводної солі і відповідної кількості води. Якщо визначити послідовно тепловий ефект розчинення твердої безводної солі і тепловий ефект розчинення кристалогідрату, то із різниці можна знайти теплоту гідратації

$$Q_{\text{гдр.}} = Q_{\text{б.}} - Q_{\text{к.}}$$

$Q_{\text{б.}}$ – тепловий ефект розчинення безводної солі;

$Q_{\text{к.}}$ – тепловий ефект розчинення кристалогідрату з молекули води.

Для визначення теплоти розчинення користуються калориметром з електрообігрівачем. При визначенні теплоємності системи виходять з того, що на систему подають певну кількість тепла електрообігрівом $Q_{теор.}$ і відраховують зміну температури Δt .

Для проведення експерименту збирають прилад (калориметр). У склян-ку наливають 300 г дистильованої води (тобто 300 мл, враховуючи, що густина води при температурі досліду приблизно дорівнює 1). Склянку з мішалкою ставлять у калориметр і закривають кришкою. На кришці калориметру закріплена спіраль для обігріву. Зважують певну кількість солі (на технічних терезах), висипають її в суху пробірку і вставляють у калориметр через отвір на кришці, щоб сіль прийняла температуру калориметричної установки. (Сіль і наважка солі вказується викладачем). Коли калориметрична установка зібрана, починають налагоджувати термометр Бекмана. Термометр занурюють у воду через отвір на кришці і спостерігають за рівнем ртуті в капілярі. Рівень ртуті повинен знаходитись у нижній частині шкали. (Термометр не повинен торкатись спіралі, стінок стакану, пробірки і мішалки). Якщо рівень ртуті вищий одного градуса, або весь капіляр заповнений ртуттю, то це означає, що її багато в нижньому резервуарі і надлишок її необхідно перелити у верхній резервуар.

Для цього термометр ставлять похило, щоб нижній резервуар ртуті знаходився вище верхнього, і трошки підігривають (торкнувшись рукою

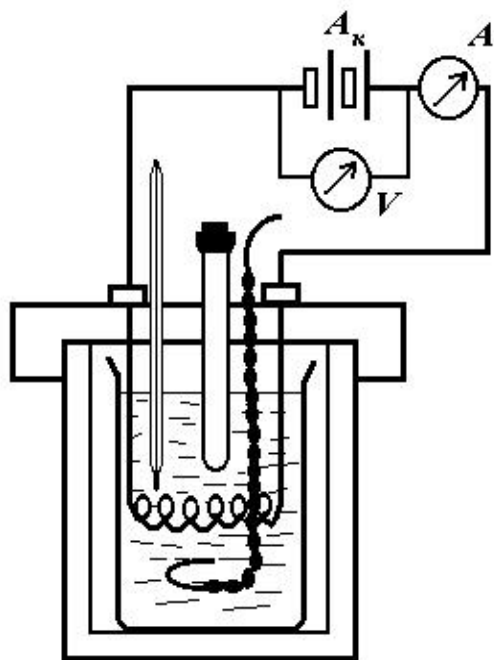


Рис.1.

нижнього резервуару). Коли частина ртуті перейде у верхній резервуар, стовпчик ртуті розривають. Для цього затискають нижній кінець термометра в руці і легким постукуванням руки по столу розривають стовпчик ртуті у капілярі. Переливання роблять до тих пір, поки при даних умовах рівень ртуті не зупиниться в середині шкали термометра Бекмана. Якщо ртуть знаходиться нижче поділок шкали або зовсім не заповнює капіляр, то це означає, що при даних умовах ртуті недостатньо і її потрібно перелити із верхнього в нижній резервуар. Тоді швидко перевертають термометр верхнім резервуаром вниз і з'єднують ртуть. Потім обережно перевертають термометр, тримаючи його похило

так, щоб запасний резервуар знаходився вище основного. Коли необхідна кількість ртуті перейде з верхнього резервуару в нижній, стовпчик ртуті розривають, як вказано вище.

Налагоджений термометр розміщують у прилад і приступають до складання електричної схеми (рис.1). Джерело струму включається тільки після перевірки електричної схеми керівником занять або лаборантом.

Потім приступають до виконання експерименту. Переміщуючи рідину в калориметрі, включаючи секундомір, починають відлік температури по шкалі термометра. Температура змінюється внаслідок теплообміну із зовнішнім середовищем. Відлік ведуть кожні півхвилини протягом 5 хвилин – це початковий період. Записавши час і покази термометра останнього відліку початкового періоду, включають струм на 3 хвилини і продовжують відлік через кожні півхвилини. При цьому для рівномірного обігріву води в стакані проводять її перемішування. Починаючи з часу включення струму, проходить нерівномірна зміна температури. Струм відключають і рівномірне падіння температур відраховують протягом 5 хвилин (через кожні півхвилини) – це кінцевий період.

Вмикання і вимикання струму проводять три рази і кожного разу записують покази приладів. Після третього вимикання струму, продовжуючи відлік, швидко висипають сіль з пробірки в стакан з водою і енергійно перемішують. При цьому сіль буде швидко розчинятись. Для більш точного визначення Δt нагрівання і Δt розчинення результати трьох періодів і чотирьох циклів безперервного відліку зміни температури з часом (три цикли і один цикл розчинення солі) заносяться на графік рис. 2.

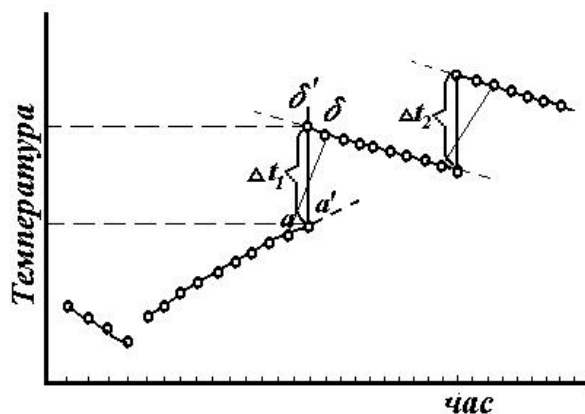


Рис. 2.

Підвищенню температури Δt для даного циклу. Аналогічно знаходять Δt для всіх циклів дослідів.

Дійсну температуру $\Delta t_{нар.}$ знаходять як середнє арифметичне

$$\Delta t = \frac{\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3}{3}.$$

Δt розчинення визначають аналогічно. Якщо після нагрівання на шкалі термометра далі не можна заміряти зміну температури розчинення солі, то дослід після нагрівання зупиняють. Термометр налагоджують на відповідні поділки шкали і проводять цикл розчинення солі.

Знаючи Δt нагрівання, вираховують кількість тепла, яка одержана водою під час її нагрівання

$$Q_{\text{екс.}} = cm \cdot \Delta t_{\text{нагр.}}$$

де c – питома теплоємність води, яку приймають за одиницю;

m – вага води, яка дорівнює її об'єму 300 мл.

Підставляючи ці значення, одержимо

$$Q_{\text{екс.}} = 300 \cdot \Delta t_{\text{нагр.}}$$

Ця кількість тепла менша за $Q_{\text{теор.}}$, у зв'язку з поглинанням тепла системою. $Q_{\text{теор.}}$ можна розрахувати, виходячи з закону Джоуля – Ленца.

$$Q_{\text{теор.}} = I \cdot U \cdot t \text{ (Дж).}$$

Виміряючи силу струму I в амперах, напругу U – у вольтах, а час проходження струму t – в секундах, визначають кількість тепла в джоулях.

Із розрахованої теоретичної кількості тепла віднімають кількість тепла, що одержана експериментально і різницю перераховують на 1 К. Це і буде кількість, яка поглинається всіма частинами калориметру – C_k .

Розраховують її, виходячи з пропорції

$$\Delta T_{\text{нагр.}} - (Q_{\text{теор.}} - Q_{\text{експ.}}),$$

$$1K - C_k,$$

$$C_k = \frac{Q_{\text{теор.}} - Q_{\text{експ.}}}{\Delta T_{\text{нагр.}}}$$

Загальна теплоємність системи дорівнює

$$C_{\text{сист.}} = C_{\text{рід.}} + C_k.$$

де $C_{\text{рід.}}$ – теплоємність калориметричної рідини, яка дорівнює:

$$C_{\text{рід.}} = cm \cdot 1K,$$

C – питома теплоємність розчину, приблизно дорівнює одиниці. Масу розчину приймають рівною об'єму, тобто 300 мл. Тоді $C_{\text{рід}}$ можна прийняти рівною 1293,6 Дж, отже

$$C_{\text{сист.}} = 1293,6 + C_k.$$

Визначивши по графіку $\Delta t_{\text{розч.}}$ і розраховавши теплоємність калориметричної системи, знаходять тепловий ефект розчинення взятої наважки солі:

$$Q_{\text{розч.}} = C_{\text{сист.}} \cdot \Delta t_{\text{розч.}}$$

Тепловий ефект розчинення, віднесений до одного грама розчиненої речовини, дає питому теплоту розчинення:

$$Q_{\text{нит.}} = Q_{\text{розч.}} / g,$$

де g – наважка солі в грамах. Молекулярна теплота розчинення дорівнює:

$$Q_M = Q_{\text{нит.}} M,$$

де M – молекулярна маса солі.

Для визначення молекулярної теплоти гідратації знаходять молекулярну теплоту розчинення безводної солі і кристалогідрату цієї солі. Різниця одержаних молярних теплот і буде теплою гідратації

$$Q_{\text{гдр.}} = Q_{\text{мб.}} - Q_{\text{мк.}}$$

Кристалогідрат розчиняють не в 0,3 кг води, а в кількості, меншій на величину, яка міститься в наважці кристалогідрату.

Правильність результатів роботи перевіряється керівником занять.

Результати досліду записуються у табл. 1 і 2:

Таблиця 1

Наважка б/в солі, 10^{-3} кг	Мол. маса б/в солі, кг/кмоль	Наважка кристалогідрату, 10^{-3} кг	Молекулярна маса кристалогідрату, кг/кмоль	Об'єм розчинника, 10^{-3} м ³	Сила струму, А	Напруга, В	Час, за який проходить струм, с	Q теоретичне, Дж	Зміна температури при нагріванні, К	Середнє значення зміни температури, К	Q практичне, Дж	Теплоємність калометр. сист., Дж
					$I_1 =$ $I_2 =$ $I_3 =$ $I_{\text{сер}} =$	$U_1 =$ $U_2 =$ $U_3 =$ $U_{\text{сер}} =$	$t_1 =$ $t_2 =$ $t_3 =$		$\Delta T_1 =$ $\Delta T_2 =$ $\Delta T_3 =$			

Таблиця 2

Зміна температури при розчиненні, К		Теплота розчинення, Дж						Теплота гідратації, Дж		
		б/в солі			кристалогідрату					
б/в солі	кристалогідрату	Q	Q_T	Q_M	Q	Q_T	Q_M	Q	Q_T	Q_M

3. ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ (НОРМАЛЬНОСТІ) СИЛЬНОЇ КИСЛОТИ ПРИ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ЇЇ СИЛЬНИМ ЛУГОМ

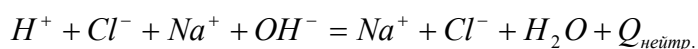
Для роботи необхідно: калориметр; термометр Бекмана; посудина для кислоти ;мішалка; розчин кислоти 0,2N ; розчин лугу 0,2N; дистильована вода; секундомір; розчини невідомої кислоти; стакан на 500 мл.

Мета роботи:

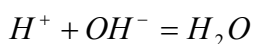
1. Ознайомлення з методами визначення теплоємності калориметричної системи;
2. визначення теплового ефекту реакції нейтралізації кислоти лугом;
3. визначення теплового ефекту розведення;
4. обчислення концентрації кислоти по теплоті нейтралізації.

Відомо, що при нейтралізації одного грам-еквіваленту будь-якої сильної кислоти сильним лугом у розбавлених розчинах виділяється 137000 калорій. Сталість теплот нейтралізації для вказаних кислот і лугів пояснюється тим, що в розбавлених розчинах реакція нейтралізації зводиться лише до утворення води із іонів H^+ , OH^- .

Наприклад:



або



Т.б. незалежно від природи аніона кислоти і катіона лугу, процес проходить з утворенням молекул води із іонів.

При нейтралізації слабої кислоти сильним лугом або навпаки, тепловий ефект реакції залежить від природи речовин, які вступають в реакцію. Ступінь дисоціації таких кислот і лугів незначна, тому процес нейтралізації супроводжується одноразово процесом дисоціації слабої кислоти або лугу на іони.

Так як тепловий ефект дисоціації може бути додатнім або від'ємним, то сумарний ефект реакції буде більший або менший як 13700 калорій.

Розпочинають роботу з визначення теплоємності калориметричної системи, яка залежить від теплоємності рідини, що знаходиться в калориметрі (кислота і луг) і від теплоємності складових частин калориметра (калориметр, мішалка, посудина для кислоти, термометр). Теплоємність калориметричної системи дорівнює:

$$C_{сист.} = AC_1 + C$$

де $C_{сист.}$ – теплоємність системи; A – вага калориметричної рідини; C_1 – питома теплоємність рідини; C – теплоємність калориметричної системи без рідини.

Тепловий ефект реакції нейтралізації, яку проводимо в даному калориметрі дорівнює:

$$Q = \Delta t \cdot C_{\text{сист.}}$$

де Δt - зміна температури калориметричної рідини під час досліду. У нашому випадку підвищення температури відбувається за рахунок теплоти, яка виділяється при нейтралізації. $C_{\text{сист.}}$ – кількість тепла, необхідна для нагрівання калориметричної системи на 1°C .

Отже, щоб знайти тепловий ефект реакції, потрібно визначити теплоємність системи і значення Δt .

Практична частина роботи зводиться до визначення Δt . при визначенні теплоємності системи виходять з того, що до системи підводять певну кількість тепла (проводять реакцію нейтралізації і розведення $\text{HCl } 0,2 \text{ N}$, $\text{NaOH } 0,1 \text{ N}$) і відмічають зміну температури Δt , що відбулась при цьому.

Цей метод в умовах лабораторії являється найбільш доцільним.

Тому, якщо для нейтралізації взяти певну кількість сильної кислоти точно визначеної концентрації і сильного лугу, то одержимо певний тепловий ефект. Даний тепловий ефект буде меншим за теоретично розрахований, в зв'язку з тим, що частина тепла, яка виділяється іде на теплообмін із зовнішнім середовищем.

Різниця між кількістю теплоти, теоретично розрахованою і одержаною при проведенні досліду, являє собою теплоту, поглинену системою при нагріванні її на Δt .

Щоб розрахувати теплоємність системи, необхідно одержану різницю теплот перерахувати на один градус Цельсія. Таким чином для визначення теплоємності системи потрібно зробити наступне:

- провести в калориметрі реакцію нейтралізації 150 мл $0,1 \text{ N}$ NaOH і 75 мл $0,2 \text{ N}$ HCl ;
- провести реакцію розведення кислоти лугом;
- знайти по графіку $\Delta t_{\text{нейтр.}}$ і $\Delta t_{\text{розв.}}$.
- розрахувати кількість теплоти, яка виділяється під час реакції; вона рівна добутку $\Delta t_{\text{нейтр.}}$ на кількість мл рідини, яка приймає участь у нейтралізації

$$Q_{\text{нейтр.}} = V_{\text{рід.}} \cdot \Delta t_{\text{нейтр.}}$$

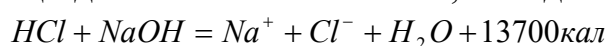
- розрахувати теплоту розведення кислоти лугом; вона дорівнює $\Delta t_{\text{розв.}}$ помножене на кількість мл рідини, що приймає участь в реакції:

$$Q_{\text{розв.}} = V_{\text{рід.}} \cdot \Delta t_{\text{розв.}}$$

Питома теплоємність розчинів приймається за одиницю тому, що розчини концентрації

$$Q_{\text{експ.}} = Q_{\text{нейтр.}} - Q_{\text{розв.}} = V_{\text{рід.}} (\Delta t_{\text{нейтр.}} - \Delta t_{\text{розв.}})$$

- розрахувати кількість тепла, яка повинна виділитись при нейтралізації даної кількості кислоти, виходячи з рівняння:



$$Q_{теор.} = \frac{0,0365 \cdot 0,2 \cdot 75 \cdot 13700}{36,5} = 205,5 \text{ кал}$$

- від кількості теплоти, розрахованої теоретично, віднімають кількість тепла, одержану практично; ця різниця дає кількість тепла, що затрачається на теплообмін з навколишнім середовищем

$$Q_{погл.} = Q_{теор.} - Q_{пр.} = 205,5 \text{ кал} - Q_{пр.}$$

- різницю перераховують на 1°C для одержання теплоємності системи, крім теплоємності рідини

$$\Delta t = \frac{(Q_{теор.} - Q_{пр.})}{1^{\circ} - \tilde{N}}$$

тоді

$$C = \frac{Q_{теор.} - Q_{пр.}}{\Delta t}$$

де C – теплоємність калориметричної системи без рідини;

$C_{сист.}$ – теплоємність всіх частин системи, враховуючи і теплоємність рідини, що дорівнює

$$C_{сист.} = V_{рід.} \cdot C_1 + C$$

Теплоємність калориметричної рідини приймається за величину, рівну об'єму рідини, оскільки питома теплоємність рідини вважається рівною одиниці.

Реакцію нейтралізації проводять таким чином:

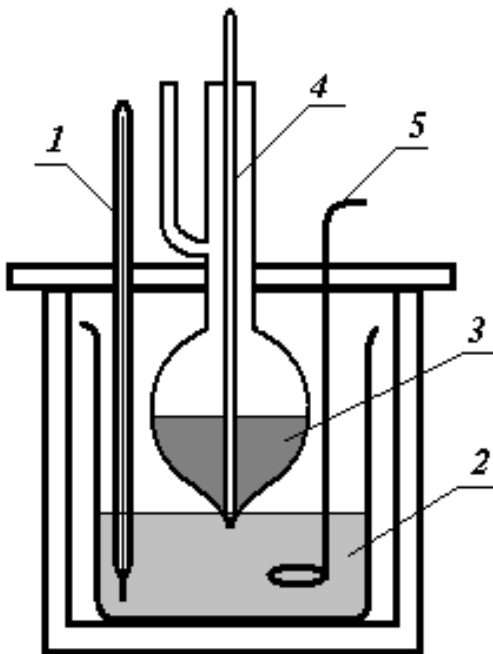


Рис. 1.

У скляний стакан, який знаходиться в калориметрі, заливають потрібну кількість лугу, вставляють туди посудину з необхідною кількістю кислоти, мішалку і термометр Бекмана, як показано на рис. 1.

По лугу, який залитий в калориметр, встановлюють термометр Бекмана так, щоб ртуть знаходилась в нижній частині шкали тому, що при реакції нейтралізації слід чекати підвищення температури. Методику встановлення термометра Бекмана приведено в роботі «Визначення теплоти розчинення і теплоти гідратації солі».

Щоб термометр приймав температуру зовнішнього середовища, зібрану установку залишають на 5-10 хв. Тільки після цього починають вести відрахунки по термометру, записуючи покази через кожні півхвилини.

Щоб розрахувати теплообмін калориметра із зовнішнім середовищем і визначити дійсну зміну температури за час процесу, весь калориметричний дослід ділиться на три періоди:

1. Початковий, який продовжується 5 хв (10 відліків постійного значення температури або рівномірної зміни її).
2. Головний, тобто час проходження реакції нейтралізації в калориметрі.
3. Заключний, який продовжується 5 хв (10 відліків постійного значення температури або рівномірної зміни її).

Коли в початковому періоді зроблено 10 відліків рівномірної зміни температури, проводимо реакцію нейтралізації. Для цього скляну паличку, яка служить затвором у посудині для у кислоти, виймають і дають витекти всій кислоті в стакан з лугом. Розчин енергійно перемішують. Як і в початковому періоді продовжують запис показів термометра. За кінець головного і початок заключного періоду приймають перший відлік рівномірної зміни температури, яка знову встановлюється. В заключному періоді, як і в початковому, роблять 10 відліків (5 хв).

При вливанні розчину кислоти в розчин лугу, крім нейтралізації проходить процес розведення кислоти при вливанні її в розчин лугу і розведення лугу за рахунок кислоти. Так як об'єм лугу великий і мало змінюється при вливанні в нього кислоти, цей процес розведення лугу не враховується. Процес розведення кислоти лугом потрібно врахувати. Ефект, який при цьому одержуються можна визначити, якщо вливати даний об'єм кислоти в об'єм чистої води, рівний об'єму розчину лугу. Практично це робиться так, як описано для реакції нейтралізації. При цьому ефект нейтралізації виключається і зміна температури характеризує тільки ефект розведення.

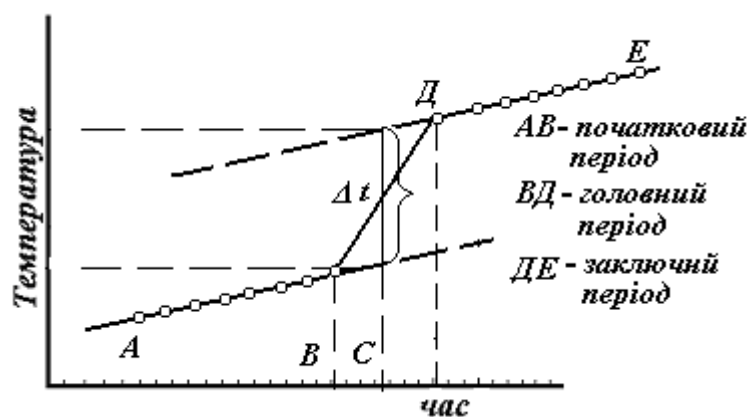


Рис. 2.

Для обчислення величини підвищення температури будують графік, де по осі ординат відкладають температуру, а по осі абсцис – час у хвиликах (рис.2).

Так як під час реакції відбувається постійний теплообмін між калориметром і зовнішнім середовищем, то потрібно зробити поправку на одержану при реакції зміну температури. Для цього на діаграмі графічно екстраполюють прямі початкового і заключного періодів, тобто обидві прямі продовжують до середини діаграми. На діаграмі визначають точки В і Д, які

вказують на кінець рівномірної зміни температури перед дослідом і момент початку нової рівномірної зміни температури після змішування.

Проміжок часу між цими періодами ділиться пополам (точка С) і через одержану точку С проводять пряму, паралельну осі ординат до перетину з обома екстрапольованими прямими. Відрізок Δt між двома точками перетину є дійсне підвищення температури. Так знаходиться Δt для реакції нейтралізації і для реакції розведення.

Знаючи Δt , розраховують теплоємність системи $C_{\text{сист.}}$, як було вказано вище. Кількість кислоти, концентрація якої потрібно визначити, і кількість луку береться по вказівці керівника занять.

Кількість кислоти і луку беруть з таким розрахунком, щоб загальний об'єм калориметричної рідини дорівнював 225 мл. Коли нам відома теплоємність системи і $\Delta t_{\text{нейтр.}}$, $\Delta t_{\text{розв.}}$, ми можемо обчислити кількість тепла, що виділяється при реакції нейтралізації і реакції розведення по формулі:

$$Q_{\text{нейтр.}} = C_{\text{сист.}} \cdot \Delta t_{\text{нейтр.}}$$

$$q_{\text{розв.}} = C_{\text{сист.}} \cdot \Delta t_{\text{розв.}}$$

Знаючи Q , q можна визначити нормальність досліджуваної кислоти по формулі:

$$N = \frac{(Q - q) \cdot 1000}{13700 \cdot V}$$

де N - нормальність кислоти; Q - теплота нейтралізації; q - теплота розведення; 13700 – тепловий ефект нейтралізації 1 грам-еквівалента; V – об'єм кислоти, взятої для нейтралізації.

Визначивши концентрацію кислоти, можна розрахувати наважку кислоти, яка бере участь у нейтралізації (a). Тепловий ефект нейтралізації кислоти, віднесений до 1 грам-еквіваленту обчислюють за формулою:

$$\Delta H = \frac{\Delta t_{\text{нейтр.}} \cdot C_{\text{сист.}} \cdot N_e}{a}$$

де N_e - грам-еквівалент кислоти; a - наважка кислоти.

Результати дослідів і обчислені дані записують у таблицю:

Таблиця 1

	$\Delta t_{нейтр}$
	$\Delta t_{розв}$
	Об'єм кислоти V
	Теплота нейтралізації, Q
	Теплота розведення, q
	Теплоємність системи, $C_{сист}$
	Нормальність кислоти, N
	Наважка кислоти, a
	Тепловий ефект, ΔH

V. ПОВЕРХНЕВІ ТА АДСОРБЦІЯ

1. ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РОЗЧИНІВ МЕТОДОМ ВІДЛІКУ КРАПЕЛЬ (СТАЛАГМОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ)

Для роботи необхідні: сталагмометр; пікнометр; стаканчик на 50 мл.

Вільна поверхнева енергія, вірніше, надлишок вільної енергії на одиницю площі поверхневого шару на межі розділу рідина – повітря, називається *поверхневим натягом*, а на межі розділу рідина – рідина – *граничним натягом* σ .

Одиницями виміру поверхневого натягу може бути Дж/м² у випадку, коли його розглядають як надлишок вільної енергії поверхні розділу двох фаз, що накопичується на цій поверхні за рахунок некомпенсованих міжмолекулярних сил, і в Н/м у випадку, якщо розглянути роботу утворення одиниці нової поверхні.

Існує декілька методів визначення поверхневого натягу.

Найбільш розповсюдженим методом є сталагмометричний (метод відліку крапель).

В основі методу лежить експериментально встановлене положення, що вага краплі, яка повільно відривається під дією сили тяжіння від кінця вертикальної трубки сталагмометра, буде тим більшою, чим більший поверхневий натяг рідини на межі з повітрям.

Вважається, що сила поверхневого натягу F , що діє вертикально по колу трубки, приблизно рівна $F = 2\pi r\sigma$, підтримує краплю, зрівноважуючи її вагу P . У момент відриву краплі можна вважати ці сили рівними:

$$F = 2\pi r\sigma = P, P = mg,$$

де F – сила поверхневого натягу; P – сила ваги краплі; σ – коефіцієнт пропорційності, який зв'язує силу поверхневого натягу з периметром (в даному випадку, з довжиною кола капіляру, з якого витікає рідина).

При $2\pi r = 0,01$ м коефіцієнт пропорційності рівний силі поверхневого натягу, тобто $F = \sigma$.

Визначення радіусу капіляру зв'язане з деякими труднощами і тому практично визначають поверхневий натяг відносно стандартної рідини з відомим поверхневим натягом. Стандартною рідиною може бути тільки така рідина, яка утворює краплі, близькі по об'єму до крапель досліджуваної рідини.

При утворенні краплі сила поверхневого натягу досліджуваної речовини дорівнює $F=2\pi r\sigma$ (якщо вимірювання проводиться в одному і тому ж сталагмометрі).

Силу поверхневого натягу визначити важко, тому при експериментальних дослідженнях визначають вагу краплі, яка в момент відриву приблизно дорівнює силі поверхневого натягу.

Сила ваги одної краплі досліджуваної рідини

$$P = mg = \frac{V_p \rho g}{n},$$

де V_p – об'єм рідини, що витікає з сталагмометра;

ρ – густина рідини;

n – число крапель досліджуваної рідини в об'ємі;

g – прискорення сили земного тяжіння.

Аналогічний вираз при одному і тому ж об'ємі приладу можна записати і для стандартної рідини

$$P_o = \frac{V_o \rho_o g}{n_o}.$$

Беруть співвідношення цих рівнянь

$$\frac{P}{P_o} = \frac{\frac{V_p \rho g}{n}}{\frac{V_o \rho_o g}{n_o}} = \frac{n_o \rho}{n \rho_o}.$$

А так як

$$\frac{F}{F_o} = \frac{P}{P_o}, \text{ тоді } \frac{\sigma}{\sigma_o} = \frac{n_o \rho}{n \rho_o}.$$

Розв'язавши це рівняння відносно поверхневого натягу досліджуваної речовини, одержуємо розрахункову формулу:

$$\sigma = \sigma_o \frac{n_o \rho}{n \rho_o},$$

де σ_o, ρ_o – поверхневий натяг і густина стандартної рідини.

Якщо за стандартну рідину береться вода, то σ_o при температурі досліді беруть з табл. 2, що знаходиться в кінці опису. ρ_o для води приблизно рівна одиниці.

При досліджуванні розведених розчинів (розчини ізоамілового спирту) густину ρ також можна прийняти за 1.

Густина концентрованих розчинів хлористого натрію береться з табл. 4, а густина води в залежності від температури – з табл. 3.

При дослідженні чистих рідин їх густину необхідно визначити. n, n_o – число крапель стандартної і досліджуваної речовини, визначається з допомогою сталагмометра.

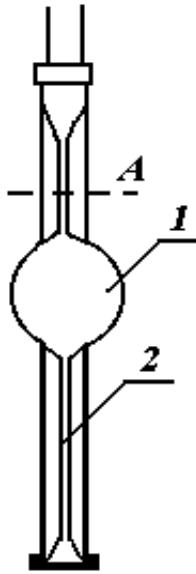


Рис.1.
Сталагмометр.

На рис.1 схематично зображений сталагмометр. Піпетка має розширену частину 1 і капіляр 2. Рідина, що витікає з сталагмометру, збирається в краплю, що звисає на нижньому, плоскому добре відшліфованому кінці сталагмометра. Крапля відривається від поверхні диску в той момент, коли сила ваги її на незначну величину перевищує силу поверхневого натягу, що утримує краплю.

Визначення поверхневого натягу зводиться до відліку кількості крапель, що витікають з капіляру.

Через каучукову трубку, що знаходиться на верхньому кінці втягують рідину вище мітки. Відлік крапель починають тоді, коли рідина проходить мітку. Відраховують число крапель від мітки до останньої краплини.

Спочатку проводять виміри із стандартною рідиною, якщо це вода, то немає необхідності сушити сталагмометр при переході до водних розчинів. Визначення ведуть, починаючи з розбавлених розчинів, переходячи до більш концентрованих. Для кожного розчину визначення кількості крапель проводять не менше трьох разів і знаходять середню кількість крапель. З одержаних даних розраховують поверхневий натяг розчинів поверхнево-активних і поверхнево-неактивних речовин. Будують ізотерму поверхневого натягу в координатах $\sigma = f(C)$.

Результати дослідів і розрахункові дані записуються в табл. 1.

Таблиця 1

Кількість крапель		Густина, кг/м ³	Поверхневий натяг, Н/м·10 ⁻²
Дослід	Середнє значення		
1			
2			
3			

Таблиця 2

Поверхневий натяг води в залежності від температури

Т, К	Поверхневий натяг води, Н/м·10 ⁻²
273	75,64
283	74,22
293	72,75
303	71,18
313	69,56
323	67,91
333	66,18

Таблиця 3

Густина води в залежності від температури

Т, К	Густина, кг/м ³	Т, К	Густина, кг/м ³	Т, К	Густина, кг/м ³
277	1000,00	286	999,40	295	997,80
278	999,99	287	999,30	296	997,65
279	999,97	288	999,13	297	997,32
280	999,93	289	998,97	298	997,07
281	999,88	290	998,80	299	996,81
282	999,81	291	998,62	300	996,54
283	999,73	292	998,43	301	996,26
284	999,63	293	998,23	302	995,97
285	999,52	294	998,02	303	995,67

Таблиця 4

Густина розчинів NaCl при 293 К

Конц. NaCl, н.	Густина, кг/м ³
0,1	994,7
0,25	1003,1
0,5	1018,5
1,0	1032,8

2. ВИЗНАЧЕННЯ ПЛОЩІ ТА ДОВЖИНИ МОЛЕКУЛИ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ

Для виконання роботи потрібно визначити поверхневий натяг декількох розчинів поверхнево-активної речовини різної молярної концентрації (за вказівкою викладача). Вимірювання поверхневого натягу проводять сталагмометричним методом, як описано вище.

Для визначення величини адсорбції знаходять різницю величини поверхневого натягу σ_2 і σ_1 , які виміряли для двох сусідніх розчинів різної молярної концентрації $c_2(X)$ і $c_1(X)$. Цю різницю $\sigma_2 - \sigma_1 = \Delta\sigma$ і $c_2(X) - c_1(X) = \Delta c(X)$ підставляють у рівняння Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c},$$

де Γ – величина адсорбції, моль/м²;

$c(x)$ – молярна концентрація поверхнево-активної речовини, моль/м³;

R – газова стала, дорівнює 8,31 Дж/моль·К;

T – абсолютна температура, К;

σ – поверхневий натяг, Дж/м².

В цьому випадку в якості $c(x)$ беруть середнє арифметичне $\frac{c_1(x) + c_2(x)}{2}$.

Потім розраховують $c_{cp}(x)$ і будують графік залежності $\frac{c_{cp}(x)}{\Gamma}$ (вісь ординат) від $c_{cp}(x)$ (вісь абсцис). Проводять пряму, за тангенсом кута якої знаходять Γ .

Одержані дані заносять в таку таблицю:

№№ п/п	$c(x)$, моль/м ³	σ , Дж/м ²	$c_{cp}(x)$, моль/м ³	$\Delta c(X)$, моль/м ³	$\Delta\sigma$, Дж/м ²	Γ , моль/м ²	$c_{cp}(x)$ моль/м ³

Розрахувати площу (S) і довжину (l) молекули поверхнево-активної речовини:

$$S_o = \frac{l}{\Gamma_{max} \cdot N} = \frac{\Gamma_{max} \cdot M(X)}{\rho},$$

де N – постійна Авогадро, дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

Γ_{max} – величина граничної адсорбції, моль/м²;

$M(X)$ – молярна маса ПАР, кг/моль;

ρ – густина ПАР, кг/м³.

3. АДСОРБЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ НА АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛЛІ

Ізотерми адсорбції ряду речовин із розчину на поверхні твердого тіла в області середніх концентрацій задовільно описуються емпіричним рівнянням Фрейндліха:

$$\frac{X}{m} = K \cdot c^n, \quad (1)$$

де X – кількість адсорбтиву, ммоль;

m – маса адсорбенту, кг;

$\frac{X}{m}$ – величини адсорбції, ммоль/кг;

K і $\frac{1}{n}$ – емпіричні константи, залежні від природи адсорбенту і адсорбтиву;

c – рівноважна молярна концентрація адсорбату, моль/м³.

Величина адсорбції $\frac{X}{m}$ або a розраховується за формулою:

$$a = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m}. \quad (2)$$

Прологарифмувавши рівняння (1), одержимо:

$$\lg \frac{X}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg c. \quad (3)$$

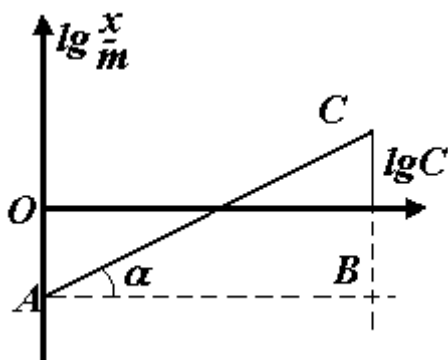
Одержане рівняння є рівнянням прямої лінії.

Для визначення K і $\frac{1}{n}$ знаходять логарифми значень c і $\frac{X}{m}$ і будують графік (див. рисунок: по осі абсцис $\lg c$, а по осі ординат $\lg \frac{X}{m}$). Величина відрізка AO

дорівнює $\lg K$. За значенням логарифму знаходять K . Постійна $\frac{1}{n}$ дорівнює $\operatorname{tg} \alpha$

або відношенню довжин відрізків CB і AB ,

$$\text{тобто } \frac{1}{n} = \frac{CB}{AB}.$$



Хід роботи

У чотири колбочки поміщають по 1 г активованого вугілля і наливають із бюретки по 25 мл розчинів оцтової кислоти різної молярної концентрації (0,05; 0,1; 0,2; 0,4 моль/л). Колбочки періодично

збовтують близько 20 хвилин. Потім розчини фільтрують через паперові фільтри в сухі колбочки, відкидаючи перші 3–5 мл фільтрату (для уникнення похибок за рахунок адсорбції кислоти на фільтрі). Рівноважну молярну концентрацію кислоти у фільтраті визначають титруванням 5 мл розчину розчином $NaOH$ ($c(NaOH) = 0,1$ моль/л) у присутності фенол-фталеїну. Кожний розчин титрують 2–3 рази. Потім за формулою (2) розраховують величину адсорбції оцтової кислоти, а також знаходять $lg\ c$ і $lg\ \frac{X}{m}$.

Результати розрахунків заносять у таку таблицю:

Таблиця 1

c_0 моль/м ³	c , моль/м ³	X/m , кмоль/кг	$lg\ c$	$lg\ X/m$	K	$1/n$
50						
100						
200						
400						

Користуючись даними таблиці, будують ізотерму адсорбції оцтової кислоти, при цьому на осі абсцис відкладають рівноважну молярну концентрацію c , а на осі ординат – значення $\frac{X}{m}$. Постійні K і $\frac{1}{n}$ у рівнянні Фрейндліха визначають, як було вказано, з графіку залежності $lg\ \frac{X}{m}$ від $lg\ c$.

4. ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ЗАБАРВЛЕНИХ РЕЧОВИН ІЗ РОЗЧИНІВ

У ряд пробірок помістити по 1 мл розчину з масовою часткою 0,02% метиленової сині, $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, золю $Fe(OH)_3$, конго червоного, водного розчину фуксину і 1 мл спиртового розчину фуксину. Потім додати в усі пробірки по 0,2 г активованого вугілля, перемішувати протягом 2–3 хв і відфільтрувати. Спостерігати зміну забарвлення та пояснити явище адсорбції.

Результати роботи занести в таблицю:

Таблиця 1

Назва розчину							
Забарвлення розчину до адсорбції							
Забарвлення розчину після адсорбції							
Висновок про характер адсорбції							

5. ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ІЗОАМІЛОВОГО СПИРТУ З РОЗЧИНУ ЗА ДОПОМОГОЮ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Для роботи необхідно: 0,1 моль/л розчин ізоамілового спирту; сталагмометр; штатив з пробірками; активоване вугілля.

Поверхневий натяг розчину визначити сталагмометричним методом, описаним в роботі 1. Потім помістити 10 мл цього розчину у пробірку, додати 0,2 г активованого вугілля і перемішувати протягом 2–3 хв. Відфільтрувати розчин і знову визначити його поверхневий натяг. Пояснити, чому він змінився.

6. ВИЗНАЧЕННЯ ПОВНОЇ ОБМІННОЇ ЄМНОСТІ (ОЄ) КАТІОНІТУ

Для роботи необхідно: 0,1 моль/л NaOH; 0,1 моль/л розчин HCl; мірна колба на 250 мл; катіоніт; індикатор.

Обмінна ємність – це кількість еквівалентів (ммоль) речовини адсорбованої 1 г адсорбента.

У колбу об'ємом 250 мл помістити 1 г катіоніту, додати 100 мл 0,1 моль/л розчину NaOH, перемішати і залишити на 1 годину. Після цього відібрати піпеткою 25 мл розчину і перенести її в колбу для титрування. До проби додати 1–2 краплі індикатора і відтитрувати 0,1 кмоль/м³ розчином HCl до зміни забарвлення індикатора. Обмінну ємність вираховують за формулою

$$OE = 100 \cdot C_{NaOH} - 4V_{HCl} \cdot C_{HCl}$$

7. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЛІКАРСЬКОЇ РЕЧОВИНИ (ГЛЮКОНАТУ КАЛЬЦІЮ) В РОЗЧИНІ МЕТОДОМ ЙОНООБМІННОЇ АДСОРБЦІЇ

Для роботи необхідно: глюконат кальцію; Н-катіоніт; 0,1 М розчин NaOH; індикатор метиловий оранжевий.

УВАГА! Під час роботи з колонкою не можна допускати проникнення повітря в іоніт. Рівень рідини не повинен опускатися нижче верхнього рівня йоніту.

Через колонку з Н-катіонітом повільно пропускають 20 мл досліджуваного розчину, який містить глюконат кальцію. Потім колонку промити 25 мл дистильованої води, збираючи її в ту ж колбу. Весь зібраний фільтрат відтитрувати 0,1 М розчином NaOH з індикатором метиловим оранжевим. Вміст глюконату кальцію вирахувати за формулою:

$$\omega = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot E_{глюкСа} \cdot 100}{1000 \cdot V_{піпетки}}$$

8. ЗНЕСОЛЕННЯ ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ ІОНІТІВ

Для роботи необхідно: Н-катіоніт; ОН-аніоніт; оксалат амонію; нітрат аргентуму; піпетка; штатив з пробірками; метилоранж.

Для знесолення води слід взяти водопровідну воду. За допомогою якісних реакцій визначають у воді йони хлору (реакцією з AgNO_3) і йони кальцію (реакцією з оксалатом амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Через колонку з Н-катіонітом пропустити повільно 25 мл води з водогону, потім промити 25 мл дистильованої води. З отриманого розчину відібрати піпеткою по декілька крапель у 2 пробірки. В 1-й з них перевірити наявність іонів Ca^{2+} (реакція з $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$), в 2-й – наявність іонів H^+ (метилоранж). З одержаного попереднього розчину відібрати 25 мл і пропустити через колонку з ОН-аніонітом та промити 25 мл дистильованої води. Відібрати в пробірку декілька крапель розчину і перевірити наявність іонів Cl^- .

9. РОЗДІЛЕННЯ ІОНІВ Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФІЇ НА ОКСИДІ АЛЮМІНІЮ

Для роботи необхідно: Al_2O_3 ; металевий штатив; розчини CuSO_4 , FeCl_3 і CoCl_2 .

Колонку з адсорбентом (Al_2O_3) закріпити у штатив і пропустити через неї 1 мл суміші, що складається з рівних об'ємів розчинів CuSO_4 , FeCl_3 і CoCl_2 з масовою часткою 0,1%. Спостерігати забарвлення розчину. В лабораторному журналі замалювати шари адсорбенту відповідними кольорами.

10. ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ МІЦЕЛОУТВОРЕННЯ (ККМ) В РОЗЧИНАХ ПАР

Величина критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) – важлива колоїдно-хімічна характеристика поверхнево-активних речовин (ПАР). Вона зв'язана з олеофільно-гідрофільним балансом молекул ПАР, характеризує їх схильність до утворення міцелярних структур і служить мірою олеофільності цих структур.

Визначення ККМ в розчинах ПАР ґрунтується на вимірюванні об'ємних або поверхневих властивостей розчинів при вимірюванні концентрацій.

Частинки колоїдної фази – міцели за здатністю адсорбуватись, проводити електричний струм, розсіювати світло і т.д., відрізняються від окремих іонів або молекул ПАР. Тому перехід окремих молекул чи іонів ПАР в агрегований стан з підвищеною концентрацією розчинів різко змінює хід кривої концентраційної залежності поверхневого натягу, електропровідності, світлорозсіювання, густини, коефіцієнта рефракції, в'язкості тощо. Точка перетину двох ліній, з яких одна виражає концентраційну залежність властивостей молекулярно-дисперсного розчину ПАР, а друга – таку ж залежність для розчину з утворенням міцел, приймається за ККМ.

Концентрацію міцелоутворення можна також визначити як момент виникнення у розчину таких властивостей, які зумовлені появою міцел. Так міцелоутворення надає розчинам здатність до солюбілізації, тобто колоїдного розчинення олеофільних речовин, що легко виявити по забарвленню вище ККМ, яке виникає при насиченні розчинів водонерозчинним барвником.

ККМ, визначені для однієї і тієї ж речовини, не завжди співпадають. Це завжди виникає з виникненням різних умов визначення, зумовлених специфікою методу: накладанням зовнішнього електричного поля в методі електропровідності, впливом іонів барвника-індикатора і т.д. Особливо відрізняються (в бік завищення) величини ККМ, визначені дифракцією рентгенівського опромінення, в зв'язку з тим, що цей метод фіксує виникнення пластинчатих міцел, не реагуючи на присутність в розчині міцел сферичного типу.

а) Визначення ККМ по поверхневому натягу

Асиметрія молекулярної будови молекули ПАР особливо чітко виявляється в їх специфічній властивості – поверхневій активності на межі розділу фаз, тобто здатності знижувати міжфазову вільну поверхневу енергію σ в результаті адсорбції згідно термодинамічного рівняння Гіббса:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$$

На відміну від окремих молекул чи іонів ПАР, які мають граничну асиметричну молекулярну структуру, міцели сферичного типу, які виникають при ККМ, володіють більш симетричною будовою. Завдяки орієнтації

міцелоутворюючих частинок групами назовні, такі міцели рівномірно гідратовані з усіх сторін і майже не володіють поверхневою активністю. Тому поверхневий натяг водних розчинів ПАР різко зменшується із зростанням концентрації до величини ККМ, після чого майже не змінюється з підвищенням концентрації. На кривих залежності поверхневого натягу від логарифму концентрації спостерігається різкий злам, абсциса якого відповідає ККМ.

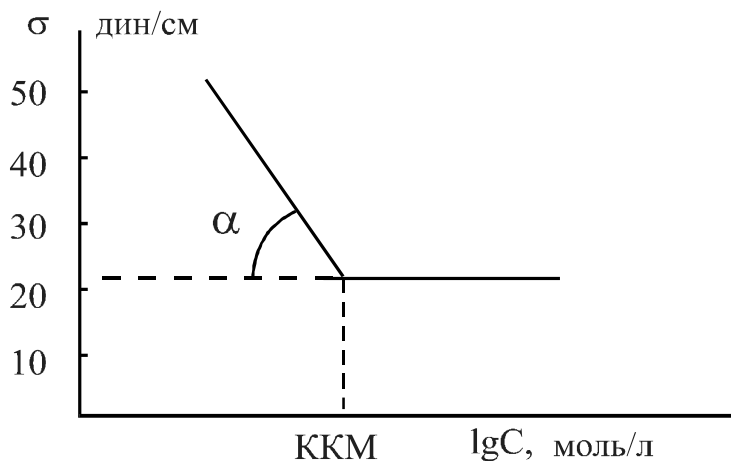


Рис.1

Метод поверхневого натягу володіє тією перевагою, що точність визначення майже не залежить від вимірної ККМ, тобто вона майже однакова для речовин з довгим або коротким ланцюгом, так як поверхневий натяг у всіх випадках змінюється практично на одну і ту ж величину. Точність вимірювання ККМ іншими методами знижується із зменшенням цієї величини. Середня квадратична похибка при визначенні ККМ по поверхневому натягу становить 2-3%. Крім цього, вимірювання поверхневого натягу дозволяє оцінити поверхневу активність даної речовини і розрахувати величину адсорбції Гіббса (надлишок розчиненої речовини) відповідно до рівняння Гіббса і площу, що займає молекула в насиченому адсорбційному шарі.

Хід роботи

Готують 8-10 розчинів ПАР різної концентрації з таким розрахунком, щоб очікувана ККМ припадала приблизно на середину охопленого інтервалу концентрацій.

Для цього з вихідного 0,1М розчину ПАР послідовним розведенням в 10 разів готують по 50–100 мл 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} М розчинів. З них зручно готувати розчини будь-якої проміжної концентрації. Для приготування 10 мл $x \cdot 10^{-n}$ М розчину слід до x мл $10^{-(n-1)}$ М розчину додати $(10-x)$ мл води.

При приготуванні розчинів ПАР, які гідролізують (мила жирних кислот, олеати, каніфолеві мила і т.д.), розчини необхідно розводити 0,001М розчином луку для пригнічення гідролізу і запобігання утворенню кислих мил і вільних органічних кислот при високих розведеннях. Розчини ПАР, які не гідролізують,

розводять дистильованою водою. Готують розчини в колбочках з притертими пробками.

Поверхневий натяг вимірюють методом відліку крапель за допомогою сталагмометра (згідно методики роботи 1, див. вище). Далі будують графік залежності $\sigma=f(\lg C_{\text{пар}})$. За різким зломом кривої визначають концентрацію, яка відповідає ККМ (рис.1).

Для неіоногенної ПАР можна визначити максимальну адсорбцію Γ_{∞} за рівнянням $\Gamma = -\frac{d\sigma}{d \ln CRT} \frac{1}{RT}$, розрахувавши похідну $\frac{d\sigma}{d \ln C}$ за тангенсом кута нахилу лінійної ділянки кривої, що знаходиться до точки перегину ($\text{tg}\alpha$, рис.1.8). Знаючи Γ_{∞} , знаходять площу q , що припадає на одну молекулу ПАР в насиченому адсорбційному шарі:

$$q = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}$$

б) Кондуктометричне визначення ККМ

Колоїдні іоногенні ПАР відносно електропровідності в дуже розведених розчинах ведуть себе подібно до звичайних неорганічних сильних електролітів. При цьому залежність еквівалентної електропровідності λ від концентрації (до ККМ) виражається прямою лінією з незначним негативним нахилом:

$$\lambda = f(\sqrt{C})$$

Проте, на відміну від звичайних сильних електролітів, в колоїдних електролітах при невеликій концентрації (що відповідає ККМ) спостерігається злам, після якого з підвищенням концентрації величина λ знижується більш круто (рис.2,а).

Це пояснюється тим, що йонні міцели, які утворюються, хоча і переносять струм, але внаслідок великого розміру менш рухливі в електричному полі, ніж неагреговані йони. Крім цього, сильне електростатичне притягання з боку заряджених міцел зв'язує частину противіонів на їх поверхні. Таке блокування електричних зарядів знижує електропровідність.

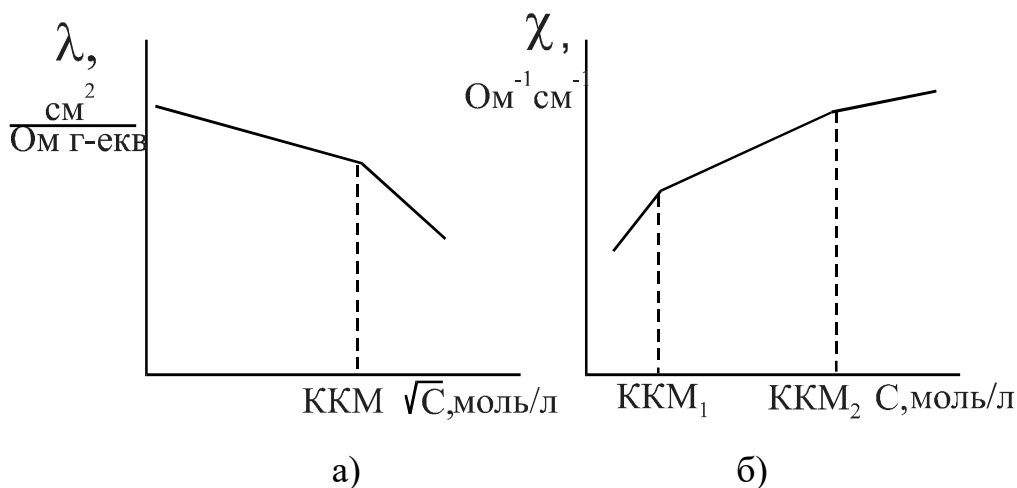


Рис.2

Тому кондуктометричне визначення величини ККМ ґрунтується на вимірюванні електропровідності водних розчинів ПАР різної концентрації.

Практично, визначаючи ККМ, зручно розглядати криві залежності питомої електропровідності від концентрації (рис.2,б). В області істинного розчину питома електропровідність лінійно зростає з підвищенням концентрації. При досягненні ККМ, крива зазнає злам, після якого зростання електропровідності з концентрацією сповільнюється, внаслідок причин, розглянутих вище. В деяких випадках, зокрема в розчинах мил жирних кислот (більше C_{12}), спостерігається другий злам на кривій залежності $\chi=f(C)$ при більш високій концентрації (ККМ₂). Цю другу критичну концентрацію можна виявити і деякими іншими методами. ККМ відповідає, очевидно, зміні ступеня асоціації молекул мила, укрупненню міцел, зміні їх форми.

Хід роботи

Вимірювання електропровідності розчинів ПАР проводять в спеціальній посудині за допомогою реохордного містка (рис.1.10), призначеного для вимірювання опорів розчинів електролітів при змінному струмі.

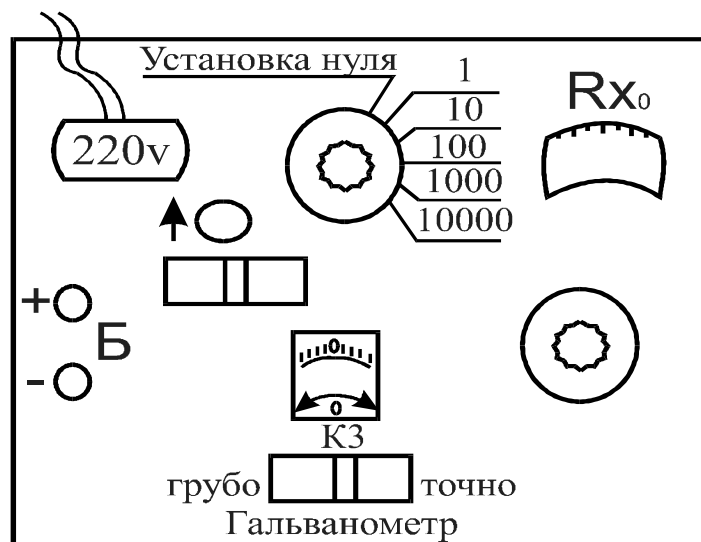


Рис.1.10. Реохордний місток Р-38 (вигляд передньої панелі мосту).

Послідовність проведення вимірів на реохордному містку Р-38 слідуюча:

1. Підвести до гнізд приладу напругу 220 Вольт частотою 50 Гц, перемикач "Живлення" переключити в положення "∞".
2. Перемикач важеля порівняння встановити в положення "Виставлення нуля" і встановити перемикач "Гальв." в положення "Точно", повертанням коректора на гальванометрі встановити стрілку в нульове положення.
3. Встановити перемикач "Гальв." в положення "Грубо" і зрівноважити міст обертанням рукояток важеля порівняння і реохорду, потім перевести

перемикач "Гальв." в положення "Точно" і повертанням рукоятки реохорду дорівнюважити міст.

4. Вимірювання електролітів при підвищеній частоті до 500 Гц проводиться таким же чином, як і на частоті 50 Гц.

Для визначення величини питомої електропровідності розчинів ПАР, необхідно знати константу (ємність опору) кондуктометричної посудини K . Це коефіцієнт пропорційності, величина якого залежить від площі електродів, відстані між ними, від форми посудини та інших факторів. Для того, щоб визначити величину константи посудини, в кондуктометричну посудину необхідно налити 0,01N розчину КСІ до повного занурення електродів і вимірюють відповідний опір R_0 . Значення K розраховують за формулою:

$$K = \chi_0 R_0$$

де χ_0 – питома електропровідність 0,01N розчину КСІ при температурі експерименту.

Питома електропровідність 0,01N розчину КСІ в залежності від температури

Температура, °С	Питома електропровідність, Ом ⁻¹ · см ⁻¹	Температура, °С	Питома електропровідність, Ом ⁻¹ · см ⁻¹
18	0,1225	22	0,1332
19	0,1251	23	0,1359
20	0,1278	24	0,1386
21	0,1405	25	0,1413

Після знаходження величини константи кондуктометричної посудини, вимірюють опори розчинів ПАР різної концентрації також за допомогою реохордного містка (від менших концентрацій до найбільшої), оскільки загальна електропровідність – величина, обернено пропорційна опору, тобто:

$$W_{p-ny} = \frac{1}{R_{p-ny}}$$

Для цього готують 8–10 розчинів ПАР з вихідного розчину (за вказівкою викладача) шляхом розведення попереднього розчину вдвічі. Рекомендується готувати розчини ПАР безпосередньо перед вимірюванням їх опорів з метою уникнення можливого гідролізу ПАР.

Після вимірювання відповідних значень опорів R_{p-ny} розчинів ПАР розраховують питому та еквівалентну електропровідності кожного розчину за формулами:

$$\chi_{p-ny} = K \cdot W_{p-ny} = \frac{K}{R_{p-ny}}$$

де χ_{p-ny} – питома електропровідність розчину ПАР,
K – константа (ємність опору) кондуктометричної посудини;
R_{p-ny} – опір розчину ПАР.

$$\lambda_{p-ny} = \frac{\chi_{p-ny} \cdot 1000}{C_{p-ny}}$$

де λ_{p-ny} – еквівалентна електропровідність розчину ПАР;
C_{p-ny} – нормальна концентрація розчину, виражена в г-екв/л.

На основі одержаних даних будують графічні залежності: $\chi=f(C)$ та $\lambda=f(C)$ і визначають значення ККМ.

Результати експерименту та розрахунків записують в наступуючу таблицю:

Концентрація розчину C , моль/л	Опір розчину R , Ом	Константа (ємність опору) посудини K	Питома електропровідність χ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	Еквівалентна електропровідність λ , см ² /Ом·г-екв	\sqrt{C}

VI. РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

1. ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ РОЗЧИНЕНОЇ РЕЧОВИНИ КРІОСКОПІЧНИМ МЕТОДОМ

Для роботи необхідно: кріоскоп; пробірка для розчину з мішалкою; термометр Бекмана; стаканчик фарфоровий; лід; сіль; речовина і розчини для дослідження.

Виходячи з сучасної теорії розведених розчинів, встановлена залежність пониження точки замерзання ΔT розчинника від концентрації розчиненої в ньому речовини:

$$\Delta T = \frac{K_{кр} \cdot g}{g_o \cdot M},$$

де $K_{кр}$ – кріоскопічна стала; g – вага розчиненої речовини, кг; g_o – вага розчинника, кг; M – молекулярна маса розчиненої речовини. Це рівняння справедливе для розведених розчинів, що не дисоціюють на йони, а також неасоційованих.

Розв'язавши це рівняння відносно молекулярної маси M , експериментально визначаючи величини, що входять до нього, можна розрахувати молекулярну вагу неелектроліту:

$$M = \frac{K_{кр} \cdot g}{g_o \cdot \Delta T},$$

де g_o – вага розчинника, кг (її можна брати і в об'ємних одиницях, знаючи густину розчинника). Для води густина приблизно дорівнює 1.

Визначаючи експериментально пониження температури замерзання розчину неелектроліту, можна розрахувати його молярність, виходячи з того, що кріоскопічна стала $K_{кр}$ – молярне пониження точки замерзання розчинника, тобто таке пониження температури, яке спостерігається, коли в 1 кг розчинника розчинений 1 моль речовини.

Молярну концентрацію розчину неелектроліту визначають за формулою:

$$m = \frac{\Delta T}{K_{кр}}.$$

Значення кріоскопічної сталої залежить від властивостей і виражається рівнянням:

$$K_{кр} = \frac{R \cdot T_{зам}^2 \cdot M_o}{\lambda_{зам}} = \frac{R \cdot T_{зам}^2}{l_{зам}},$$

де R – газова стала в калоріях; T – абсолютна температура замерзання розчинника; M_o – молекулярна маса розчинника; $\lambda_{зам.}$ – молекулярна теплота замерзання розчинника; $l_{зам.}$ – питома теплота замерзання розчинника.

Температури замерзання деяких розчинників, а також кріоскопічні сталі приведені в табл. 2, що знаходиться в кінці опису.

У випадку слабких електролітів число молекул і йонів у i разів більше числа початково взятих молекул:

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

де i – коефіцієнт Вант-Гоффа; α – ступінь дисоціації; n – число йонів, які утворюються з однієї молекули. Тому рівняння для пониження температури замерзання у випадку слабких електролітів можна записати в такому вигляді:

$$\Delta T = \frac{K_{kp} \cdot g}{g_o \cdot M} \cdot i.$$

Для електролітів, молекулярна маса яких невідома, розв'язуючи це рівняння, одержимо:

$$M = \frac{K_{kp} \cdot g}{g_o \cdot \Delta T} \cdot i.$$

У випадку слабких електролітів, при відомій молекулярній масі, можна підрахувати коефіцієнт Вант-Гоффа:

$$i = \frac{g_o \cdot \Delta t \cdot M}{g \cdot K_{kp}}.$$

Знаючи i , підраховують ступінь дисоціації електролітів

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

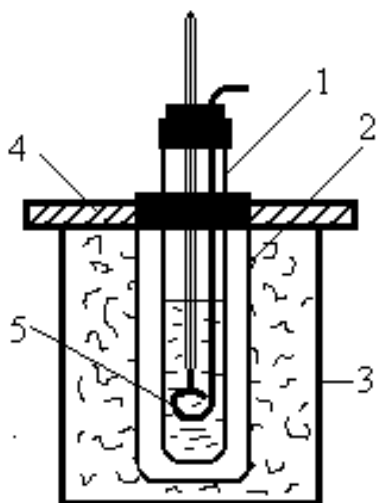


Рис.1

Прилад для кріоскопічних вимірювань, зображений на рис. 1, складається з таких частин. Пробірка 1 закріплена на коркові в металевому посуді 2, який відіграє роль повітряної сорочки. Стакан 3, в який поміщають охолоджуючу суміш, закривається криш-кою 4 з двома отворами, в один з яких вставляють корок для пробірки 1, а в другий – мішалку 5.

Перш ніж приступити до роботи, необхідно ознайомитися з термометром Бекмана (рис. 2.).

Особливістю цього термометра є велика довжина шкали (приблизно 5 см на 1 К) і наявність у верхній частині термометра запасного резервуара з

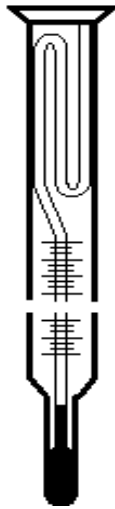


Рис. 2. Термометр Бекмана

ртуттю, який дає можливість змінювати кількість ртуті в робочій частині термометра. Велика довжина шкали дозволяє робити відліки з необхідною для вимірів точністю, а запасний резервуар дає можливість встановлювати термометр на різні температурні інтервали.

Шкала термометра розділена на 5 К, кожний градус ділиться на десять долі, а кожна десята доля в свою чергу ділиться на соті долі; тисячні долі можуть бути приблизно розраховані за допомогою лупи.

Термометр для криоскопічних вимірів налагоджується так, щоб при температурі замерзання рівень ртуті знаходився між третім і п'ятим градусами. Перед налагодкою термометра перевіряють його покази при умовах, необхідних для роботи. Якщо рівень ртуті в капілярі не буде встановлюватися між 3 К і 5 К, термометр необхідно налагодити. Це робиться наступним чином: затискають рукою нижній резервуар ртуті, тобто нагрівають його і з'єднують із стовпчиком ртуті в верхньому резервуарі. Якщо в нижньому резервуарі був надлишок ртуті, тобто ртуть піднімалась у попередньому досліді вище п'ятого градуса, то після з'єднання обох резервуарів необхідно частину ртуті перевести в верхній резервуар. Для цього термометр повертають верхнім резервуаром вниз. Якщо ртуть у попередньому досліді опускалась нижче нуля, тобто в нижньому резервуарі ртуті недостатньо, то частину ртуті необхідно перелити з верхнього в нижній резервуар.

Для цього з'єднують верхній і нижній резервуар, і нижній резервуар охолоджують в суміші льоду і води. Після того, як ртуть перейде в деякій кількості в потрібному напрямку, розривають стовпчик ртуті в капілярі. Нижній резервуар затискають у долоні і легким постукуванням однієї руки по другій розривають стовпчик ртуті. У випадку, коли ртуть не зупиняється в потрібному інтервалі температур, налагодження повторюють.

Налагоджений термометр залишають у стакані з льодом і приступають до наступної операції.

Розчинник наливають у пробірку в такій кількості, щоб після занурення в нього термометра Бекмана рівень рідини був на 2–3 см вищий верхньої частини нижнього резервуару, а нижня частина резервуару не повинна доходити до дна на 1–2 см. У більшості випадків заливають 25–40 мл розчинника.

Потім готують охолоджену суміш із води, льоду і солі з температурою на 3–4 К нижче температури замерзання розчинника. Заповнюють охолоджуючою сумішшю стакан 3, проводять наближене визначення t_0 замерзання розчинника.

Для цього пробірку з розчинником і вставленим в неї термометром поміщають безпосередньо в охолоджуючу суміш. Перемішуючи рідину, спостерігають за показами термометра. Внаслідок переохолодження температура опускається нижче точки замерзання; коли починається кристалізація в результаті виділення теплоти кристалізації, температура розчину починає підвищуватися. По термометру відраховують максимальну температуру, яка й приймається за наближену температуру замерзання. Наближеною вона являється тому, що дослід проводиться в умовах, які не виключають нерівномірностей охолодження.

Після наближеного визначення температури пробірку виймають з охолоджуючої суміші і розплавляють утворені кристали, опускаючи пробірку у воду кімнатної температури. Потім ставлять пробірку у повітряну сорочку 2 приладу. Для прискорення процесу охолодження рідину в пробірці 1 перемішують мішалкою 5. Коли встановиться температура приблизно на 0,5 К вище попередньо знайденої наближеної температури кристалізації, перемішування припиняють і переохолоджують рідину на 0,2–0,5 К нижче наближеної температури. Перемішуючи переохолоджений розчинник, зумовлюють його кристалізацію. Процес кристалізації супроводжується виділенням прихованої теплоти плавлення, яка, в свою чергу, веде до збільшення температури. Максимальну температуру, яка спостерігалась при кристалізації, відмічають, користуючись лупою з точністю до 0,002 К і записують як температуру замерзання розчинника.

Вимірювання температури замерзання чистого розчинника повторюють декілька разів. Після кожного визначення пробірку 1 виймають з приладу, утворені кристали розплавляють, як було вказано вище.

Середнє арифметичне з окремих вимірів приймають за дійсне значення температури замерзання розчинника. Графічна похибка не повинна перевищувати 0,005 К.

Для визначення молекулярної маси досліджуваної речовини беруть наважку g 0,2–0,3 г з точністю зважування до 0,0001 г і розчиняють її в даному розчиннику. Наближену температуру кристалізації визначають так, як і для розчинника. Визначення проводять 3 рази. Середнє значення трьох вимірів беруть за дійсне.

В даній роботі потрібно виконати наступні завдання:

1. Визначити молекулярну масу речовини-неелектроліту (слабого електроліту).
2. Визначити ступінь дисоціації слабого електроліту або коефіцієнт активності сильного електроліту.
3. Визначити молярну концентрацію розчину неелектроліту.

Результати роботи і розрахункові дані записують за формою:

Об'єм розчинника $V =$

Вага розчинника $g_o =$

Вага розчиненої речовини $g =$

Електроліт для визначення ступені дисоціації

Об'єм, взятий для досліджування молярної концентрації $V_k =$

Вага розчинника $g_o =$

Вага розчиненої речовини $g =$

Досліджувані і розрахункові дані записують в табл. 1.

Таблиця 1

	Температура кристалізації $T_{зам.}, K$	Середня температура кристалізації $T_{зам.}, K$	Зниження температури кристалізації $\Delta T_{зам.}, K$	Результати
Чистий розчинник				
Розчин для визначення молекулярної маси неелектроліту				
Розчин для визначення молекулярної концентрації				
Розчин для визначення ступеня дисоціації електроліту				

Таблиця 2

Розчинник	$T_{зам.}, K$	Розрахована $K_{кр}$	Експериментально визначена $K_{кр}$
Вода	273,2	1,862	1,86
Нітробензол	278,8	6,83	6,90
Бензен	278,9	5,12	5,10
Фенол	313,2	7,80	7,80
Камфора	451,2	48,20	49,00

2. ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ ВЗАЄМНОГО РОЗЧИНЕННЯ РІДИН

Для роботи необхідно: прилад для визначення критичної температури; плитка електрична; технічні терези; піпетка, градуйована на 5–10 мл; штатив з пробірками; фенол; вода.

У випадку обмеження взаємної розчинності двох рідин у певній області концентрації завжди має місце рівновага між двома розчинами різного складу.

Очевидно, при заміні температури ця рівновага буде змінюватися в ту чи іншу сторону. Всі ці співвідношення можуть бути подані графічно на діаграмах температура – склад.

Температура, вище або нижче якої рідини взаємно розчинні у всіх співвідношеннях, називається *критичною температурою розчинення*. Розрізняють верхню і нижню критичні температури розчинення.

Нижче приводяться приклади діаграм температура – склад систем з верхньою і нижньою критичними температурами розчинення (рис. 1, 2, 3).

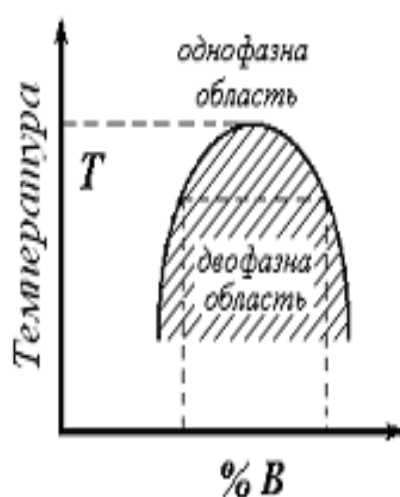


Рис.1. Система з верхньою критичною температурою розчинення (фенол – вода)



Рис.2. Система з нижньою критичною температурою розчинення (аліфаміни – вода)

Криву взаємної розчинності двох рідин найпростіше знайти, визначаючи температуру зникнення або появи другої фази. Для визначення цієї температури зручно використовувати прилад, зображений на рис. 4.

Колба 1 служить водяною або масляною банею, в пробірку 2 поміщають досліджувану суміш, в неї на коркові вставляють термометр 3 і мішалку 4.

Виходячи з загальної наважки і процентного вмісту, розраховують вагові кількості для одержання досліджуваних сумішей.

Якщо другими компонентами буде рідина, то її можна брати в об'ємних одиницях. Для цього необхідно знати її густину. Густина води при температурі дослідіу приймається рівною одиниці.

Для дослідження беруть дві речовини, що погано розчиняються одна в одній, наприклад система фенол – вода.

Готують декілька сумішей з різним процентним складом, який вказується керівником заняття. Загальна вага суміші не повинна перевищувати 5–6 г.

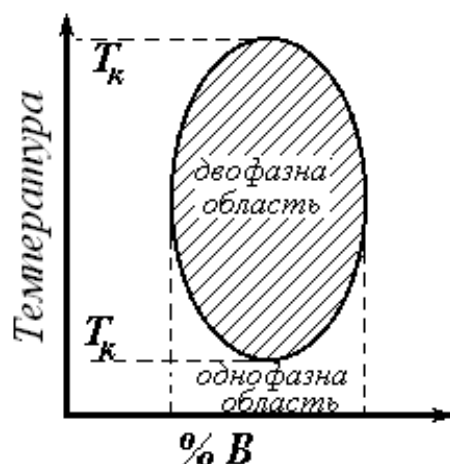


Рис. 3. Система з верхньою і нижньою критичними температурами розчинення (нікотин – вода).

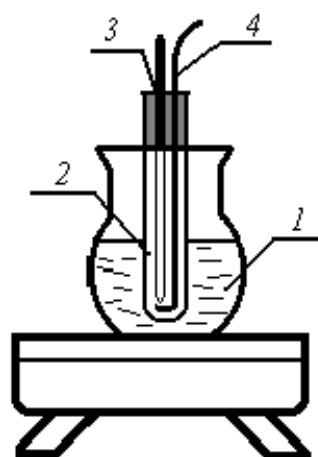


Рис. 4. Схема приладу для визначення критичної температури розчинення.

Спочатку зважують необхідну кількість фенолу, потім відмірюють необхідну кількість води для одержання суміші певного процентного складу.

Встановлюють пробірку в прилад для визначення критичної температури і відмічають дві температурні точки: температуру гомогенізації (перехід системи в одну фазу) і температуру гетерогенізації (розділення системи на дві фази).

Для одержання точних даних потрібно змінювати температуру повільно, при безперервному перемішуванні суміші в пробірці з метою уникнення перегріву, переохолодження.

При роботі з фенолом потрібно слідкувати за тим, щоб він не потрапив на шкіру, так як він викликає опіки.

По одержаних даних будують діаграму: температура – склад, по якій визначають критичну температуру розчинення і проводять контрольне визначення процентного складу по температурі взаємного розчинення. Результати дослідів записують у таблицю 1:

Таблиця 1

№ пробірок	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Вміст фенолу, %												
Наважка фенолу, г												
Наважка води, г												
Температура гомогенізації, °С												
Температура гетерогенізації, °С												
Середня температура, °С												

VII. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

1. ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТІВ І ОБЧИСЛЕННЯ СТУПЕНЯ ДИСОЦІАЦІЇ

Для роботи необхідно: реохорд ABC ; звуковий генератор $ЗГ$; навушники T або осцилограф; посуд для визначення електропровідності і платинові електроди B ; мірна колба на 50–100 мл; піпетки мірні; колбочки мірні; розчини електролітів; магазин опору.

Так як електропровідність є величиною обернено пропорційною опоріві, то визначення її зводиться до вимірювання опору. Електрична схема, за якою проводиться вимірювання опору, подана на рис. 1.

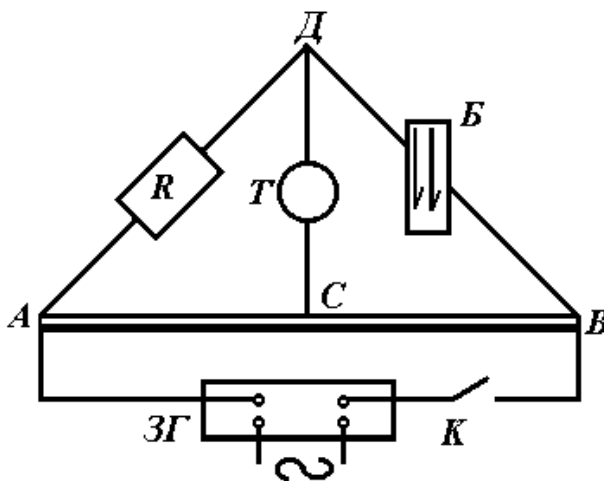


Рис. 1. Електрична схема для визначення електропровідності (мостик Кольрауша).

Від джерела струм поступає в A , розгалужується, іде по ABC і ADC . Переміщаючи контакт C по дротині AB , можна знайти таке положення, при якому на відрізку DC струму не буде. Це має місце, коли

$$\frac{R_{AC}}{R_{CB}} = \frac{R_{\text{маг.}}}{R_{\text{р-ну}}},$$

звідки

$$R_{\text{р-ну}} = R_{\text{маг.}} \frac{R_{CB}}{R_{AC}}.$$

При визначенні електропровідності користуються слабкими струмами високої частоти. Як джерело струму використовують звуковий генератор; як нуль-інструмент використовують навушники або осцилограф. Точка

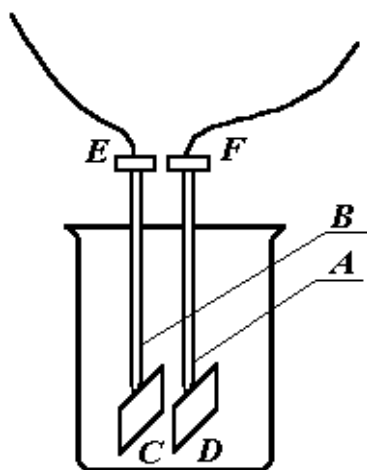


Рис. 2. Прилад для визначення електропровідності (посудина Арреніуса)

рівноваги визначається таким положенням контакту *C*, при якому в навушниках зовсім не чути звуку, або він є мінімальним, або на екрані осцилографа чітка яскрава точка.

Прилад для визначення електропровідності зображений на рис. 2. Це скляна посудина з опущеними в неї трубками *A* і *B*.

До нижніх кінців трубок впаяні платинові електроди *C* і *D*. Щоб запобігти поляризації, поряд із застосуванням слабких змінних струмів високої частоти збільшують поверхню електродів. З цією метою електроди платинуються.

Хід роботи

Роботу починають з приготування розчинів із відомою питомою електропровідністю і тих, питому електропровідність яких потрібно визначити. Концентрація задається викладачем.

З 1 н. розчину KCl або $NaCl$ шляхом розведення готують розчини, вказані керівником занять. Не слід готувати всі розчини безпосередньо з 1 н., оскільки помилки при вимірюванні його об'єму ведуть до великої помилки в концентрації приготовленого розчину. Для розведення слід брати розчин попередньої концентрації.

Після того, як всі розчини приготовлені, складають електричну схему. Джерело струму не вмикають, поки схему не перевірить керівник занять або лаборант. Якщо схема працює, приступають до вимірювань величини опору. Вимірювання опору починають від дистильованої води, найбільш розведених розчинів, переходячи до концентрованих. Порядок вимірювань наступний. Посудину для визначення електропровідності та електроди старанно промивають дистильованою водою. Після цього заливають у посудину 20–25 мл дистильованої води (оскільки вимірювання починають з води).

Одягнувши навушники, або по розгортці екрану осцилографа контакт ставлять приблизно посередині лінійки (0,25–0,30 м). Ввімкнувши струм, на магазині опору підбирають такий опір, при якому в навушниках звук буде мінімальним (точка на екрані). Рекомендується при підбиранні опору користуватися одним каскадом. При цьому слід пам'ятати, що чим більш розведений розчин, тим менша його загальна електропровідність, тобто більший опір. Отже, щоб компенсація була на середині лінійки, очевидно, на магазині необхідно брати більші опори. Із збільшенням концентрації опір, який підбирається на магазині, знижується. Досягнувши мінімуму звуку в

навушниках, точнішу компенсацію здійснюють за допомогою пересувного контакту на реохорді.

Не виливаючи розчину, міняють опір магазину на 10% у більшу і меншу сторону і визначають положення контакту для цих випадків, тобто для кожного розчину проводять три визначення для знаходження середнього з величин опору. Якщо при будь-якому положенні контакту не спостерігається мінімального звуку, або точки на екрані осцилографу, то необхідно перевірити правильність з'єднань у загальній схемі, в кожній вітці окремо.

Користуючись результатами досліду, можна розрахувати опір і електропровідність розчинів, ємність опору посудини, питому і еквівалентну електропровідність, ступінь дисоціації, константу дисоціації. Ведуть розрахунки тих величин, які вказані в завданні.

Питома електропровідність водних розчинів KCl та $NaCl$ при 298 К наведена в табл. 1.

Таблиця 1

Концентрація, моль·екв./м ³	χ , м · Ом ⁻¹	
	KCl	NaCl
0,5	0,0005940	0,0004681
0,2	0,0002484	0,0002034
0,1	0,0001288	0,0001067
0,5	0,00006668	0,00005553
0,02	0,00002767	0,00002315
0,01	0,00001413	0,00001185
0,005	0,000007177	0,000006032
0,002	0,000002526	0,000002112
0,001	0,000001496	0,000001237

Опір розчинів або води розраховують, користуючись виразом:

$$\frac{R_{AC}}{R_{CB}} = \frac{R_{mag.}}{R_{p-ny}}. \quad (1)$$

Звідки

$$R_{p-ny} = R_{mag.} \frac{R_{CB}}{R_{AC}}.$$

З середніх значень опорів розраховують їх середні електропровідності

$$W_{p-ny} = \frac{1}{R_{p-ny}} \quad (2)$$

Користуючись залежністю питомої електропровідності від загальної $\chi = KW$, де χ – питома електропровідність, яку можна розрахувати, якщо

відомий коефіцієнт пропорційності K , який є константою (ємністю опору) посудини, в якій проводяться вимірювання. Величина його залежить від площі електродів, відстані між ними, від форми посудини та інших факторів.

Згідно формулі $K = S/l$, де S – площа електроду, l – відстань між ними. Константу K розраховують, користуючись рівнянням (3), враховуючи при цьому поправку на електропровідність розчину, приготованого на дистильованій воді.

Електропровідність води розраховують за формулами (1), (2). Якщо W_{H_2O} – величина дуже мала, порівняно з W_{p-ny} , то при розрахунках величини K нею нехтують.

Тоді

$$K = \frac{\chi_{p-ny}}{W_{p-ny}}. \quad (3)$$

Щоб скористатися формулою (3), необхідно знати значення питомої електропровідності χ . Для цього загальну електропровідність визначають з досліду, а питому беруть з табличних даних.

Для визначення ємності електропровідності (K) використовують три розчини KCl або $NaCl$. Концентрації їх вказує керівник занять. Питому електропровідність для цих розчинів беруть з таблиць.

Знаючи константу посудини, можна розрахувати питому електропровідність будь-якого розчину, загальну електропровідність якого визначають у цій посудині:

$$\chi_{p-ny} = KW_{p-ny}. \quad (4)$$

Знаючи питому електропровідність, розраховують еквівалентну λ_{p-ny} , використовуючи формулу їх взаємозв'язку

$$\lambda_{p-ny} = \frac{\chi_{p-ny} \cdot 1000}{C}, \quad (5)$$

де C – концентрація розчину виражена в моль·екв./л.

Аналогічно визначають еквівалентну електропровідність при розведенні λ_{∞} . За безмежне розведення беруть концентрацію 0,0001 н. розчинів.

Знаючи λ_{∞} і λ при даному розведенні, розраховують ступінь дисоціації

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (6)$$

Користуючись законом розведення Оствальда можна розрахувати константу дисоціації слабкого електроліту, підставляючи (6)

$$K_{disc.} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}. \quad (7)$$

Величина α слабких кислот та основ у не дуже розбавлених розчинах дуже мала, і нею в знаменнику (7) можна знехтувати, приймаючи $(1-\alpha)$ за 1. Тоді одержуємо:

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 c$$

або

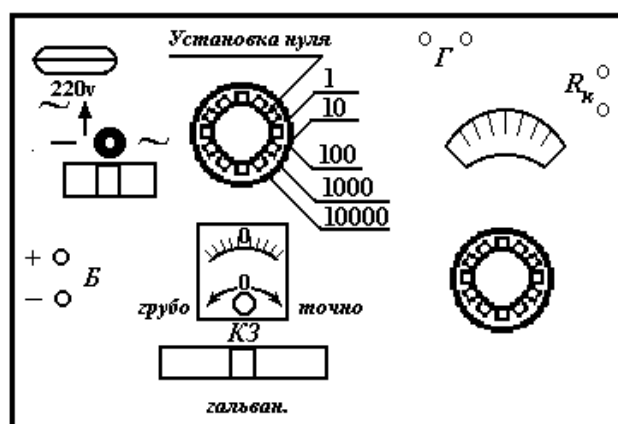
$$\alpha = \sqrt{(K_{\text{дис}}/c)}. \quad (8)$$

Це рівняння дає змогу вирахувати ступінь електролітичної дисоціації слабого електроліту в розчині відомої концентрації, якщо відома константа $K_{\text{дис}}$.

Вищевказані закономірності придатні для слабких електролітів. Однак при малих концентраціях вони придатні і для сильних.

Визначення електропровідності за допомогою моста Р 38.

Передня панель мосту має такий вигляд:



Робота на змінному струмі

1. Підвести до гнізд приладу напругу 220 В з частотою 50 Гц і перемикач “Питание” поставити в положення “~”.
2. Перемикач важеля порівняння вставити в положення “Установка нуля” і встановити перемикач “Гальв.” у положення “Точно” обертанням коректору на гальванометрі, встановивши стрілку в нульове положення.
3. Встановити перемикач “Гальв.” у положення “Грубо” і зрівноважити міст обертанням рукояток важеля порівняння і реохорду, потім перевести перемикач “Гальв.” у положення “Точно” і обертанням рукоятки реохорду дорівноважити міст.
4. Вимірювання електролітів на підвищеній частоті до 500 Гц проводиться таким же чином, як і на частоті 50 Гц.

Результати досліду і обрахунків записуються в табл. 2.

На основі даних побудувати графічні залежності $\chi = \varphi(c)$; $\lambda = f(\sqrt[3]{C})$.

Таблиця 2

Концентрація, $\text{кмоль} \cdot \text{екв}/\text{м}^3$	Опір розчину, Ом	Середн. опір розчину, Ом	Середн. електропр. провід. Розчину, Ом	Ємніс. опору посуд., м	χ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	λ , $\frac{\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}}{\text{кг} \cdot \text{екв}}$	α	$K_{\text{дис}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9

2. ВИЗНАЧЕННЯ РОЗЧИННОСТІ МАЛОРОЗЧИННИХ СПОЛУК

Для виконання цієї роботи дуже зручно використати хлорид срібла. З цією метою невелика кількість (2-5 г) добре розтертої солі переносять у колбу і декантацією промивається дистильованою водою. Після промивання знову заливається дистильована вода обережно (без струшування) до прозорості розчину і замірюється опір розчину.

Оскільки сіль AgCl дуже погано розчинна, то ступінь її іонізації у водному розчині наближається до одиниці, тобто молярна електропровідність насиченого розчину цієї солі практично не відрізняється від граничної електропровідності –

$$\lambda_c = \lambda_{\max}$$

$$\lambda_c = \frac{\chi}{1000 \cdot C} = \frac{\chi}{1000 \cdot S},$$

де S – розчинність хлориду срібла,

$$S = \frac{\chi}{1000 \cdot \lambda_{\max}}.$$

Експериментально встановлено, що питома електропровідність насиченого розчину хлориду срібла дорівнює $3,40 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$. Оскільки вода сама є слабим електролітом, то слід враховувати її власний внесок у електропровідність розчину (χ води $1,60 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$). Таким чином,

$$\chi_{\text{AgCl}} = 3,40 \cdot 10^{-4} - 1,60 \cdot 10^{-4} = 1,80 \cdot 10^{-4} (\text{см} \cdot \text{м}^{-1}).$$

Користуючись нижче приведеною таблицею, величина граничної молярної електропровідності хлориду срібла:

$$\lambda_{\max}^{\text{AgCl}} = \lambda^{\text{Ag}^+} + \lambda^{\text{Cl}^-} = 61,9 \cdot 10^{-4} + 76,35 \cdot 10^{-4} = 138,25 \cdot 10^{-4} (\text{см} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2),$$

тоді розчинність хлориду срібла

$$S = \frac{1,80 \cdot 10^{-4}}{1000 \cdot 138,25 \cdot 10^{-4}} = 1,30 \cdot 10^{-5} (\text{моль} / \text{л})$$

Таблиця 1

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА РУХЛИВІСТЬ ІОНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ при 298 К (λ^i , $\text{см} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$)

Катіони	$\lambda^+ \cdot 10^4$	Аніони	$\lambda^- \cdot 10^4$
H_3O^+	349,81	OH^-	198,30
Li^+	38,68	F^-	55,40
Na^+	50,10	Cl^-	76,35
K^+	73,50	Br^-	78,14
Ag^+	61,90	I^-	76,88
NH_4^+	73,50	NO_3^{2-}	71,46

Mg ²⁺	53,05	HCO ₃ ⁻	44,50
Ca ²⁺	59,50	CH ₃ COO ⁻	40,90
Ba ²⁺	63,63	SO ₄ ²⁻	80,02
Cu ²⁺	56,60	HCOO ⁻	54,60
Zn ²⁺	52,80	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,30
Al ²⁺	63,00	C ₂ H ₄ ²⁻	74,10

Оскільки хлорид срібла – бінарний електроліт, то $[Ag^+] = [Cl^-]$. Знаючи концентрацію іонів, можна визначити добуток розчинності

$$DP = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,30 \cdot 10^{-5} \cdot 1,30 \cdot 10^{-5} = 1,69 \cdot 10^{-10} \text{ (моль/л)}.$$

Аналогічно визначається розчинність та добуток розчинності інших важкорозчинних сполук.

Результати досліду і розрахунків записуються в таблицю 2:

Таблиця 2

Концентрація	Опір розчину, Ом	Середній опір, Ом	Середня електропров. р-ну	Ємність опору посудини	χ	λ	ДР

3. ВИЗНАЧЕННЯ ІОННОГО ДОБУТКУ ВОДИ

Для роботи необхідно: реохорд ABC ; звуковий генератор $ЗГ$; навушники T або осцилограф; посуд для визначення електропровідності і платинові електроди B ; мірна колба на 50–100 мл; піпетки мірні; магазин опору.

Для виконання цієї роботи використовується рівняння

$$S = \frac{\chi}{1000 \cdot \lambda_{\max}}$$

Наприклад, при 291 К питома електропровідність чистої води дорівнює $4,41 \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$. За даними таблиці, приведеної в попередній роботі, знаходимо

$$\lambda_{\max}^{H_2O} = 315 \cdot 10^{-4} + 171 \cdot 10^{-4} = 486 \cdot 10^{-4} (\text{см} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2).$$

Одержавши концентрацію іонів H^+ та OH^-

$$S = \frac{4,41 \cdot 10^{-6}}{1000 \cdot 486 \cdot 10^{-4}} = 9,07 \cdot 10^{-8},$$

визначаємо іонний добуток води при 291 К:

$$H_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 9,07 \cdot 10^{-8} \cdot 9,07 \cdot 10^{-8} = 0,823 \cdot 10^{-14}.$$

Аналогічно визначається величина іонного добутку води при інших температурах. Результати експерименту та розрахунків записуються у вигляді таблиці:

Таблиця 1

Концентрація	Опір розчину, Ом	Середній опір, Ом	Середня електропровідності розчину	Ємність опору посудини	χ	λ	K_w

4.ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ КИСЛОТИ МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Для роботи необхідно: 1н.; 0,1н. розчини NaOH; контрольний розчин кислоти; піпетка на 20–25 мл; мікропіпетка; провідники електричні – 5 шт.

В об'ємному аналізі для визначення кінця титрування застосовують кольорові індикатори. Ці індикатори можуть бути використані в тих випадках, коли необхідно титрувати забарвлені або мутні розчини, так як на фоні цих розчинів зміну кольору індикатора визначити неможливо.

У таких випадках особливо часто при нейтралізації слабких кислот і лугів “індикатором” служить електропровідність розчинів.

Вимірювання електропровідності розчинів знайшло широке практичне застосування. Одним з них являється кондуктометричне титрування. Суть методу полягає в тому, що в процесі титрування одні йони в розчині замінюються іншими, рухливість яких інша, а відповідно змінюється і електропровідність розчину.

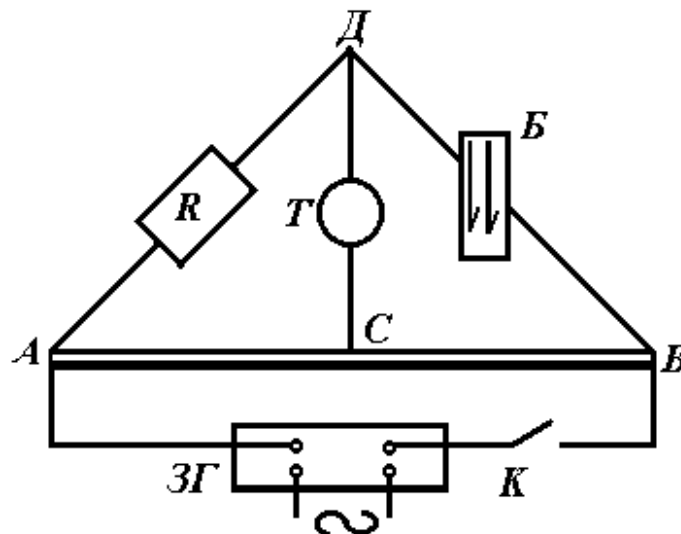


Рис. 1. Електрична схема для кондуктометричного титрування.

Визначаючи електропровідність розчину, можна розрахувати його конентрацію.

Оскільки електропровідність є величина обернена опоріві, то для її визначення достатньо знайти опір розчину струмові, який проходить через нього. Опір визначається компенсаційним методом із застосуванням мостика Кольрауша, схема якого подана на рис.1, де ABC – реохорд; R – магазин опорів; G – навушники або осцилограф; B – посуд з розчином електроліту, електропровідність якого необхідно визначити; ZG – звуковий генератор; K – ключ.

При замиканні кола ключем струм від джерела струму розгалужується, утворюючи 4 гілки опору: R_{AC} , R_{CB} , R_{p-ny} , R_{mag} .

У навушниках чується звук, а на екрані осцилографа спостерігається лінія. При переміщенні контакту по реохорду в одному і другому напрямках звук то посилюється, то послаблюється, лінія на екрані змінюється за величиною.

У момент, коли $\frac{R_{AC}}{R_{CB}} = \frac{R_{mag}}{R_{p-ny}}$, струм у мостіку CD відсутній, що виявляється повним зникненням звуку в навушниках, на екрані осцилографа буде точка.

Виходячи з поданого вище рівняння, можна визначити опір розчину

$$R_{p-ny} = R_{mag} \cdot \frac{R_{CB}}{R_{AC}}.$$

Знаючи опір розчину, розраховують електропровідність по формулі

$$W_{p-ny} = \frac{1}{R_{p-ny}}.$$

При визначенні електропровідності користуються слабкими струмами високої частоти: з цією метою використовується звуковий генератор.

Посуд, в який заливається розчин (електропровідність якого треба визначити), являє собою склянку з платиновими електродами (рис. 2). Для уникнення поляризації поряд з використанням струмів високої частоти збільшують поверхню електродів. З цією метою електроди платинуються.

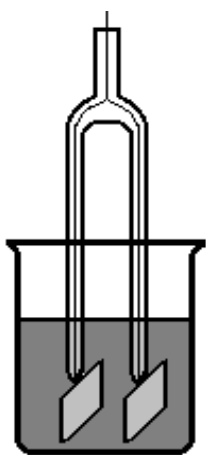


Рис. 2.

У склянку заливають 20–25 мл контрольного розчину кислоти і опускають електроди в кислоту. Поставивши рухомий контакт на поділках 0,25–0,3 м на реохорді, включають струм, користуючись ключем K .

У такому положенні підбирають за допомогою магазину опору такий опір, при якому струм через навушники не проходить, тобто звук у навушниках відсутній або стає мінімальним, або на екрані осцилографа світиться точка.

Залишаючи опір магазину постійним при всіх наступних вимірюваннях, мікропіпеткою приливають порціями розчин $NaOH$. (Кількість розчину і концентрація розчину $NaOH$ вказується керівником занять).

Розчин у стаканчику помішують і рухомим контактом знову знаходять мінімум звуку.

Мінімум звуку або точка на екрані з додаванням кожної порції луку зміщується вліво до тих пір, поки кислота не буде повністю відтитрована. Після точки нейтралізації електропровідність розчину зростає, і тому рухомий контакт необхідно зміщувати вправо по лінійці.

Дослід вважається закінченим, коли одержано 5–6 вимірювань після точки нейтралізації.

Результати вимірювань записують у вигляді наступної таблиці:

Таблиця 1

Кількість к-ти, мл	Конц. NaOH, моль·екв/л	Кількість NaOH, мл	Опір маг., Ом	Покази на лінійці, м		Опір розчину, Ом	Електропровід. розчину, Ом ⁻¹
				АС	СВ		

По даним таблиці будують графік залежності електропровідності розчину від кількості лугу, яка пішла на титрування кислоти. По графіку знаходять кількість розчину NaOH, необхідну для нейтралізації взятої кількості кислоти і за формулою $N_1V_1 = N_2V_2$ знаходять концентрацію контрольного розчину кислоти

$$N_1 = \frac{N_2V_2}{V_1},$$

де N_1 – невідома концентрація досліджуваної кислоти;

V_1 – об'єм кислоти, взятий для досліду;

N_2 – концентрація розчину лугу;

V_2 – об'єм лугу, необхідний для повного відтитрування кислоти.

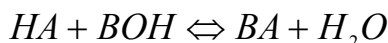
5. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЛІКАРСЬКОЇ РЕЧОВИНИ В РОЗЧИНІ

Для роботи необхідно: міст змінного струму; термостат ($298 \pm 0,1\text{K}$); кондуктометрична комірка з платиновими електродами (константа комірки відома); 4–5 мірних колб на 100 мл; 4–5 стаканів тієї ж місткості; розчини сильних електролітів, які застосовуються в фармації: соляна кислота, бензоат, саліцілат, гідрокарбонат натрію; сульфат магнію або хлорид кальцію, дистильована вода; аналітичні ваги; розчин реагенту HCl концентрації $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4–5 конічних колб з пробками; об'єкти дослідження: амідопірин, стрептоцид або бензоат натрію у вигляді чистих фармакопейних препаратів і таблеток.

Мета роботи: виміряти опір системи розчину реагенту; внести точну наважку досліджуваної речовини; виміряти опір розчину; розрахувати питому електричну провідність та її зміну; одержати калібрований графік або його рівняння; визначити склад речовини у вихідній таблетці.

Пряме кондуктометричне визначення вмісту лікарської речовини в слабких електролітах практично неможливе. Абсолютні величини χ слабких електролітів малі, залежність $\chi = f(c)$ має нелінійний характер. Додавання досліджуваної речовини у розчин реагенту, що з ним взаємодіє, викликає зміну питомої електричної провідності розчину, яка при визначених умовах пропорційна концентрації цієї речовини. Такий метод називають *прямою кондуктометриєю з хімічним впливом на систему*.

Наведемо приклад прямого кондуктометричного аналізу слабких основ. В якості реагенту застосовують розчин слабкої кислоти НА відомої концентрації c_p ; його питома електрична провідність $10^{-3} \chi_{\text{нач.}} = c_p \lambda_{\text{НА}}$. Після додавання слабкої основи ВОН з концентрацією c_o при умові $c_o < c_p$ проходить нейтралізація згідно реакції



В одержаному розчині знаходиться утворена сіль ВА в концентрації c_o і надлишок реагенту НА в концентрації $c_p - c_o$. На основі адитивності знаходимо питому електричну провідність одержаного розчину (χ):

$$\chi = \chi_{\text{ВА}} + \chi_{\text{надл.НА}} \quad (1)$$

$$\chi \cdot 10^{-3} = c_o \lambda_{\text{ВА}} + (c_p - c_o) \lambda_{\text{НА}} \quad (2)$$

По рівнянню реакції замість сильної кислоти НА утворюється еквівалентна маса солі ВА, тому концентрація розчину не міняється, різниця йонних еквівалентних електричних провідностей $(\lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{B}^-})$ є величина

постійна, а зміна питомої електричної провідності розчину прямо пропорційна концентрації досліджуваної слабкої основи рівняння (2).

На практиці в розчин реагенту вносять певні маси досліджуваної речовини, кожний раз визначаючи $\Delta\chi$. Будують лінійний графік $m = f(\Delta\chi)$, де m – маса речовини, або одержують рівняння

$$m = a\Delta\chi - b. \quad (3)$$

Коефіцієнти a і b знаходять методом найменших квадратів.

Пряма кондуктометрія з хімічним впливом на систему враховує швидкість прямого кондуктометричного методу з можливостями кондуктометричного титрування. У цьому методі можуть використовуватись не тільки реакції нейтралізації, але й осадження, витіснення із солей, комплексоутворення. Домішки стороннього електроліту (до 3–4%) у меншій мірі заважають проведенню аналізу, чим у класичному варіанті прямої кондуктометрії.

Для успішного проведення аналізу взаємодія повинна йти швидко і до кінця, продукти реакції і реагент повинні мати максимально різні еквівалентні електричні провідності. Відношення концентрацій речовини, що визначають, і реагенту повинно бути в межах 0,5–0,95, так як зростає похибка аналізу із-за зменшення $\Delta\chi$.

Хід роботи

В 4–5 конічних колб вносять точні маси чистого препарату, додають із бюретки по 50 мл HCl визначеної концентрації. Маси розраховують так, щоб відношення концентрації речовини, що визначають, і реагенту знаходилось в межах 0,5–0,95. Розчини перемішують і вимірюють опір чистого реагенту HCl і всіх розчинів при $T=298$ К. Таблетку невідомого складу зважують, потім подрібнюють до порошку і вносять в чистий розчин реагенту (50 мл), повністю розчиняють (дозволяється каламутність нерозчинних домішок). Іноді потрібний підігрів розчину на водяній бані. Вимірюють опір одержаного розчину.

Обробка результатів експерименту

Для кожного розчину розраховують за рівнянням опір $R = \rho \frac{l}{S}$ і зміну питомої електричної провідності $\Delta\chi$ по рівнянню (1), будують залежність $m = f(\Delta\chi)$ і методом найменших квадратів розраховують коефіцієнти a і b рівняння (3). Розраховують χ і $\Delta\chi$ у досліді з таблеткою і за каліброваним графіком або рівнянням (3) знаходять масу речовини в таблетці, що аналізується. Оцінюють похибку аналізу, підставивши у рівняння (3) величини $\Delta\chi$ і зрівнявши взяті наважки з розрахованими по рівнянню.

Результати дослідів і розрахунки заносять у таблицю:

Таблиця 1

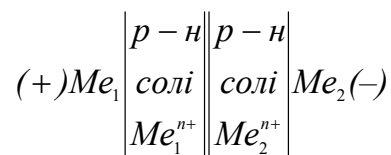
№п/п	Маса наважки m , кг	Опір R , Ом	Питома електрична провідність χ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	Зміна питомої електричної провідності, $\Delta\chi$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$

VIII. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ТА ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ

1. ВИМІРЮВАННЯ ЕЛЕКТРОРУШІЙНИХ СИЛ ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Для роботи необхідно: акумулятор на 1,2 V – A_K ; гальванометр – Γ ; нормальний елемент Вестона E_n ; елемент з невідомою ЕРС – E_x ; реохорд AB ; ключ для вмикання K ; перемикач на шість клем Π ; провідники струму; розчини $CuSO_4$, $ZnSO_4$; насичений розчин KCl .

Прилад, в якому відбувається перетворення хімічної енергії в електричну, називається гальванічним елементом. Його можна зобразити схемою



ЕРС такого елемента в більшості випадків виміряють двома методами: ввімкненням у ланцюг чутливого вольтметра або компенсаційним методом. Перший з цих методів має деякі недоліки, зв'язані з проходженням через прилад електричного струму. Ці недоліки усуваються при визначенні ЕРС компенсаційним методом, коли через елемент струм не проходить.

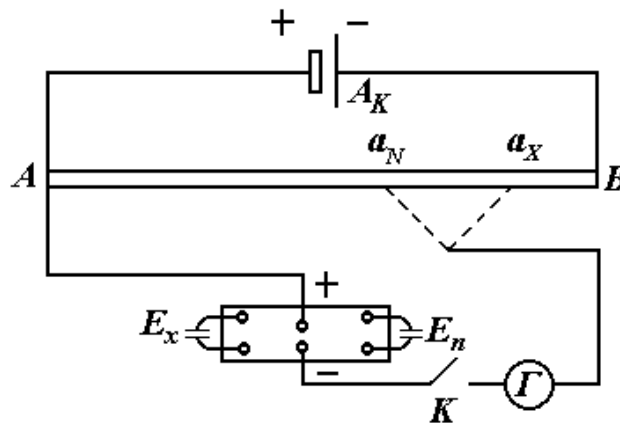


Рис.1. Схема установки для вимірювання ЕРС компенсаційним методом.

Принцип методу компенсації полягає в тому, що до елемента з невідомою ЕРС приєднують інший елемент, ЕРС якого направлена назустріч (джерело струму). При цьому відбувається взаємна компенсація двох електрорушійних сил – досліджуваного елемента і джерела струму.

Схема установки для компенсаційного методу подана на рисунку. Акумулятор A_K замкнутий через дротину AB , що натягується вздовж шкали реохорду довжиною 1 м. Дротина на всій довжині реохорда однорідна і має

однаковий переріз, тому спад напруги на одиницю довжини теж однаковий і рівний $I \cdot r$, а спад напруги на всій довжині реохорда рівний:

$$E_a = Ir, \quad (1)$$

де I – сила струму;

r – опір одиниці довжини дротини (питомий опір).

Якщо в коло назустріч акумуляторові ввімкнули елемент з невідомою ЕРС, то, переміщуючи повзунок C по лінійці AB , можна знайти таке положення, при якому стрілка гальванометра G стає на нуль.

Це відбувається внаслідок того, що ЕРС гальванічного елемента E_x точно компенсується різницею потенціалів у межах між точками A і B . Якщо ця різниця потенціалів більша від ЕРС елемента, то стрілка гальванометра відхиляється в одну сторону. Якщо ЕРС гальванічного елемента більша за різницю потенціалів на лінійці, то спостерігається відхилення стрілки гальванометра в протилежну сторону.

Необхідно знати ці два положення, потім зменшувати інтервал між ними до того часу, поки стрілка гальванометра прийме нульове положення.

Якщо гальванометр знаходиться в нульовому положенні, а повзунок на віддалі a_x , тоді

$$E_x = a_x \cdot Ir, \text{ а } E_{AK} = Ir.$$

Із співвідношення

$$\frac{E_x}{E_{AK}} = \frac{a_x \cdot Ir}{Ir},$$

знаходимо

$$E_x = E_{AK} a_x. \quad (2)$$

Але ЕРС акумулятора невідома і тим більше в процесі роботи вона може змінюватись. Тому перш ніж компенсувати E_x , в електричне коло замість досліджуваного елемента включають нормальний елемент Вестона E_N , ЕРС якого відома.

При компенсації E_N і ЕРС акумулятора одержуємо певне положення контакта a_N , тоді

$$E_N = a_N \cdot Ir. \quad (3)$$

Із співвідношення

$$\frac{E_{AK}}{E_N} = \frac{Ir}{a_N \cdot Ir},$$

знаходимо

$$E_{AK} = \frac{E_N}{a_N}. \quad (4)$$

Підставивши рівняння (4) у рівняння (2), знаходимо E_x ЕРС досліджуваного елементу:

$$E_x = E_N \frac{a_x}{a_N}. \quad (5)$$

Експериментальна частина роботи виконується у наступному порядку.

По наведеній схемі компенсують спочатку нормальний елемент Вестона, потім мідно-цинковий елемент і тільки після цього каломельно-цинковий. З одержаних даних по формулі (5) розраховують ЕРС досліджуваних елементів.

Із значення ЕРС каломельно-цинкового елементу розраховують потенціал цинкового електроду. Потенціал каломельного електроду по відношенню до цинкового буде позитивним. Значення його в залежності від температури подані на с. 51.

Величину потенціалу цинкового електроду обраховують, виходячи із співвідношення:

$$E_{\text{кал/Zn}} = \Pi_{\text{кал}} - (-\Pi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}), \text{ звідси } -\Pi_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = E_{\text{кал/Zn}} - \Pi_{\text{кал}}. \quad (6)$$

Результати досліду і розрахункові дані записуються в таблицю:

Таблиця 1

Елемент	Покази на лінійці	ЕРС	Електродний потенціал
Норм. елемент Вестона			
$(+)Cu CuSO_4 ZnSO_4 Zn^{(-)}$			
$(+) (Pt)Hg \begin{array}{c} Hg_2Cl_2 \\ KCl \end{array} ZnSO_4 Zn^{(-)}$			$-\Pi_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$

ІХ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК. БУФЕРНІ СИСТЕМИ

1. ВИЗНАЧЕННЯ ВОДНЕВОГО ПОКАЗНИКА ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Для роботи необхідно: потенціометр; акумулятор; нормальний елемент Вестона; хінгідронно-каломельний елемент; гальванометр; провідники; хінгідрон; досліджувані розчини.

Для визначення pH за допомогою хінгідронного електроду користуються хінгідронно-каломельним ланцюгом:



Вимірюють ЕРС цього ланцюга за допомогою потенціометра. pH розчину розраховують, виходячи з рівняння залежності потенціалу хінгідронного електроду від концентрації водневих іонів:

$$\Pi_{\text{хін}} = \Pi_{\text{Охін}} + 2,303 \frac{RT}{F} \lg C_{H^+}, \quad pH = -\lg C_{H^+}$$

або

$$\Pi_{\text{хін}} = \Pi_{\text{Охін}} - 2,303 \frac{RT}{F} pH.$$

ЕРС хінгідронно-каломельного елемента набуває вигляду:

$$E_{\text{хін/кал}} = \Pi_{\text{хін}} - \Pi_{\text{кал}}.$$

Підставляючи в це рівняння значення $\Pi_{\text{хін}}$ і $\Pi_{\text{кал}}$, одержуємо:

$$E_{\text{хін/кал}} = \Pi_{\text{Охін}} - 2,303 \frac{RT}{F} pH - \Pi_{\text{кал}}.$$

Звідки дістаємо розрахункову формулу:

$$pH = \frac{\Pi_{\text{Охін}} - \Pi_{\text{кал}} - E_{\text{хін/кал}}}{2,303 \frac{RT}{F}}.$$

Значення нормального потенціалу хінгідронного електроду – $\Pi_{\text{Охін}}$, потенціалу насиченого каломельного електроду – $\Pi_{\text{кал}}$ в залежності від температури, а також значення коефіцієнту $2,303 \frac{RT}{F}$ беруть з таблиць, які знаходяться у кінці опису.

Для визначення ЕРС хінгідронно-каломельного елемента до відповідних клем на потенціометрі приєднують: хінгідронно-каломельний елемент, нормальний елемент Вестона, гальванометр і джерело струму. Не-

обхідно пам'ятати, що джерело струму при збиранні електричної схеми підключається останнім. Хінгідронний електрод готують таким чином.

У скляний посуд заливають досліджуваний розчин; туди ж додають хінгідрон до насичення.

Розчин старанно перемішують і опускають платиновий електрод. Приготовлений хінгідронний електрод з'єднують за допомогою солевих містків з каломельним.

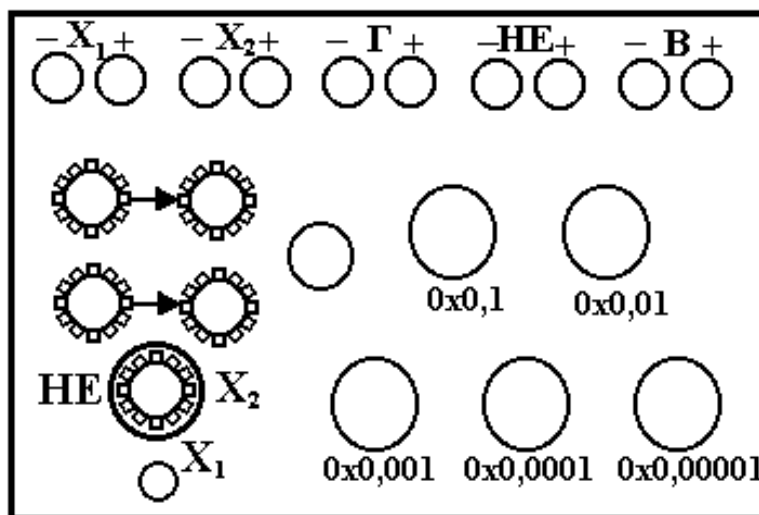


Рис.1. Компенсаційна схема потенціометра.

Готовий хінгідронно-каломельний елемент приєднують до приладу, зображеному на рисунку.

Якщо вимірювання проводяться з хінгідронним електродом, то каломельний електрод приєднується до клемі “мінус”, а з водневим – до “плюс”. Перед вимірюванням ЕРС хінгідронно-каломельного ланцюга спочатку проводять наладку потенціометра по нормальному елементу. Для цього ручка вмикача ставиться в положення “НЗ”, а реостатами, вмонтованими в лівій частині приладу, підбирають опір, починаючи з грубої наводки і кінчаючи більш плавною до тих пір, поки стрілка гальванометра покаже відсутність струму. Потім починають визначення ЕРС досліджуваного елементу. Для цього ручку вмикача ставлять в положення “Х” і реостатами, вмонтованими в правій частині приладу (починаючи з ручки 0,1 і закінчуючи 0,001 В), підбирають такий опір, при якому стрілка гальванометра покаже відсутність струму, тобто стане на нуль.

Сумарне значення показів кожного реостату відповідає значенню ЕРС хінгідронно-каломельного елемента. Маючи значення ЕРС хінгідронно-каломельного електрода, по розрахунковій формулі вираховують величину водневого показника.

Результати дослідів записують у табл. 1.

Таблиця 1

Дослід. р-н	Покази потенціо- метра, В	$\Pi_{\text{охін}},$ В	$\Pi_{\text{кал}},$ В	$2,303 \frac{RT}{F}$	рН

Значення потенціалу насиченого каломельного електроду при різних температурах наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Темпера- тура, К	Потен- ціал, В	Темпера- тура, К	Потен- ціал, В	Темпера- тура, К	Потен- ціал, В
286	0,32	289	0,2517	292	0,2425
287	0,2525	290	0,2509	293	0,2488
288	0,2517	291	0,2503	294	0,2458

Значення потенціалу нормального хінгідронного електроду при температурі від 281 до 301 К наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Температура, К	$\Pi_{\text{охін}},$ В	Температура, К	$\Pi_{\text{охін}},$ В
281	0,6866	292	0,6948
282	0,6874	293	0,6955
284	0,6888	294	0,6970
285	0,6896	295	0,6977
286	0,6903	296	0,6985
287	0,5911	297	0,6992
288	0,6918	298	0,6999
289	0,6925	299	0,7007
290	0,6933	300	0,7011
291	0,6940	301	0,7022

Значення $2,303 \frac{RT}{F}$ для різних температур наведені в табл. 4.

Таблиця 4

T, К	$2,303 \frac{RT}{F}$	T, К	$2,303 \frac{RT}{F}$
283	0,0561	294	0,0583
284	0,0563	295	0,0585
285	0,0565	296	0,0587
286	0,0567	297	0,0589
287	0,0569	298	0,0591
288	0,0571	299	0,0593
289	0,0573	300	0,0595
290	0,0575	301	0,0597
291	0,0577	302	0,0599
292	0,0579	303	0,0601
293	0,0581	—	—

2. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ pH , РОЗРАХУНОК КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБОЇ КИСЛОТИ

Потенціометричний метод визначення pH розчину слабкої кислоти дає можливість розрахувати її константу дисоціації. Якщо для досліду взяти слабу кислоту ($\alpha \ll 1$), то відомий математичний вираз закону розведення Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c(x)}{1 - \alpha}$$

можна замінити рівністю: $K \cong \alpha^2 \cdot c(x)$,

де K – константа дисоціації кислоти;

α – ступінь дисоціації;

$c(x)$ – молярна концентрація кислоти.

Молярна концентрація йонів водню в розчині слабкої кислоти зв'язана з ступінню дисоціації і константою дисоціації відношенням:

$$[H^+] = \alpha \cdot c(x) = \sqrt{K \cdot c(x)}.$$

Логарифмуючи рівність $[H^+] = \sqrt{K \cdot c(x)}$, одержуємо

$$pH = \frac{1}{2} pK - \frac{1}{2} \lg c(x).$$

$$\text{Звідси } \frac{1}{2} pK = pH + \frac{1}{2} \lg c(x); pK = 2 \left(pH + \frac{1}{2} \lg c(x) \right).$$

Виконання роботи полягає у визначенні pH розчину слабкої кислоти з відомою молярною концентрацією. Для вимірювань рекомендується брати розчини з молярною концентрацією від 0,01 моль/л до 0,5 моль/л.

У хімічний стаканчик об'ємом 50 мл наливають 20–30 мл досліджуваного розчину слабкої кислоти. У розчин обережно занурюють електроди, щоб кулька скляного електроду повністю знаходилася у розчині. Вимірюють pH розчину за допомогою pH -метра і розраховують pK за формулою $pK = 2 \left(pH + \frac{1}{2} \lg c(x) \right)$.

Потім за допомогою таблиці антилогарифмів визначають константу дисоціації. Порівняти одержану величину з табличною. Визначити абсолютну і відносну похибку.

3. ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ КИСЛОТИ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Для виконання роботи необхідні:

Акумулятор на 7,5 V – A_k ; реохорд з рухомим контактом; ключ для вмикання струму – K ; перемикач на 6 клем – P ; гальванометр – G ; випрямляч струму; електролізер для одержання водню; елемент Вестона E_n ; досліджуваний елемент – E_x ; насичений розчин KCl , розчин $NaOH$ і розчин кислоти невідомої концентрації.

Визначення концентрації водневих іонів електрометричним методом із застосуванням водневого електроду є досить точний метод, який дає можливість вимірювати рН у широких інтервалах. У цьому і важлива перевага даного методу над індикаторним методом.

Застосування водневого електроду ґрунтується на тому, що мілко роздроблена платина легко адсорбує водень і при цьому стає подібна до твердої пластинки, що складається з водню. Електродним металом служить платина, а яка покривається платиновою черню. Платина насичується підведеним до електроду воднем (рис. 1.) і веде себе як водневий електрод.

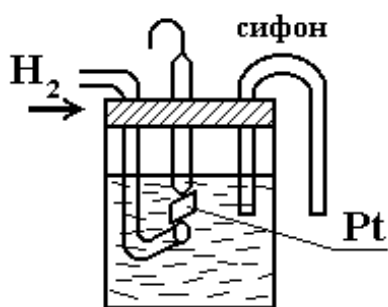


Рис. 1.

Частина водню, адсорбована на платині, переходить у розчин у вигляді іонів H^+ , завдяки чому на межі платина-розчин створюється потенціал.

Поряд з переходом $H_2 \rightarrow 2H^+$ іде зворотній процес у бік утворення нейтральних молекул, і таким чином встановлюється динамічна рівновага: $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + \dot{a}$.

Якщо водневий електрод знаходиться в розчині, в якому вже є іони водню, то ці водневі іони будуть впливати на процес переходу водню з платини в розчин у вигляді іонів. Таким чином, потенціал електроду залежить від концентрації водневих іонів у розчині, тобто від величини рН. На цьому принципі ґрунтується визначення рН електрометричним методом.

Якщо платина занурена в нормальний розчин водневих іонів, то одержується так званий нормальний водневий електрод. Величина потенціалу такого електроду умовно приймається рівною нулеві.

Рівняння для електродного потенціалу водневого електроду дається у вигляді формули:

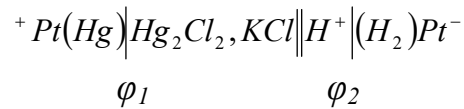
$$\varphi = \varphi_i + 2,303 \frac{RT}{F} \lg C_{H^+}.$$

При відомому електродному потенціалі шляхом розрахунків можна було б визначити величину $\lg C_{H^+}$, що входить у рівняння. Але визначити величину електродного потенціалу практично неможливо.

Тому визначають ЕРС елемента, в склад якого входить водневий електрод і електрод порівняння з відомим електродним потенціалом.

Як електрод порівняння часто використовують ртутно-каломельний електрод.

Гальванічний ланцюг каломельно-водневого елемента записується таким чином:



ЕРС цього ланцюга визначається по різниці потенціалів двох електродів:

$$A = \varphi_1 - \varphi_2,$$

де φ_1 – потенціал каломельного електроду;

φ_2 – потенціал водневого електроду.

ЕРС визначають компенсаційним методом по Поггендорфу.

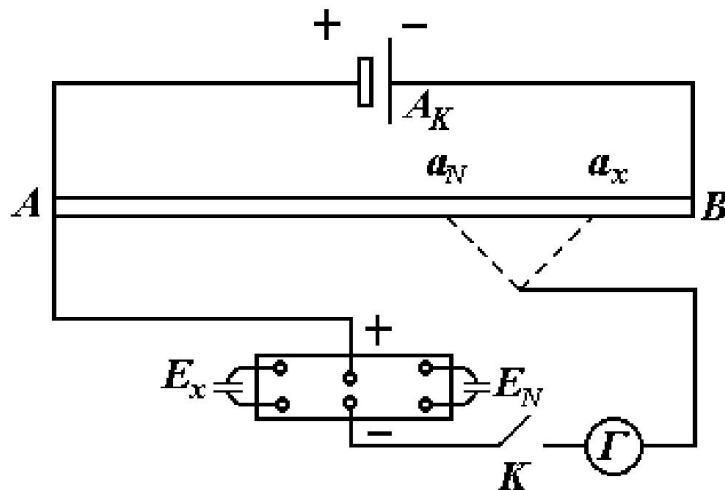


Рис. 2.

Для електрометричного визначення рН складають коло по схемі на рис.2.

При складанні електричної схеми необхідно пам'ятати, що включити джерело струму потрібно в кінці, після перевірки складеної схеми керівником занять. Після закінчення роботи джерело струму з кола виключається першим.

У посуд з водневим електродом наливають досліджувальну рідину. Рідина повинно бути стільки, щоб платинова пластина більше, як на половину була занурена у рідину. Водень пропускають з такою швидкістю, щоб можна було рахувати бульбашки газу. Пропускати водень потрібно до повного насичення платини воднем, тобто до постійного значення потенціалу водневого електроду (покази на реохорді при компенсації будуть постійними). Пропускання водню не припиняється до закінчення титрування.

З допомогою перемикача включають нормальний елемент Вестона і компенсують його ЕРС акумулятором.

Для цього включають акумулятор і елемент Вестона назустріч один одному. Переміщаючи рухомий контакт при замкненому з допомогою ключа електричному колі, знаходять таке положення, при якому стрілка гальванометра залишається нерухомою. Записують значення показів на лінійці a_N . Потім з допомогою перемикача включають акумулятор і досліджувальний елемент E_x . Знаходять точку компенсації, записують значення на лінійці a_x .

Це визначення проводять через кожні 3-5 хвилин до одержання постійних значень a_x .

Нормальний і досліджуваний елементи не повинні замикатися на довгий час, так як при цьому вони втрачають свою потужність, і результати вимірювань будуть помилковими. Користуючись ключем, ривками замикають коло на короткий час.

По мірі насичення платини воднем потенціал водневого електроду росте до певної величини.

При постійному значенні a_x починають титрування досліджуваного розчину.

З допомогою мікропіпетки вливають розчин лугу порціями, величина яких вказується керівником занять.

З приливанням лугу рН розчину, а значить, і потенціал водневого електроду змінюється. ЕРС каломельно-водневого ланцюга визначається різницею потенціалів цих електродів, і отже, значення a_x також змінюється.

При доливанні кожної порції лугу знаходять значення a_x . Записують це значення і кількість доданого лугу.

Титрування продовжують до того часу, поки не буде спостерігатися різкий стрибок значення a_x у бік збільшення. Це вказує на різке зростання рН (перехід від кислого середовища до лужного), тобто на точку еквівалентності. Після досягнення точки еквівалентності проводять ще 5-6 разове доливання лугу.

Результати вимірювань перевіряють керівником занять. При їх правильності електричну схему розбирають, розчин із стаканчика виливають і приступають до обробки результатів дослідження.

ЕРС розраховують по формулі

$$E_x = E_n \cdot \frac{a_x}{a_n},$$

де E_x – значення ЕРС каломельно-водневого ланцюга;

E_n – значення ЕРС елемента Вестона;

a_x – покази на лінійці при компенсації каломельно-водневого елемента;

a_n – покази на лінійці при компенсації елемента Вестона.

Знаючи ЕРС, розраховують рН розчину:

$$E_{\text{е.д.} / \text{а.а.}} = \varphi_{\text{е.д.}} - \varphi_{\text{а.а.}} \quad \text{або}$$

$$\text{рН} = \frac{E_{\text{е.д.} / \text{а.а.}} - \varphi_{\text{е.д.}}}{2,303 \frac{RT}{F}}$$

$$pH = \frac{A_{\text{св.л.}} - \varphi_{\text{св.}}}{2,303 \frac{RT}{F}}$$

З одержаних даних будують графічну залежність рН від кількості прилитого луку. З графіку визначають кількість луку необхідну для відтитрування досліджуваної кислоти. Концентрацію кислоти визначають з рівняння:

$$N_k V_k = N_e V_e$$

Результати досліду і обрахунки подають у таблиці 1:

Таблица 1

<i>N_n/n</i>	<i>Об'єм кислоти</i>	<i>E_n</i>	<i>a_n</i>	<i>Конц. луку</i>	<i>Об'єм луку</i>	<i>a_x</i>	<i>E_x</i>	<i>pH</i>	<i>Конц. кислоти</i>

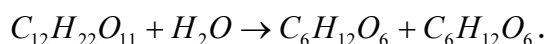
Х. ХІМІЧНА КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ

1. ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ ІНВЕРСІЇ ТРОСТНИКОВОГО ЦУКРУ

Для виконання роботи необхідні:

Поляриметр, трубка для розчину (потрібного розміру), мірний циліндр на 20-30 мл, водяна баня, термометр, колбочки на 100 мл – 3 шт., сахароза, розчин HCl 1н.

При реакції гідролізу тростникового цукру утворюються глюкоза і фруктоза:



Всі три речовини мають симетричний атом вуглецю і являються оптично діяльними. Водний розчин тростникового цукру повертає площину поляризації світла, що проходить крізь нього, вправо, розчин продуктів реакції – вліво. По мірі протікання реакції праве обертання площини поляризації змінюється лівим.

Тому подану вище реакцію називають інверсією тростникового цукру.

Так як зміна коецентрації води в процесі реакції дуже незначна, то можна вважати її величиною постійною. І саме тому ця реакція вважається реакцією першого порядку, хоч в ній приймають участь дві молекули.

Гідроліз тростникового цукру в нейтральному водному розчині практично не проходить; його прискорюють додаванням соляної кислоти, яка служить каталізатором даного процесу.

Обчислення константи швидкості проводять, користуючись рівнянням:

$$K = \frac{2.303}{t} \lg \frac{C_0}{C},$$

де K – константа швидкості,

t – час від початку реакції,

C_0 – початкова концентрація сахарози,

C – концентрація сахарози в даний момент.

Зміну концентрації з часом визначити важко, тому відношення концентрацій у даному випадку замінюють відношенням кутів обертання площини поляризації.

При пропусканні поляризованого світла крізь розчин оптично-діяльної речовини площина поляризації обертається. Кут обертання площини поляризації (кут обертання α) зв'язаний з концентрацією і товщиною шару розчину співвідношенням: $\alpha = [\alpha]cl$.

Величина α при $C=1$ г/мл, $l=1$ дм називається питомим обертанням. Знаки (+) і (–) відповідають відповідно правому і лівому обертанню.

Для тростникового цукру $\alpha = +66,55^\circ$, а для глюкози $\alpha = +52,56^\circ$; для фруктози - $\alpha = -91,9^\circ$.

Кут обертання суміші оптично-діяльних речовин являє собою алгебраїчну суму кутів обертання окремих речовин (властивість адитивності кута обертання суміші).

Кут обертання даного розчину визначається з допомогою поляриметра: де 1 – джерело струму;

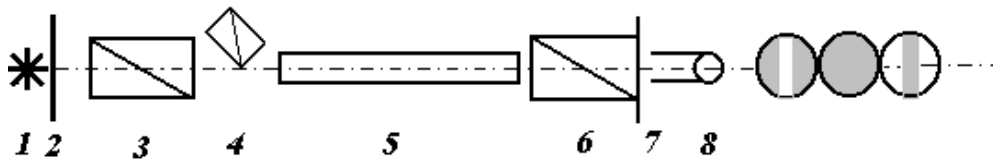


Рис. 1.

- 2 – світлофільтр;
- 3, 4 – поляризатори;
- 5 – трубка з розчином;
- 6 – аналізатор;
- 7 – шкала;
- 8 – окуляр.

Важливими складовими частинами поляризатора являються поляризатор 3, 4 і аналізатор 6. Поляризатором і аналізатором служать призми Ніколя, які дуже добре пропускають світло, поляризоване в площині, перпендикулярній до площини головного перерізу. Площину головного перерізу проводять через оптичну вісь кристала і падаючий промінь (оптична вісь – люба).

Якщо головні перерізи в призмах поляризатора і аналізатора встановлені паралельно (ніколи паралельні), то світло, поляризоване поляризатором, пройде через аналізатор. Якщо головні перерізи перпендикулярні (ніколи схрещені), то світло погаситься аналізатором. При інших взаємних розміщеннях головних перерізів інтенсивність світла змінюється від нуля до максимуму.

Поляризатор складається з двох призм Ніколя. Одна з них 3 покриває все поле зору, що спостерігається через окуляр 8, а друга 4 – його половину, головний переріз призми встановлено під малим кутом (3°) по відношенню до головного перерізу великої призми. Призма аналізатора може обертатися навколо оптичної осі приладу. При її обертанні змінюється освітленість поля зору.

Якщо встановити головний переріз призми аналізатора перпендикулярно головному перерізу великої призми поляризатора, то оловина поля (що відповідає срещеним призмам) стає темною. Друга ж половина буде світлою, так як наявність малої ризми перешкоджає скрещенню. Якщо повертати аналізатор до затемнення протилежної сторони поля, то освітиться перша половина. Можна досягти і проміжної рівної

освітленості обох полів. Тоді установку вважають нулевою. Невеликий поворот аналізатора в той або інший бік утворює в полі зору напівтінь (звідки і назва цього типу поляризатора – напівтіневий). Завдяки чутливості ока до контрасту, нульову установку можна провести досить точно.

Якщо помістити між поляризатором і аналізатором трубку 5 з розчином оптично дільної речовини, яка повертає площину поляризації на кут α , то появляється напівтінь. Щоб вернутися до нульового положення, слід повернути аналізатор на такий же кут α . Цей кут відраховується з допомогою ноніуса з точністю до $0,1^\circ$ на шкалі 7, яка обертається разом з аналізатором. При використанні білого світла застосовують світлофільтр 2.

Експериментальну частину роботи починають з приготування розчину цукру, заданої викладачем концентрації.

Об'єм розчину повинен у 2-3 рази перевищувати об'єм поляриметричної трубки. Знаходять нульове положення аналізатора. Для цього втснюють з допомогою аналізатора різку межу освітленості двох полів. Потім, повертаючи аналізатор, домагаються рівномірної освітленості. Необхідна різкість у зображенні досягається висуненням окуляра і встановленням джерела світла на відповідну висоту і віддаль від аналізатора.

Продовжуючи обертання аналізатора, приводять частини поля до ясно видимої зміни освітленості. Після цього обертанням аналізатора в протилежний бік знову приводять частини поля до однакової освітленості і записують відлік. Повторенням цих дій (3-5 раз) добиваються відтвореності результатів (з точністю до 0,1). За нульовий відлік береться середнє значення з одержаних даних.

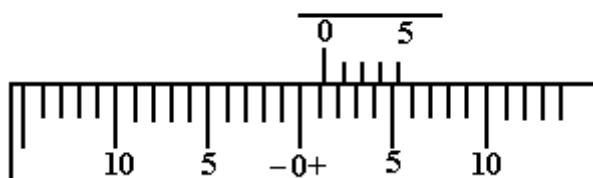


Рис. 2.

При цьому нуль шкали може і не співпасти з нулем ноніуса. Різниця, тобто відлік по шкалі в даному випадку, являє собою інструментальну поправку α_n . Знак поправки вважається додатнім, якщо нуль ноніуса розміщений у додатньому напрямі від нуля шкали. Дійсні кути обертання одержуємо відніманням інструментальної поправки (з її знаком) від одержаних відліків. Спосіб підрахунків з допомогою ноніуса пояснюється на рис. 2.

Поляриметричну трубку заповнюють розчином сахарози до утворення випуклого меніску. Потім збоку насувають покривне скло і загвинчують верхню обойму.

При цьому слідкують за тим, щоб у трубці не залишилась бульбашка повітря, так як її присутність заважає вимірюванню кута. Визначають кут

обертання розчину сахарози. Як вказано вище, він додатній і по ньому можна розрахувати початковий кут α_0

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{сах} \pm \alpha_n}{2},$$

де α_n – інструментальна поправка.

Після визначення кута обертання чистої сахарози відмірюють 20-30 мл розчину сахарози в колбочку. Туди ж додається такий же об'єм розчину соляної кислоти. Старанно перемішують вміст колбочки.

Момент змішування відзначають по годиннику з точністю до однієї хвилини – це момент початку реакції гідролізу.

Поляриметричну трубку 2-3 рази прополоскують одержаною сумішшю, заповнюють її цією сумішшю і поміщають у поляриметр. Зразу ж починають вимірювання. Змішування розчинів, заповнення трубки і відлік кута обертання необхідно проводити по можливості швидко. Тоді перший заміряний кут можна прийняти рівним α_0 , якщо розходження з $\alpha_{сах}$ для чистої сахарози без приливання до неї кислоти буде невеликим. Через кожні 10 хвилин вимірюють α_t . Відліки повторюють 3 рази і для даного проміжку часу беруть середнє значення. Проводять 8-10 вимірювань α_t через кожні 10 хв.

Інверсія цукру при кімнатній температурі в залежності від концентрації кислоти йде за 1-1,5 доби. При підвищенні температури цей процес значно скорочується. І тому, щоб знайти граничний кут обертання, деяку порцію реакційної суміші в колбочці нагрівають на водяній бані на протязі 1-1,5 годин при температурі 60-70°C. Після цього суміш охолоджують до кімнатної температури і вимірюють кут обертання α_∞ . Потім суміш повторно нагрівають на протязі 20-30 хв при тій же температурі і знову вимірюють α_∞ . Це робиться для того, щоб переконатися, що реакція закінчилася. При відмінному кутові обертання нагрівання продовжують ще 15 хвилин і знову вимірюють кут обертання.

Одержаний таким чином граничний (кінцевий) кут обертання буде від'ємним, тому що в розчині знаходяться глюкоза і фруктоза, що повертають площину поляризації вліво. Проміжні кути обертання вказують на присутність всіх трьох речовин у розчині.

Підставляючи в рівняння константи швидкості замість концентрацій, значення величин їм пропорціональних – кута обертання початкових, проміжних і кінцевих продуктів реакції, одержуємо рівняння для розрахунку константи швидкості інверсії тростникового цукру:

$$K = \frac{2.303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}.$$

Інструментальна поправка вноситься у випадку, коли вона перевищує 0,2°C,

α_n – інструментальна поправка;

$\alpha_{сах}$ – кут обертання сахарози;

α_o – початковий кут, розрахований по $\alpha_{сах}$;

$\alpha_{опоч.}$ – початковий кут, розрахований на початку реакції.

Результати роботи і обрахунки записують у таблицю:

№ проби	Час від початку реакції t (сек)	Спостережуваний кут	Середнє значення кута α_t		$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$	K
			спостережуваного	з інстр. поправкою			

На основі одержаних даних будують графічні залежності:

$$\alpha_t - \alpha_\infty = \varphi(t)$$

$$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = \varphi(t)$$

2. ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ РОЗКЛАДУ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ ГАЗОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Для роботи необхідно: каталітична установка (рис.1.), пероксид водню, термостат.

Пероксид водню в водних розчинах повільно розкладається по рівнянню:



У присутності катіонів і аніонів деяких органічних речовин, а також ряду твердих речовин розклад пероксиду водню значно прискорюється. Тому ця реакція у водних розчинах може бути гомогенною або гетерогенною каталітичною реакцією в залежності від взятого каталізатору.

За ходом реакції спостерігають по зміні об'єму кисню, що виділяється через різні проміжки часу від початку реакції.

Хід роботи

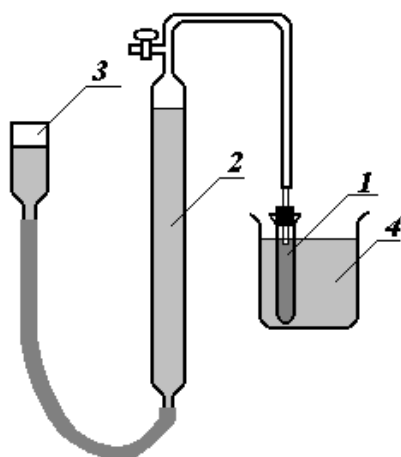


Рис. 1.

Схема установки для вивчення швидкості розкладу H_2O_2 газометричним методом.

Реакційну посудину 1 наповнити розчином каталізатору таким чином, щоб висота повітряного простору між рівнем рідини і корком не перебільшувала 2 см і помістити його в термостат 4 при певній заданій температурі. Зрівнювальну склянку 3 і бюретку 2 наповнити водою. Рівень води в бюретці встановити на рівні верхнього крану.

Після 30 хвилин термостатування в реакційну посудину налити певну кількість пероксиду водню. Розчин ретельно розмішати скляною паличкою і реакційну посудину закрити корком.

Верхній кран на протязі 1-2 хв. тримати відкритим (для витіснення повітря, що виділяється киснем з реакційної посудини), потім його закрити, з'єднавши таким чином реакційну посудину з газовою бюреткою. Встановити однакові рівні рідини в бюретці і зрівняльній склянці, провести перший вимір і записати рівень на бюретці і час. Кожна послідовна зміна супроводжується таким записом, причому рівень рідини в бюретці і зрівняльній склянці підтримують однаковим. Рівень рідини в бюретці записується через 2-5 хв. (чим вище температура, тим менший час між вимірами). Після того, як реакція практично припиниться, реакційну посудину помістити в киплячу водяну баню і витримати в ній до повного розкладу пероксиду водню (біля 30 хв.). Реакція вважається закінченою, якщо рівень газу в бюретці перестає змінюватись. При кип'ятінні на водяній бані зрівняльну склянку тримають у найбільш високому положенні.

Після повного розкладу пероксиду водню реакційну посудину охолодити до температури термостату, витримати в ньому на протязі 25-30 хв. і при однакових рівнях рідин у бюретці і в зрівняльній склянці заміряти рівень рідини в бюретці.

При обробці експериментальних даних за початок реакції приймати третій або четвертий вимір (тобто вимірювання в умовах режиму, що встановився). Визначають інтервал часу від початку реакції до кожного послідуєчого вимірювання τ і об'єми кисню, що виділилися при проходженні цих інтервалів a_τ .

На основі одержаних даних побудувати наступні графічні залежності:

1. Величини об'ємів кисню від часу проходження реакції (час у хвиликах).

$$[a_\infty - a_\tau] = f(\tau).$$

2. Залежності логарифму швидкості реакції від логарифму концентрації $\lg v = f(\lg C)$, за якою знаходять порядок реакції.

3. Логарифму швидкості реакції через різні проміжки часу від логарифму різниці об'ємів кисню, що виділилися $\lg v_\tau = [\lg(a_\infty - a_\tau)]$.

Далі проводять розрахунок величини константи швидкості реакції за рівнянням

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C_\tau} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a_\infty}{a_\infty - a_\tau},$$

де a_∞ - об'єм кисню, що виділився після розкладу пероксиду водню (визначається як різниця рівней у бюретці в момент, прийнятий за початок реакції, і після кипіння H_2O_2 до повного розкладу). Результати представити у вигляді 3-х графіків і таблиці.

Температура дослідження _____

Каталізатор _____

Кількість пероксиду водню _____

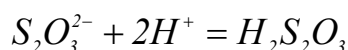
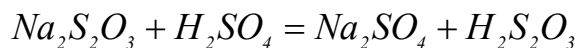
Таблиця 1

№ вимірювання	Час вимірювання, с	Час від початку реакції, с	Рівень рідини в бюретці, мл	Об'єм газу, що виділився, м ³	Швидкість реакції	$\lg(a_\infty - a_\tau)$	$\lg v_\tau$	$K = \frac{2,3}{t} \lg \frac{a_\infty}{a_\infty - a_\tau}$	K

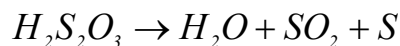
3. ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ РОЗКЛАДУ ТІОСУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

Для роботи необхідно: 0,1 моль/л розчин $Na_2S_2O_3$; 1 моль/л H_2SO_4 ; штатив з пробірками; бюретка; секундомір.

Тіосульфатна кислота утворюється при взаємодії тіосульфату натрію з сульфатною кислотою:



Реакція протікає дуже швидко. Розклад тіосульфатної кислоти проходить відносно повільніше:



Хід роботи

1) Залежність швидкості розкладу тіосульфатної кислоти від її молярної концентрації

У три пробірки наливають із бюреток розчин $Na_2S_2O_3$ з молярною концентрацією $c_1(Na_2S_2O_3) = 0,1$ моль/л і дистильовану воду в об'ємах, що вказані в табл. 1. У другі три пробірки наливають із бюреток по 0,005 л розчину H_2SO_4 ($c(H_2SO_4) = 1$ моль/л). Зливають попарно приготовлені розчини $Na_2S_2O_3$ і H_2SO_4 , перемішують і відмічають за секундоміром час (t) від моменту зливу розчинів до помутніння у результаті появи осаду сірки.

Молярну концентрацію тіосульфату натрію $c_2(Na_2S_2O_3)$ і початкову молярну концентрацію тіосірчатої кислоти $c(H_2S_2O_3)$ у приготовлених сумішах розраховують за формулою:

$$c_2(Na_2S_2O_3) = c(H_2S_2O_3) = \frac{c_1(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V_{(суміші)}}$$

де $V(Na_2S_2O_3)$ – об'єм розчину тіосульфату натрію, який додали, л;

$V_{(суміші)}$ – об'єм суміші, що досліджується, л.

Таблиця 1

№ дослідів	Об'єми розчинів, мл			с($H_2S_2O_3$) у суміші, що досліджується, моль/л	t, с
	$Na_2S_2O_3$	H_2O	H_2SO_4		

1.	0,001	0,004	0,005	0,01	
2.	0,003	0,002	0,005	0,03	
3.	0,005	0,000	0,005	0,05	

Роблять висновки про вплив молярної концентрації тіосірчатої кислоти на швидкість протікання реакції, порівнюючи час від моменту зливання розчинів до помутніння у результаті появи осаду сірки.

2) Залежність швидкості розкладу тіосульфатної кислоти від температури

У три пробірки наливають по 0,005 л розчину з молярною концентрацією $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1$ моль/л, у три інші – по 0,005 л розчину H_2SO_4 з $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л. Поміщають усі пробірки у стакан з водою і через 5 хвилин, вимірявши температуру води у стакані, зливають вміст однієї пари пробірок з розчинами H_2SO_4 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, відмічають час t від моменту зливання розчинів до помутніння у результаті появи осаду сірки. Потім приливають у стакан трохи гарячої води, щоб температура збільшилась приблизно на 10 К. Витримують розчини при цій температурі 5 хвилин і зливають вміст другої пари пробірок із розчинами: H_2SO_4 і $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, відмічаючи час від моменту зливу розчинів до помутніння у результаті появи осаду сірки. Дослід з останньою парою пробірок проводять при температурі приблизно на 20 К вище початкової. Результати заносять у табл. 2.

Таблиця 2

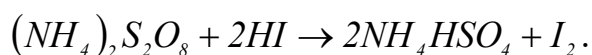
№ дослідів	Температура дослідів, К	t, с
1.		
2.		
3.		

Роблять висновок про вплив температури на швидкість хімічної реакції, будуючи графік залежності $v = f(T)$.

4. КАТАЛІТИЧНИЙ ВПЛИВ ЙОНІВ ФЕРУМУ (II) НА ШВИДКІСТЬ ОКИСНЕННЯ ЙОДИСТОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ ПЕРСУЛЬФАТОМ АМОНІЮ

Для роботи необхідно: 0,5 моль/л розчини KI, H₂SO₄, CuSO₄, FeSO₄, (NH₄)₂S₂O₈; термостат; холодильник; дистильована вода; розчин крохмалю; конічні колби на 250 мл, піпетка.

Реакція окислення йодистоводневої кислоти персульфатом амонію можна описати рівнянням:



Ця реакція відбувається повільно. При наявності каталізатора – йонів міді і заліза(II) – ця реакція суттєво прискорюється.

У роботі експериментально визначають вплив йонів заліза (II) і міді (II) на швидкість окиснення.

Хід роботи

Попередньо готують по 300 мл водних розчинів: 1) 0,12 н. KI; 2) 0,025 н. H₂SO₄; 3) 0,0005 н. CuSO₄ (0,062 г/л CuSO₄·5H₂O); 4) 0,0005 н. FeSO₄ (0,07 г/л FeSO₄·7H₂O); 5) 0,1 н. (NH₄)₂S₂O₈. Всі ці розчини з дистильованою водою ставлять у термостат, температура якого становить 298 К.

Одночасно у холодильник або в сніг ставлять дистильовану воду.

За допомогою піпеток готують реакційні суміші, як зазначено в табл. 1.

У всіх трьох випадках останнім вливають в розчин йодид калію. Момент вливання йодиду калію (внаслідок чого утворюється HI) вважають початком реакції. Суміш у кожній колбі швидко розмішують і ставлять у термостат.

Таблиця 1

Склад реакційної суміші

№ реакційної суміші	Об'єм розчину в суміші, мл					
	Дистильована вода	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	H ₂ SO ₄	CuSO ₄	FeSO ₄	KI
1	100	50	50	-	-	50
2	50	50	50	50	-	50
3	50	50	50	-	50	50

Через 3, 6, 10, 20, 40, 60 хв. відбирають по 20 мл суміші, вливають у конічну колбу на 250 мл, в яку добавляють приблизно 100 мл охолодженої

води, і титрують 0,01 н. розчином тіосульфату натрію при наявності крохмалю. Момент відбирання проби відмічають точно за годинником. Титрування дає змогу визначити кількість йоду, що утворився при реакції.

Результати титрування заносяться у табл. 2.

Таблиця 2

Результати титрування

№ розчину	Об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, що пішов на титрування проби V, мл, відбраного через певний проміжок часу, с					
	180	360	600	1200	2400	3600

За даними експерименту будують графік у координатах: об'єм розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування (мл), час (хв), на основі яких оцінюють каталітичний вплив іонів міді та феруму.

5. ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОЛІЗУ КРОХМАЛЮ В ПРИСУТНОСТІ СОЛЯНОЇ КИСЛОТИ

Для роботи необхідно: 10% розчин HCl; 10% розчин NaOH; крохмаль; 1% розчин CuSO₄; глюкоза; штатив з пробірками; колби на 250 мл; спиртівка.

У колбу зі зворотним (повітряним) холодильником налити 30 мл 1% розчину крохмалю, додати 15 мл 10% розчину соляної кислоти, довести до кипіння і кип'ятити протягом 10 хвилин. Обережно охолодити колбу проточною водою. Із вмістом колби (гідролізатом) проробити реакції: а) на крохмаль; б) на глюкозу (реакція Тромера).

а) Відібрати в чисту пробірку 10 крапель гідролізату і додати 1–2 краплі йоду. Поява синього кольору вказує на наявність крохмалю (реакція позитивна), відсутність синього кольору вказує на те, що відбувся гідроліз крохмалю і утворилися продукти гідролізу – мальтоза (реакція негативна).

б) У пробірку налити 5 крапель гідролізату, додати 8 крапель 10% розчину NaOH і сульфату купруму CuSO₄ (1% розчин) до появи осаду гідроксиду міді (II) блакитного кольору. Пробірку нагріти на полум'ї пальника. Поява жовтого кольору, що переходить у червоний, свідчить про наявність продуктів гідролізу крохмалю – мальтози і глюкози.

6. ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОЛІЗУ КРОХМАЛЮ В ПРИСУТНОСТІ ФЕРМЕНТІВ І СОЛЯНОЇ КИСЛОТИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 310 К

Для роботи необхідно: розчин крохмалю; розчини ферментів; водяна баня; штатив з пробірками; спиртовий розчин йоду; розчин соляної кислоти.

У 5 пробірок налити по 2 мл розчину крохмалю. В 1 пробірку додати 1 мл слини (або іншого ферменту), розведеної в 2 рази, в 2 – розведеної в 4 рази, в 3 – в 8 раз, в 4 – 1 мл соляної кислоти, в 5 – 1 мл води (5 пробірка служить контролем). Усі пробірки поставити у водяну баню при температурі 310 К на 10 хвилин. Після охолодження вміст кожної з них розлити у 2 чисті пробірки і проробити реакції на крохмаль з йодом і реакцію Тромера, аналогічно а), б) IX.3.

Результати досліджень занести в таблицю:

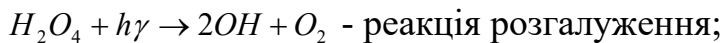
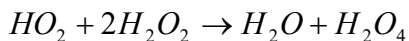
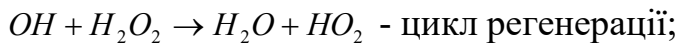
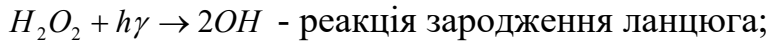
Таблиця 1

№ п/п	Субстрат	Ката-лізатор	Температура, К	Реакція на крохмал	Реакція Тромера	Чи відбувається гідроліз?

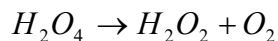
7. ФОТОХІМІЧНИЙ РОЗКЛАД H_2O_2

Для роботи необхідно: установка для фотохімічного розкладу (рис.1), пероксид водню.

Фотохімічний розклад H_2O_2 являється типовим ланцюговим процесом, механізм якого можна представити таким чином:



Виділення кисню відбувається в результаті реакції



Ця реакція відноситься до ланцюгових реакцій з «виродженими розгалуженнями». В даному процесі розгалуження здійснюється фотохімічно за рахунок підводу енергії ззовні. Відносно стійким проміжним продуктом являється вільний радикал OH . Кінетика цієї реакції виражається рівнянням:

$$v = A(e^{\phi\tau} - 1), \text{ де}$$

ϕ - константа наростання, що характеризує швидкість розгалуження;

τ - час.

Логарифмування його дає $\ln v = \ln A + \phi\tau$. Це рівняння прямої в системі координат $\ln v - \tau$.

Перед початком роботи необхідно по термодинамічним функціям розрахувати теплові ефекти елементарних стадій реакції та оцінити принципову можливість їх здійснення. Робота проводиться на установці, схема якої приведена на рис.1.

Хід роботи

Установка складається з кварцевої колби 1, яка пропускає ультрафіолетові промені, зворотнього холодильника 5, градуйованої газової бюретки 3, зрівнювальної склянки 4 та ртутнокварцевої лампи 2. Кварцеву колбу 1 з розчином H_2O_2 зеднати із зворотним холодильником 5 і встановити проти отвору 6 і захисного щитка 7. Відкрити кран 8 і рівень рідини в бюретці 3 при допомозі зрівнювальної склянки 4 поставити на нуль. Пустити воду в холодильник і дочекати моменту, коли встановиться рівень рідини в газовій бюретці при закритому крані 8. Рівень рідини, що

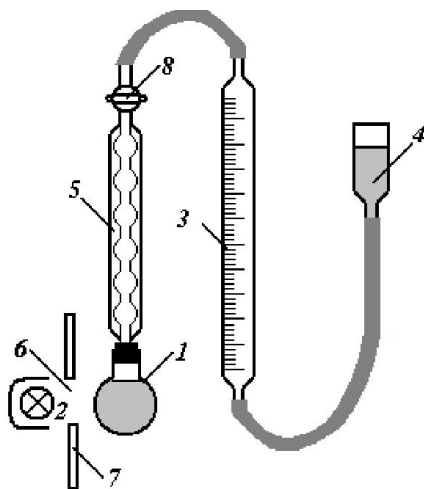


Рис. 1. Схема установки для вивчення кінетики фотохімічного розкладу H_2O_2

змінився в бюретці, встановити відкриттям крану 8. Цим досягається сталість тиску, що рівний атмосферному. Після вирівнювання рівней при закритому крані 8 включається одночасно ртутнокварцева лампа і секундомір. Перший підрахунок записати після того, коли виділяться 1,0 -1,5 мл кисню, потім через 3 хв, коли швидкість виділення газу досягне 1 мл/хв, підрахунки вести через хвилину. При підрахунку об'єму газу α_{O_2} , необхідно вирівняти рівні рідин в зрівнювальній склянці і газовій бюретці.

Дослід припинити, коли виділиться 75-100 мл газу. Дослідні дані записують в таку таблицю:

Таблиця 1

№ вимірювань	Час від початку реакції, с	Покази бюретки, мл	Об'єм O ₂ , що виділився, мл	Швидкість реакції, м/с	lgv

При обробці експериментальних даних побудувати графік в системі координат $\alpha_{O_2} - \tau$. Ця залежність необхідна для розрахунку швидкості. Швидкість у різні моменти часу визначається

$$v = \frac{\alpha_{\tau_2} - \alpha_{\tau_1}}{\tau_2 - \tau_1}.$$

Інтервал часу $\tau_2 - \tau_1$ брати рівним 2 хвилини. Аналітична залежність швидкості від часу виражається рівнянням

$$v = At^{\varphi\tau},$$

що в логарифмічній формі виражається рівнянням

$$\lg v = \lg A + \varphi\tau.$$

Для знаходження емпіричних констант А і φ побудувати графік залежності v і τ і по наростаючій кривій взяти значення v в різні моменти часу і накреслити графік у системі координат $\ln v - \tau$.

Величина φ визначається як тангенс кута нахилу одержаної прямої до осі τ , а $\ln A$ - як відрізок, що відтинається прямою на осі $\ln v$ при значенні $\tau = 0$.

РОЗДІЛ «КОЛОЇДНА ХІМІЯ»

XI. УТВОРЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ. МЕТОДИ ЇХ ОЧИЩЕННЯ

1. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

Колоїдним розчином або золям називається система, яка складається з частинок дисперсної фази розміром 10^{-9} – 10^{-7} м та дисперсійного середовища.

Частинки дисперсної фази можуть бути твердими (кристалічними або аморфними), рідкими і газоподібними.

На сьогодні встановлено, що будь-яку речовину можна одержати у вигляді колоїдного розчину, якщо підібрати відповідні умови досліду.

I. ПРИГОТУВАННЯ ЗОЛЮ БЕРЛІНСЬКОЇ ЛАЗУРІ

Для роботи необхідно: розчини $K_3[Fe(CN)_6]$ (концентрації 0,1 г/л та 20 г/л); 2% $FeCl_3$; колби на 50 мл – 2 шт.; мірні піпетки.

Готують 20 мл розбавленого розчину гексаціаноферату калію $K_3[Fe(CN)_6]$ концентрації 0,1 г/л і по краплях додають 1–2 мл 2%-ного розчину хлориду заліза (III).

Для порівняння готують 20 мл розчину гексаціаноферату калію концентрації 20 г/л і додають 10–20 мл 2%-ного розчину хлориду заліза (III).

Висновки і спостереження записують у журнал.

II. ПРИГОТУВАННЯ ЗОЛЮ КАНІФОЛІ

Для роботи необхідно: 2% розчин каніфолі в етиловому спирті; дистильована вода; колба на 100–250 мл.

Готують 2%-ний розчин каніфолі в етиловому спирті. По краплях при енергійному перемішуванні (струшуванні) приливають його у великий об'єм дистильованої води (з розрахунку 5 мл спиртового розчину каніфолі на 50 мл води). Утворюється прозорий, сильно опалесціючий ліофобний золь каніфолі у воді.

Частинки каніфолі в цьому розчині заряджені негативно.

III. ПРИГОТУВАННЯ ГІДРОЗОЛЮ СІРКИ

Для роботи необхідно: 2% розчин сірки в спирті; дистильована вода; колба на 50–100 мл.

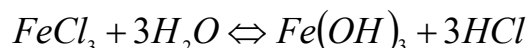
Заздалегідь готують розчин сірки в етиловому спирті, періодично збовтуючи сірку в спирті. Залишок сірки, яка не розчинилась, відфільтровують.

Гідрозоль сірки одержують, доливаючи по краплях 5 мл її спиртового розчину до 20 мл дистильованої води. Будова міцели сірки в цьому розчині невідома. Частинки сірки зарядженні негативно.

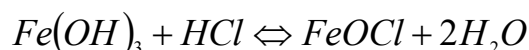
IV. ПРИГОТУВАННЯ ЗОЛЮ ГІДРОКСИДУ ЗАЛІЗА

Для роботи необхідно: 2% розчин $FeCl_3$; мірні циліндри на 30 і 200 мл; колба на 250 мл; 8 колб на 25 мл; розчин солі K_2SO_4 ; розчин солі $K_3[Fe(CN)_6]$.

Цей метод застосовується, в основному, для одержання золів гідроксидів важких металів. Суть його полягає в наступному: в колбі нагрівають до кипіння 200 мл дистильованої води і в неї додають окремими порціями 30 мл 2%-ного розчину $FeCl_3$. Спочатку одержується гідрат оксиду феруму (III) по схемі (за рівнянням реакції):



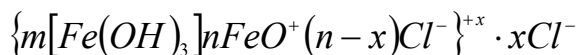
Молекули $Fe(OH)_3$ вступають у хімічну взаємодію з HCl :



Молекули $FeOCl$ дисоціюють на йони:



На поверхні колоїдної частинки із розчину адсорбуються ті йони, які за своєю природою близькі до складу ядра. Тоді будову колоїдної частинки золю гідроксиду феруму (III) схематично можна зобразити так:



2. МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

1. ДІАЛІЗ РОЗЧИНУ ЖЕЛАТИНИ

В колодійний мішечок для діалізу наливають 1%-ний розчин очищеної желатини, до якої додають невелику кількість хлориду натрію. Мішечок з розчином занурюють в дистильовану воду.

Через деякий проміжок часу (3-4 години) в окремій порції води із зовнішньої посудини аналізують пробу на хлорид-іони з азотнокислим сріблом і на желатину з 10%-ним розчином таніну.

ХІІ. ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

1. ВИЗНАЧЕННЯ ВЕЛИЧИНИ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОФОРЕЗУ

Для роботи необхідно: прилад для електрофорезу; вольтметр; золь гідроксиду заліза (ІІІ); 0,001 н. розчин NaOH.

Величину електрокінетичного потенціалу можна визначити, використовуючи електрофорез – рух мікроскопічних частинок, завислих у воді, під впливом постійного струму. Це явище першим спостерігав у 1807 р. професор Московського університету Ф.Ф. Рейсс.

Прилад для електрофорезу являє собою U-подібну скляну трубку (рис.1) з двома кранами 1 і 2. Знизу ця трубка з'єднана за допомогою крана 3 з трубкою 6, яка переходить у лійку. Прилад заповнюють через лійку колоїдним розчином при відкритих кранах, після чого закривають кришкою лійку, закручують всі крани і надлишок колоїдного розчину з обох колін U-подібної трубки зливають. Потім в обидва коліна наливають прозорий незафарбований електроліт (бокову рідину), електропровідність якого повинна дорівнювати електропровідності колоїдного розчину. Далі відкривають крани 1 і 2 і повільно – кран 3. При цьому колоїдний розчин піднімається вище кранів, а розчин електроліту піднімається до тих пір, поки в нього не зануряться електроди 4. Тоді кран 3 закривають. Між зафарбованим золем і електролітом повинна встановитись чітка межа (границя). Вмикають джерело постійного струму 8 і спостерігають переміщення межі зафарбованого золю по шкалі 5, точно відзначаючи час початку й кінця досліду і відповідний шлях переміщення золю S.

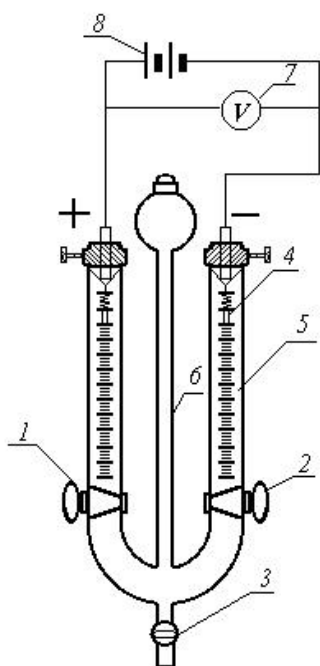


Рис.1. Прилад для електрофорезу.

За допомогою гнучкої дротини вимірюють відстань (середню) між електродами і обчислюють середню величину градієнта потенціалу

$$H = \frac{U}{l}.$$

Величину U визначають за вольтметром 7.

Величину ξ -потенціалу обчислюють за формулою:

$$\xi = \frac{k\pi\eta}{D} \cdot U \cdot 300^2 \quad (1)$$

де D – діелектрична стала рідини;
 η – в'язкість рідини, Н·с/м²;

k – стала, яка залежить від форми частинок;

U – електрофоретична швидкість, що дорівнює шляху (м), який проходять частинки за 1 с при градієнті потенціалу H величиною V на 0,01 м. Для золів гідроксиду заліза і берлінської блакиті величина $k = 4$ (для глобулярних частинок).

Величину електрофоретичної швидкості U визначають за формулою

$$U = \frac{S}{\tau \cdot H}, \quad (2)$$

де S – шлях, м, який пройшли частинки за час T , с.

Як джерело постійного струму використовують батарею гальванічних елементів напругою 60–80 В. Можна використати змінний струм, підключивши випрямляч.

Для дослідів зазделегідь готують золь гідроксиду заліза і відділяють його, як бокову рідину використовують розчин хлориду амонію концентрацією 1 г/л.

Заготовлений золь гідроксиду розливають у 4 посудини по 25–50 мл у кожену і додають в першу 0,001 н. розчину їдкою натру, у другу 10 мл, у третю – 5 мл.

Замість золю гідроксиду заліза можна використати будь-який забарвлений золь (наприклад, берлінської блакиті).

Якщо застосовують прилад тільки з одним краном (без кранів 1 і 2 U-подібної трубки), то колоїдний розчин наливають у прилад з закритим краном так, щоб тонка трубка і лійка заповнились ним. Потім наливають в U-подібну трубку 6–10 мл бокової рідини, вставляють платинові електроди так, щоб вони були на відстані $5-6 \cdot 10^{-2}$ м від верхніх країв U-подібної трубки. Потім обережно трохи відкривають кран, щоб золь повільно перетікав у U-подібну трубку. При цьому повинна зберігатися чітка межа поділу між забарвленим золем і боковою рідиною. Коли бокова рідина досягне 1/2–3/4 платинових електродів, кран закривають.

Результати дослідів записують у таку таблицю:

№ розчину	Тривалість електрофорезу, с	Шлях, що пройшла межа забарвленого золю, 10^{-3} м	Напруга U , В

2. ВИЗНАЧЕННЯ ЗНАКУ ЗАРЯДУ КОЛОЇДНОЇ ЧАСТИНКИ КАПІЛЯРНИМ АНАЛІЗОМ

Знак електричного заряду колоїдних частинок або макромолекул можна визначити за допомогою капілярного аналізу. Звичайно для цього використовують пухкий фільтрувальний папір, в якому пори мають достатню ширину.

При зануренні паперу у воду целюлозні стінки капілярів внаслідок вибіркової адсорбції іонів OH^- набувають негативного заряду, вода ж відповідно заряджається позитивно.

Якщо смужку паперу занурити у воду не повністю, то вода під дією капілярних сил (поверхневого натягу) підійматиметься по капілярах паперу. Негативно заряджені частинки колоїдного розчину підійматимуться разом з водою, не піддаючись силам притягання. Позитивно заряджені частинки притягнуться до негативно заряджених стінок капілярів, тому висота підйому їх буде меншою. Істотну різницю у висоті підйому золів можна використати для визначення знаку заряду або для розділення забарвлених золів.

Забарвлені золі гідроксиду заліза(III) і берлінської лазури наливають у маленькі стакани на однакову висоту і занурюють в них однакові вузькі смужки фільтрувального паперу. Верхні краї смужок паперу приклеюють до планки, яку закріплюють у горизонтальному положенні в штативі. Через 30-60 хв вимірюють висоту підйому і роблять висновок про знак заряду золю. Результати спостережень записують в журнал.

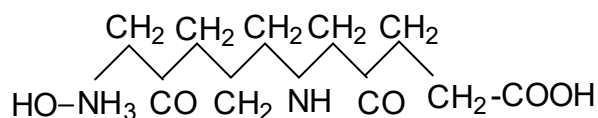
3. ВИЗНАЧЕННЯ ІЗОЕЛЕКТРИЧНОЇ ТОЧКИ БІЛКІВ

Для роботи необхідно: розчини: 0,01н. CH_3COOH ; 0,1 н. CH_3COOH ; 1 н. CH_3COOH ; 0,1 н. CH_3COONa ; розчин казеїну в 0,1 н. CH_3COONa ; індикатор метилоранж; піпетка, градуйована на 10 мл; штатив з пробірками.

Білки, які складають основу протоплазми, мають ряд властивостей, що витікають з їх специфічної хімічної природи.

Молекули білків являють собою довгі ланцюги типу полімерів, що складаються з багатьох амінокислот.

Спрощену схему структури білкової молекули можна представити таким чином:



Зі схеми видно, що молекула білка поряд з вуглеводневим радикалом містить значну кількість полярних гідрофільних груп: $-\text{COOH}$; $-\text{NH}_2$; $=\text{CO}$; $=\text{NH}$.

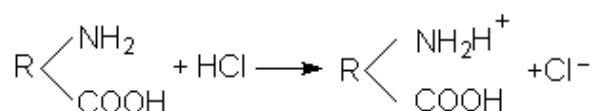
У зв'язку з цим білки мають високогідрофільні властивості. Присутність основної групи $-\text{NH}_2$ і кислотної $-\text{COOH}$ зумовлюють амфотерні властивості білкової молекули, яка має основні властивості, коли переважає вплив аміногрупи

карбоксільної групи $\text{R} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{COO}^- \end{cases} + \text{H}^+$, і кислотні, коли переважає вплив

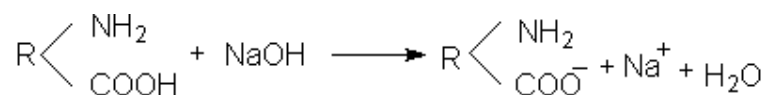
карбоксільної групи $\text{R} \begin{cases} \text{NH}_2\text{H}^+ \\ \text{COOH} \end{cases} + \text{OH}^-$

У водних розчинах білки проявляють властивості слабких електролітів. В цьому випадку проходить дисоціація і основної, і кислотної групи.

В кислому середовищі дисоціація карбоксільних груп знижується водневими йонами, які присутні в надлишку. При цьому білкова молекула заряджається позитивно. Наприклад, в присутності соляної кислоти проходить реакція:



В лужному середовищі внаслідок надлишку іонів OH^- знижується дисоціація основної групи $-\text{NH}_2$ і білкова молекула заряджається негативно.



Отже, при певній концентрації водневих йонів (тобто при певному значенні рН середовища) кількість йонізованих основних груп і сумарний заряд частинки буде рівним нулю, тобто система буде знаходитись в ізоелектричному стані. Концентрація водневих йонів, виражена величиною водневого показника рН, при якій молекула білка знаходиться в ізоелектричному стані, називається *ізоелектричною точкою*.

Для кожного білка існує певне значення рН, при якому він знаходиться в ізоелектричному стані. Для більшості білків їх ізоелектрична точка лежить в кислому середовищі при $\text{pH} < 7$.

Це пояснюється тим, що на поверхні білкової молекули переважають кислотні групи, константа дисоціації яких набагато більша від константи дисоціації основних груп. Так як в ізоелектричній точці по всій довжині молекули розташовується однакова кількість протилежно заряджених основних і кислотних груп, то внаслідок електростатичних сил притягування молекула білка скручується в клубочок, стає більш компактною, густина її збільшується. Властивості, зв'язані з формою і зарядом макромолекули, при цьому змінюються. Так, наприклад, в ізоелектричному стані в'язкість,

набухання, розчинність білків зменшуються. На пониженні розчинності білків в ізоелектричному стані ґрунтується методика визначення ізоелектричної точки казеїну.

При виконанні практичної частини роботи беруть штатив на 18 пробірок – два ряди по 9 пробірок.

Згідно нижче приведеної таблиці в усі 18 пробірок за допомогою градуйованої піпетки заливають дистильовану воду, 0,01 н.; 0,1 н.; 1 н. розчини оцтової кислоти. До пробірок першого ряду доливають по 1 мл свіжо приготовленого казеїну в 0,1 н. розчині оцтовокислого натрію. До пробірок другого ряду доливають по 1 мл 0,1 н. розчину оцтовокислого натрію і індикатор метилоранж. При цьому одержуємо буферні суміші з різними значеннями рН, причому в обох рядах пробірок склад буферних сумішей однаковий.

Розчинність казеїну залежить від рН середовища і в ізоелектричному стані вона найменша. Це спостерігається в найбільшому помутнінні розчину. Отже, значення рН в пробірці, де помутніння розчину казеїну найбільше, відповідає ізоелектричній точці казеїну.

Очевидно, перехід забарвлення метилоранжу від оранжевого до червоного в пробірках другого ряду повинен співпадати з пробіркою найбільшого помутніння в першому ряді.

Таблиця 1

	Номер пробірок								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Дистильована вода, 10^{-6} м^3	8,3	7,8	8,7	8,5	8,0	7,0	5,0	1,0	7,4
0,01 н. CH_3COOH , 10^{-6} м^3	0,7	1,2	–	–	–	–	–	–	–
0,1 н. CH_3COOH , 10^{-6} м^3	–	–	0,3	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	–
1 н. CH_3COOH , 10^{-6} м^3	–	–	–	–	–	–	–	–	1,6
Величина рН	5,2	5,6	5,3	5,0	4,7	4,4	4,1	3,8	3,5

Другий ряд пробірок являється контрольним. Перехід забарвлення індикатора від основного до кислого середовища повинен лежати в межах ізоелектричної точки казеїну. Для метилоранжу цей перехід лежить в межах рН = 2,7 – 4,7.

Через 5 – 10 хв. в ряді пробірок, які містять казеїн, зазначають ступінь помутніння. Відсутність помутніння позначають знаком “–”, його наяв-

ність – знаком “+”. Ступінь помутніння позначають різною кількістю знаків плюс або мінус (до трьох). В другому ряді пробірок відзначають забарвлення метилоранжу – “о”; перехід забарвлення – “п”; червоне – “ч”.

Результати роботи перевіряються керівником занять. Значення рН, що відповідає ізоелектричній точці казеїну записують.

ХІІІ. СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

1. КОАГУЛЯЦІЯ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТАМИ

Одержаний і охолоджений до кімнатної температури золь гідроксиду феруму (ІІІ) розливають у 8 колбочок по 20 мл в кожну.

Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в перших двох колбочках титрують розчином K_2SO_4 , золь інших двох колбочок – розчином $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до початку коагуляції, що спостерігають до помутніння золю.

В чотири наступні колбочки наливають 0,5%-ний розчин желатини по 10 крапель і теж титрують розчинами K_2SO_4 і $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В цьому випадку електролітів затрачається більше. Це вказує на те, що желатина підвищує стабільність колоїдів, виявляючи захисну дію.

Результати титрування записують в таку таблицю:

Таблиця 1

	Номери колбочок	K_2SO_4 , 10^{-6} м^3	Номери колбочок	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 10^{-6} м^3
Без желатини	1		3	
	2		4	
З желатиною	5		7	
	6		8	

2.ВИЗНАЧЕННЯ ПОРОГУ КОАГУЛЯЦІЇ ЗОЛІВ ГІДРОКСИДУ ЗАЛІЗА І ЙОДИДУ СРІБЛА

Для досліду використовують золь гідроксиду заліза або золь йодиду срібла, щоб визначити поріг коагуляції. Визначають коагуляцію при додаванні NaCl, KCl, BaCl₂, K₂SO₄, K₃[Fe(CN)₆], проводячи дві серії дослідів. У першій серії визначають поріг коагуляції приблизно, у другій серії – більш точно.

Хід роботи

Вихідна концентрація солей–коагулянтів у першій серії – 0,25N. У чисті пробірки (всього 21 пробірка) наливають по 4 мл золю, взятого для дослідження, і додають по 1 мл розчинів солей різних концентрацій. Для цього вихідні розчини кожної солі розбавляють у відношенні: 1:1; 1:4; 1:16; 1:64; 1:256. В одну з пробірок з золем додають 1 мл дистильованої води. Після додавання розчинів солей пробірки з золем струшують.

Для зручності пробірки в штативах групують окремо за коагулянтом, розміщуючи їх у порядку зміни концентрації.

При виконанні дослідів спочатку наливають у всі пробірки золь, додають розчини одного з коагулянтів і зазначають час. Потім додають розчини другого коагулянту і також зазначають час і т.д. Через годину після додавання коагулянтів відмічають пробірки, в яких настала коагуляція.

За результатами приведених дослідів визначають знак електричного заряду золь, звертаючи увагу на те, що основну роль в коагулюючій дії відіграє валентність протийонів.

Для другої серії дослідів беруть розчини одного з електролітів з одновалентними протийонами і одного з електролітів з двовалентними. Для кожної з цих солей готують розчини п'яти концентрацій, величини яких повинні бути між двома сусідніми концентраціями, при якій відбулась коагуляція ($c=x$) і при якій вона не відбулася ($c=x/4$). Дослід проводять так, як з першою серією розчинів коагулянтів.

Результати експериментів записують в нижче приведену таблицю 1 та таблицю 2.

Наявність коагуляції позначають знаком "+", відсутність - знаком "-".

Таблиця 1. Результати дослідів (наближені).

Коагулянт	Перша серія дослідів				
Розведення	1:1	1:4	1:16	1:64	1:256
NaCl	+	+	-	-	-

Поріг коагуляції C_K обчислюють за формулою:

$$C_K = \frac{c_0}{(m_1 + m_2)(n+1)}, \quad (1)$$

де C_0 – вихідна концентрація;

n – розведення;

m_1 – об'єм золю в пробірці;

m_2 – об'єм доданого у пробірку розчину коагулянту.

Таблиця 2. Результати дослідів (точні).

Коагулянт	Друга серія дослідів				
Розведення	X:1	X:1,5	X:2	X:3	X:4

Наприклад, якщо вихідна концентрація коагулянту 0,25N, розведення розчину мінімальної концентрації, при якому відбулась коагуляція, буде 8 (1:8), кількість золю в пробірці 4 мл і кількість доданого коагулянту 1 мл, підставивши значення відповідні у формулу (1), одержують

$$C_K = \frac{0,25}{(4+1)(8+1)} = 0,0056 \text{ г-екв/л}$$

Для характеристики золю треба також враховувати ступінь розведення його при додаванні коагулянту.

3.ЗАХИСНА ДІЯ ЖЕЛАТИНИ

Іони, адсорбовані на поверхні ядра ліофобного колоїду, гідратуються. Таким способом навколо поверхні ядра утворюється шар орієнтованих молекул води. Але наявність цього шару залежить від іонних взаємодій і тому під дією електролітів, що спричиняють коагуляцію, цей шар дезорієнтується.

Якщо поверхня колоїдних частинок гідрофільна (у водному розчині) або здатна утворювати молекулярні сольвати, то навіть при зменшенні електрокінетичного потенціалу нижче критичної величини вони залишаються у вигляді золів, і коагуляція не відбувається.

Ліофільність частинок значно збільшується, коли поверхня ядра адсорбує ліофільні частинки. Саме на цьому ґрунтується захисна дія ліофільних колоїдів. Так якщо додати до 10 мл колоїдного розчину золота 0,01 мг желатини, то навіть 1 мл 10%-ного розчину хлориду натрію не спричинить коагуляцію. Цю величину (0,01 мг) Зігмонді назвав "золотим числом" і визначив відповідні кількості інших речовин, які викликають таку саму захисну дію. Так для декстрини "золоте число" рівне 20 мг, тобто захисна дія його значно менша. Для казеїнату натрію "золоте число" таке саме, як і для желатини (дорівнює 0,01 мг).

Адсорбуючи ліофільні колоїдні частинки, ядро ліофобного золю набуває властивостей ліофільних золів, тобто оборотності. Так, вводячи желатину, відповідно одержують стійкі колоїдні розчини срібла, золота, ртуті. Можна навіть випарити воду і одержати сухий залишок срібла. Потім знову додати води і одержати колоїдний розчин. Частинки, які збереглися на поверхні срібла, надають їм гідрофільних властивостей.

Хід роботи

У вісім пробірок наливають по 5 мл золю гідроксиду заліза, який заздалегідь піддають нетривалому діалізу. Потім вводять у пробірки різну кількість 0,5%-го розчину желатини. Дистильованою водою доводять об'єм суміші у всіх пробірках до 9 мл і додають по 1 мл 0,1N розчину хлориду натрію.

Перша і восьма пробірки – контрольні. В одній з них відбувається коагуляція без захисної дії колоїду - желатини. В другій - для порівняння - залишається золь гідроксиду заліза, який не піддавали дії коагулянту. Після додавання коагулянту спостерігають і зазначають, у яких пробірках відбулась явна коагуляція і час, коли вона настала. Впевнюються, що желатина має захисну властивість.

Розрахункова таблиця для приготування розчинів зазначена в табл.1.

Таблиця 1

№ п/п	Складові компоненти суміші	Об'єм складових компонентів у розчині, мл							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Золь Fe(OH) ₃	5	5	5	5	5	5	5	5
2.	0,5%-ний золь	–	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1	–
3.	желатини	5	3	3,2	3,4	3,6	3,8	3,9	4
4.	Дистильована вода 0,1N NaCl	–	1	1	1	1	1	1	1

XIV. ОПТИЧНІ ТА МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ

1. СЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ

Суть седиментаційного методу аналізу полягає у вивченні швидкості осідання частинок, що зависли в довільному середовищі, яке дозволяє визначити розмір частинок.

Осідання частинок кулеподібної форми в рідині відбувається під дією сили тяжіння – ваги частинок, величина якої з врахуванням гідростатичної поправки рівна:

$$P = 4 / 3 \pi r^3 (D - d) g ,$$

де r – радіус частинки;

D – густина речовини частинки;

d – густина рідини;

g – прискорення сили тяжіння.

Осіданню частинок протидіє сила в'язкого опору середовища – рідини, яка визначається законом Стокса:

$$F = 6 \pi \eta r v$$

де r – радіус сферичної частинки;

η – в'язкість середовища;

v – швидкість руху частинки.

Спочатку під дією сталої сили P частинка рухається рівноприскорено, оскільки сила P більша, ніж сила F . По мірі підвищення швидкості зростає сила в'язкого опору середовища F . До деякого моменту часу ці сили зрівноважуються протилежно спрямованою силою F і з цього моменту частинка буде рухатись зі сталою швидкістю v .

Так як $P = F$, то $4 / 3 \pi r^3 (D - d) g = 6 \pi \eta r v$

Тоді залежність між швидкістю осідання частинки та її радіусом має вигляд:

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta v}{2(D - d)g}} \quad (1) \quad \text{або} \quad r = K \sqrt{v}$$

де $K = \sqrt{\frac{9 \eta}{2(D - d)g}}$ – величина стала для даних умов дослідження.

Це рівняння можна застосувати при визначенні розмірів частинок по швидкості їх осідання у воді для частинок діаметром від 0,1 до 100 мк. Для таких частинок застосовують закон Стокса і час зростання швидкості до постійного значення становить незначні долі секунди і не впливає на розрахунки.

Більш великі частинки – розміром більше 100 мк вже значну частину шляху рухаються рівноприскорено, досягаючи такої швидкості, при якій розпочинається турбулізація швидкості і рівняння Стокса застосувати неможливо.

Частинки менше 0,1 мк осідають дуже повільно і можуть утворювати седиментаційно-стійкі системи, в яких осіданню частинок протидіють дифузійні процеси.

Якщо всі частинки дисперсної системи мають однакові розміри, то система називається монодисперсною.

Осідання частинок монодисперсної суспензії відбувається зі сталою швидкістю v і на чашці седиментометра буде накопичуватись осад пропорційно часу осідання. Графік кінетики накопичення осаду $P = f(\tau)$ являє собою пряму лінію (рис.1) з однією точкою перегину **B**, яка відповідає часу повного осідання всіх частинок суспензії τ_m (тобто часу проходження частинками всієї висоти **H** стовпчика суспензії від її поверхні до дна чашки). Радіус визначають за формулою:

$$r_1 = K\sqrt{v_1} = K\sqrt{\frac{H}{\tau_m}}$$

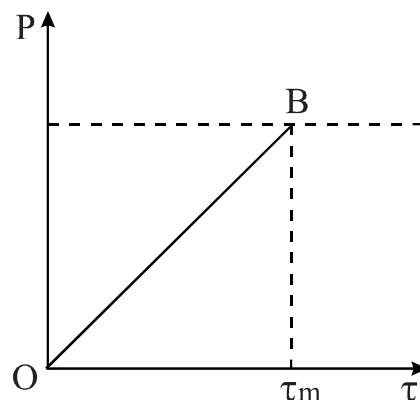


Рис.1.

Осідання частинок бідисперсної суспензії, яка має дві фракції частинок – дрібні і великі можна представити як одночасне осідання двох монодисперсних суспензій (рис.2). Якщо кінетика осідання більш великих частинок виражається прямою **OB**, а більш дрібних – прямою **OC**, то графік кінетики осідання бідисперсної суспензії одержується сумуванням ординат цих прямих і являє собою ламану **OB'C'** з двома точками перегину – **B'** і **C'**, і абсциси цих точок τ_1 і τ_2 відповідають часу повного осідання великих і дрібних частинок, за якими і знаходять їх радіуси r_1 і r_2 згідно формули (1).

По графіку кінетики осідання (накопичення осаду) можна визначити також і відносний вміст в % великих – P_1 і дрібних P_2 частинок в даній бідисперсній суспензії.

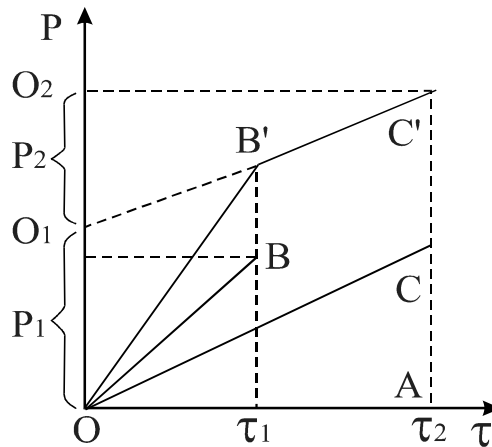


Рис.2.

Продовживши пряму $B'C'$ до перетину з віссю ординат, одержують точку O_1 . Рис.2 свідчить, що $OO_1=B'E=CC'=P_1$; а $O_1O_2=CA=P_2$. Аналогічний графік можна побудувати і для тридисперсної системи і який матиме три точки перегину.

У випадку полідисперсної системи, в якій є частинки різних розмірів, графік осідання буде мати дуже велику кількість зламів і буде називатись кривою седиментації, що являтиме собою межу ламаної лінії з безкінечно малими відрізками (рис.2). Така седиментаційна крива одержується дослідним шляхом і виражає залежність ваги частинок, що осіли від часу: $P=f(\tau)$. На початку цієї кривої є прямолінійна ділянка OA , тобто в початковий період на чашечку седиментометра осідають рівномірно, але з різними швидкостями частинки всіх розмірів, до тих пір, поки не осядуть найбільші частинки (точка A). З даного моменту часу τ_{\min} швидкість накопичення осаду зменшується і пряма переходить в криву. По мінімальному часу τ_{\min} розраховують радіус найбільших частинок r_{\max} , оскільки за цей час такі частинки, маючи найбільшу швидкість осідання, повністю осядуть, в тому числі і ті, що знаходяться в самому верхньому шарі суспензії, пройшовши шлях H – певну висоту стовпчика суспензії над чашкою.

Час τ_{\min} визначають по графіку шляхом проведення дотичної до седиментаційної кривої, яка проходить через початок координат. Дотична повинна співпадати з початковим прямолінійним її відрізком. З точки відриву дотичної від седиментаційної кривої (точка A) опускають перпендикуляр на вісь абсцис і знаходять час τ_{\min} . При великих часах крива осідання полідисперсної суспензії також переходить в пряму, точка переходу K відповідає закінченню процесу осідання всіх частинок суспензії. Проводячи дотичну до седиментаційної кривої, паралельну осі абсцис з точки K – відриву її від кривої, опускають перпендикуляр – і знаходять на осі абсцис час τ_{\max} , за яким розраховують радіус найменших частинок r_{\min} . Ордината P_K цієї дотичної

відповідає вазі всіх частинок, які випали на чашку (100%). Знайдені значення r_{\max} і r_{\min} записують в таблицю.

Розглянемо довільну точку на кривій накопичення, наприклад точку D , що відповідає часу τ_3 . Всю кількість речовини $P=OO'$, яка встигає осісти до цього часу (відрізок $D\tau_3$) можна умовно розбити на дві фракції:

1) q_1 з частинками, радіус яких $r > r_3 = K\sqrt{\frac{H}{\tau_3}}$ і які за час τ_3 повністю

встигнуть випасти в осад;

2) q_2 з частинками, радіус яких $r < r_3 = K\sqrt{\frac{H}{\tau_3}}$, які за час τ_3 встигають тільки

частково перейти в осад.

Швидкість накопичення речовини в осаді до часу τ_3 рівна $(\Delta p/\Delta \tau)\tau_3 = (dp/d\tau)\tau_3$ визначається тими частинками, які ще не встигли повністю осісти, тобто з радіусами $r < r_3$. Ця швидкість накопичення для частинок даної фракції ($r < r_3$) була постійною протягом всього дослідження. Це означає, що вага частинок цієї фракції, які випали в осад до часу τ_3 , визначається добутком постійної швидкості їх накопичення в осаді на час, протягом якого частинки випадали з цією швидкістю – тобто $q_2 = (\Delta P/\Delta \tau)\tau_3 \times \tau_3$.

Як видно з рис.3 (див. ΔDO_3D_1) добуток $(\Delta p/\Delta \tau)\tau_3 \times \tau_3 = DD_1$, оскільки $(\Delta p/\Delta \tau)\tau_3 = \text{tg}DO_3D_1$, а $\tau_3 = D_1O_3$, відповідно $g_1 = p - q_1 = p - (\Delta p/\Delta \tau)\tau_3 \times \tau_3 = D_1\tau_3 = OO_3$, тобто дотична, проведена до кривої накопичення в точці τ_3 відсікає на осі ординат відрізок OO_3 , який показує вагу частинок з $r > r_3$. Відношення OO_3/P_K відповідає відносному (по вазі) вмісту в суспензії частинок, розміри яких обмежені радіусами r_{\max} і r_3 , тобто $r_{\max} > r > r_3$.

Аналогічно цьому відношення OO_4/P_K показує відносний вміст в суспензії частинок з радіусами від r_{\max} до $r_4 = K\sqrt{\frac{H}{\tau_4}}$, відношення OO_5/P_K – вміст

частинок з радіусом від r_{\max} до $r_5 = K\sqrt{\frac{H}{\tau_5}}$ і т.д. Результати седиментаційного

аналізу представляють у вигляді функції, що відображає розподіл частинок за розмірами. Переважно будують інтегральну і диференціальну криву розподілу.

Інтегральна або сумарна крива розподілу $Q=f(r_t)$, т.б. $Q(r)$, показує залежність від радіусу сумарної кількості частинок з розмірами, більших за радіус r .

Для побудови інтегральної кривої розподілу на осі абсцис відкладають значення радіусів в інтервалі $r_{\min}-r_{\max}$, а на осі ординат – відносний вміст (по вазі) частинок з радіусом від r_{\max} до даного радіусу r_t (рис.5.10). Для цього до кривої накопичення в окремих точках проводять дотичні до їх перетину з віссю ординат (рис.5.9). В таблиці 1 відзначають значення відповідних абсцис:

$$\tau_1 \cdot r_\tau = K \sqrt{\frac{H}{\tau}}$$

та Q – величини відносного вмісту частинок в інтервалі радіусів від r_{\max} до r_τ , тобто виражені в процентах від $OP = P_K$ довжини ділянок OO_1 ; OO_2 ; OO_3 і т.д.

Таблиця 1. Дані для побудови інтегральної кривої розподілу $Q=f(r_\tau)$

τ	r_τ	Q
τ_{\min}	r_{\max}	Q
τ_1	r_1	$(OO_1/OP) \times 100\% =$
τ_2	r_2	$(OO_2/OP) \times 100\% =$
τ_3	r_3	$(OO_3/OP) \times 100\% =$
...
τ_{\max}	r_{\min}	100%

Важливою властивістю інтегральної кривої розподілу з практичної сторони є можливість швидкого визначення вмісту в даній суспензії будь-якої фракції частинок. Якщо потрібно знайти, наприклад, кількість частинок, які мають розміри в межах від r_n до r_m , то на інтегральній кривій зазначають дві точки з абсцисами r_n і r_m ; різниця їх ординат дає процентний вміст цієї фракції.

Інтегральна крива в основному має S-подібну форму з характерною точкою перегину, що відповідає найбільш імовірному розміру частинок, які містяться в даній дисперсній системі.

Диференціальна крива розподілу показує зміну масової (вагової) кількості речовини при зміні радіусу частинок на одиницю поблизу даного значення радіусу $F(r) = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$. Наприклад, якщо вміст частинок в інтервалі радіусів від r_1 до r_2 становить ΔQ (рис.4), то диференціальна функція розподілу для середнього радіусу $r_{\text{сеп}} = \frac{r_1 + r_2}{2}$ становить $F(r_{\text{сеп}}) = \frac{\Delta Q}{r_1 - r_2} = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$

Для побудови диференціальної кривої розподілу слід використати побудовану раніше інтегральну криву, за якою знаходять значення $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$ для різних інтервалів радіусів. Одержані дані записують в таблицю 2.

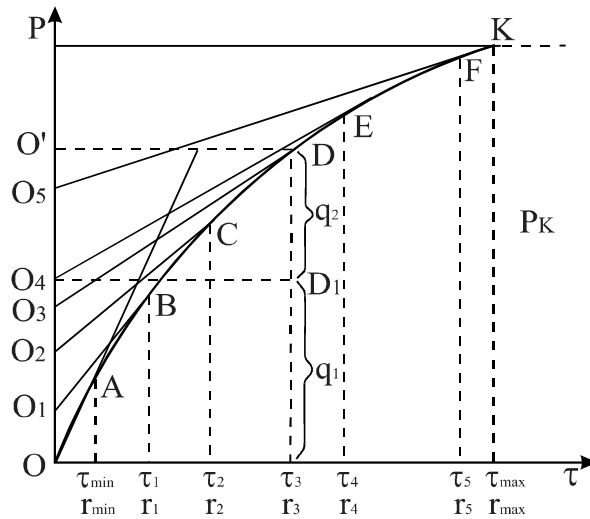


Рис.3.

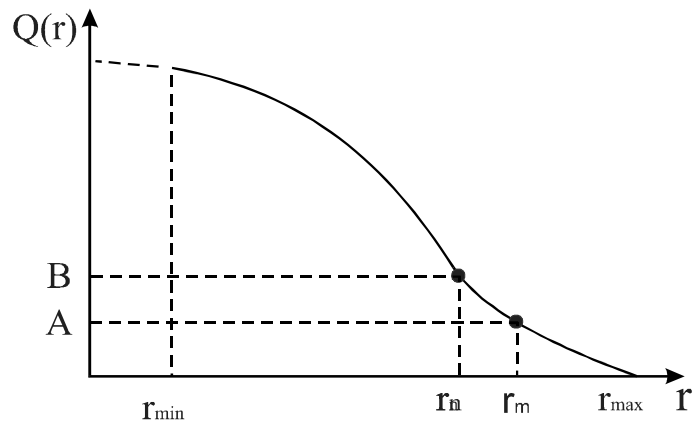


Рис.4.

Таблиця 2

Дані для побудови диференціальної кривої розподілу

r	Δr	$r_{\text{сеп}}$	ΔQ	$F(r_{\text{сеп}}) = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$
r_{max} r_1 r_2 r_3 ... r_{min}	$r_1 - r_2$	$\frac{r_1 + r_2}{2}$	$\Delta Q =$	$\frac{\Delta Q}{r_1 - r_2}$

На графіку відкладають значення $F(r_{rh}) = \frac{\Delta Q}{\Delta r}$ в залежності від радіуса. Крива розподілу повинна бути обмежена значеннями r_{max} і r_{min} (рис.5).

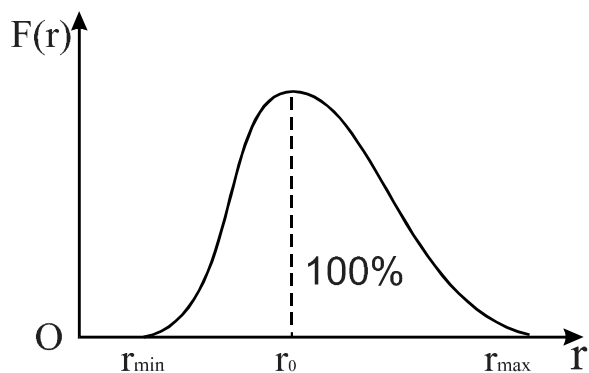


Рис.5.

Диференціальна крива розподілу переважно має один максимум, що відповідає найбільшій по вазі фракції і найбільш імовірному розміру частинок в даній суспензії (рис.5). Площа, що обмежена диференціальною кривою і віссю абсцис, дає загальну вагову кількість частинок всіх розмірів (100%), а площа, що обмежена двома значеннями радіусів r_m і r_n – процентний вміст в суспензії частинок в даному інтервалі радіусів.

Хід роботи

Методика аналізу на седиментометрі Фігуровського

Перед початком вимірювань слід переконатись, чи підкоряється деформація скляного коромисла мікротерезів Фігуровського (рис.6) закону Гука. Для цього до кінця коромисла підвішують мікрошкалу і легку металеву чашечку. На чашечку пінцетом накладають міліграмові різноважки від 100 мг до 1 г і за допомогою мікроскопу для відліку вимірюють деформацію (стрілку прогину) коромисла.

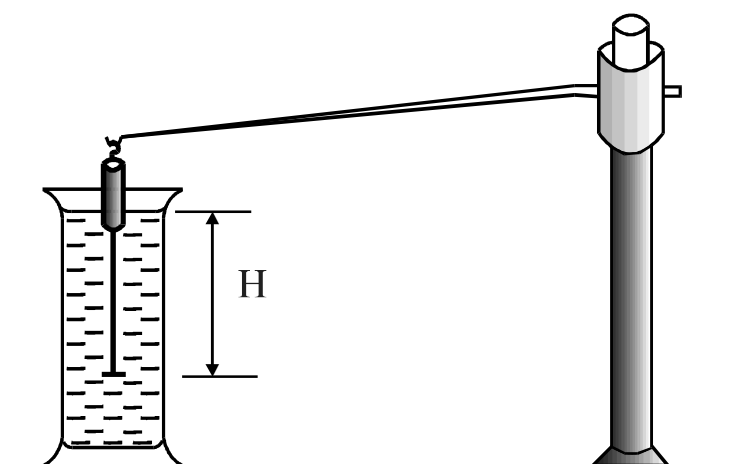


Рис.6.Седиментометр Фігуровського.

За одержаними даними будують графік $n = f(Q)$ – по осі ординат відкладаючи величину деформації коромисла в поділках мікрошкали n , а по осі абсцис – навантаження Q в міліграмах.

Якщо деформація відповідає закону Гука, залежність n від Q повинна бути прямолінійною. У випадку помітних відхилень від прямолінійної залежності коромисло повинно бути замінене іншим. Потім настроюють прилад. В скляний циліндр з нанесеною на його боковій стінці міліметровій шкалі, наливають перекип'яченої, для видалення розчиненого повітря, води майже до верха, але в межах міліметрової шкали.

Об'єм наливої води визначають за допомогою мірного циліндра. Заповнений водою циліндр встановлюють на столі так, щоб кінець коромисла знаходився над циліндром на його осі. На кінець коромисла підвішують скляну чашечку з мікрошкалою. Переміщуючи коромисло вгору і вниз вздовж штативу занурюють чашечку на таку глибину, щоб вона була якомога більшою, але при цьому чашечка б знаходилась на 2–3 см від дна циліндра. Ще раз перевіряють і остаточно встановлюють заповнений водою циліндр в таке положення, щоб скляний підвіс чашечки розташовувався приблизно по осі циліндра і краї чашки знаходились на різних відстанях від стінок циліндра. Потім встановлюють мікроскоп. Переміщуючи штатив із закріпленим мікроскопом і змінюючи висоту його встановлення, наводять трубу мікроскопу на нижню частину мікрошкали так, щоб в поле зору мікроскопу чітко потрапили поділки мікрошкали. Відлік здійснюють по горизонтальній нитці окуляра, яка також повинна бути добре помітною. Не слід намагатись встановити мікроскоп на нульову поділку мікрошкали, відлік можна розпочинати з будь-якої її поділки, прийнявши його за початкове, і в подальшому брати різницю відліків.

Протягом всього досліду слід ретельно слідкувати за тим, щоб не порушити цю установку, оскільки чашечка може торкнутись стінок циліндра, може змінитись глибина його занурення, зміститись мікроскоп і т.д., що призведе до необхідності повторення досліду.

Потім беруть наважку речовини (тонко подрібненого кварцу, карбонату кальцію або сульфату барію – за вказівкою викладача) для приготування 0,5% суспензії.

Попередньо знявши з коромисла чашечку, в циліндр з водою (не зсуваючи його з місця) всипають взятую наважку речовини і ретельно перемішують протягом 2–5 хв за допомогою металевої дискової мішалки, домагаючись рівномірного розподілу частинок суспензії по всьому об'єму.

Вийнявши мішалку, швидко занурюють в суспензію чашечку, підвішуючи її до кінця коромисла і, одночасно із зануренням чашки включають секундомір. Через 15 с коли припиняться коливання коромисла і затухнуть конвекційні струми в рідині, викликані зануренням чашечки, секундомір на секунду зупиняють, встановлюють на нуль і включають знову. Одночасно з включенням

секундоміру знімають перший відлік по мікрошкалі за допомогою мікроскопу. Цей відлік відповідає початковому моменту відліку часу.

Швидкість седиментації полідисперсної суспензії найбільша на початку досліду, тому спочатку покази знімають через 0,5 хв, потім інтервали між відліками збільшують до 1 хв, потім до 5 хв так, щоб момент відліку відповідав хорошему співпаданню поділки шкали з окулярною ниткою. В кінці досліду покази знімають через 10–15 хв.

Дослід здійснюють протягом 1–1,5 годин до тих пір, поки не закінчиться процес осідання і два наступних відліки зроблені через 10–15 хв не дадуть однакових або дуже близьких значень. Визначають за міліметровими поділками на стінці циліндра і записують висоту **H** стовпчика суспензії, із якого відбувалось осідання частинок на чашечку.

Висота **H** рівна відстані від верхнього рівня рідини в циліндрі до рівня осаду на чашечці (рис.6).

В таблицю 3 записують час від початку досліду і відповідні йому покази шкали **n**. Знаходять різницю Δn між відліками по шкалі **n** і початковим **n₀**. Ці різниці пропорційні вазі осаду **P** на чашечці седиментометра.

На міліметровому папері (розмір листка не менше 20 на 40 см) у великому масштабі будують криву осідання частинок суспензії, відкладаючи по осі абсцис час від початку досліду, а по осі ординат – різниці відліків.

Густина кварцу становить 2,7 г/см³, карбонату кальцію – 2,4 г/см³, сульфату барію – 2,7 г/см³.

Таблиця 3

Суспензія	Час осідавання частинок τ	Початковий відлік шкали n_0	Покази шкали n	Різниця показів $\Delta n = n - n_0$

Методика аналізу на торзійних терезах

Седиментаційний аналіз можна також здійснювати за допомогою торзійних терезів (рис.7).

Під час роботи на торзійних терезах необхідно перевірити установку терез за рівнем. Потім перевіряють положення рівноваги терезів слідуючим чином. Знімають металічну чашечку до проміжного підвісу, замість чашечки підвішують вантаж в 500 мг. Потім переміщенням вправо важеля аретиру 1 звільняють коромисло і за допомогою рукоятки 2 встановлюють стрілку-вказівник 3 в крайнє положення – на поділку 500 шкали терезів. Терези знаходяться в рівновазі тоді, коли вазівник рівноваги 5 знаходиться напроти

вертикальної лінії рівноваги, що нанесена на шкалу. Якщо при встановленні стрілки-вказівника 3 на цифру шкали 500 (при вантажі в 500 мг) вказівник рівноваги 5 не знаходиться напроти вертикальної лінії, його приводять до даного положення за допомогою гвинта 4. Після цього знов аретують терези шляхом переміщення важеля 1 вліво.

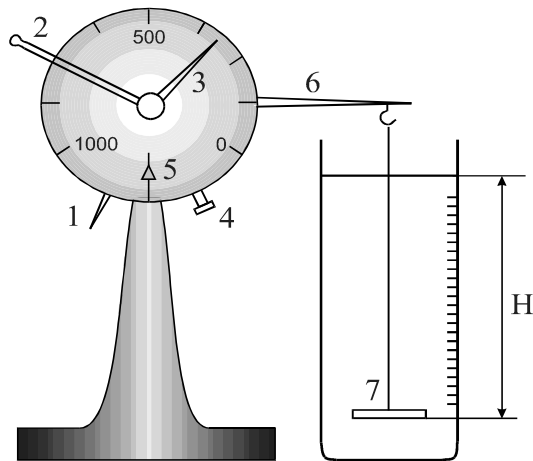


Рис. 7. Торзійні терези.

У скляний циліндр з міліметровими поділками наливають дистильовану воду до рівня на 1–2 см нижче краю циліндра, встановлюють з правої сторони прилад і у воду занурюють скляну або металеву чашечку, що підвішена на петлі тягара коромисла терезів 6. Необхідно слідкувати за тим, щоб на чашечці не було бульбашок повітря і циліндр був встановлений в таке положення, щоб чашечка разтошовувалась симетрично по відношенню до стінок циліндру.

Потім звільняють аретир терезів (зміщують важіль 1 вправо) і приводять терези до рівноваги – зміщуючи рукоятку 2 стрілки-вказівника 3 проти часової стрілки до тих пір, поки вказівник рівноваги 5, що змістився ліворуч, не буде знаходитись знов напроти вертикальної лінії. Записують відлік за шкалою терезів – дана цифра відповідає початковому відліку досліду, тобто вазі чашечки без осаду у воді.

За міліметровою шкалою на стінках циліндра визначають висоту стовпчика H (в см) рідини над чашечкою (відстань від дна чашечки до рівня води в циліндрі). Потім аретують терези (важіль 1 переміщують праворуч). Вимірюють об'єм наливої у циліндр води і прямо в циліндрі готують 0,8% суспензію тонкоподрібненого кварцу або вуглекислого кальцію; необхідну для цього наважку порошку розраховують і зважують на терезах.

Виготовлену суспензію в циліндрі ретельно перемішують за допомогою гумового диску, який одягається на кінець скляної палочки. Переміщуючи диск догори і вниз протягом 2–3 хвилин домагаються рівномірного розподілу частинок суспензії по всьому об'єму. Не закінчуючи перемішування кладуть циліндр праворуч приладу і, вийнявши мішалку, швидко занурюють в

суспензію чашечку, яка підвішена до петлі тяги коромисла терезів 6. Одночасно із зануренням чашечки включають секундомір і звільняють аретир терезів (важіль 1 переміщують праворуч). Внаслідок осідання частинок суспензії на чашечку вказівник рівноваги 5 зміщується праворуч. Перший відлік знімають через 10 секунд від початку досліду. Рукояткою 2 плавно переміщують стрілку-вказівник 3 (яка була зупинена в положенні початкового відліку) в напрямку проти часової стрілки до рівноваги терезів (тобто до встановлення вказівника рівноваги 5 навпроти мітки).

Швидкість процесу седиментації полідисперсної суспензії найбільша на початку досліду, тому спочатку відліки знімають через 10–30 секунд, а потім поступово проміжки між відліками збільшують, на кінці досліду відліки знімають через 10–15 хвилин.

По мірі накопичення осаду в чашці, вказівник рівноваги зміщується праворуч і при кожному відліку рукояткою 2 повертається в положення рівноваги. Приводити терези до рівноваги слід безпосередньо перед початком відліку. Відліки за шкалою терезів з допомогою стрілки 3 знімають тільки при рівновазі терезів; вони пропорційні вазі осаду, що осів на чашці на даний момент часу. Дослід здійснюють протягом 1–1,5 години до тих пір, поки не закінчиться процес осідання і два наступних виміри, що зроблені через 10–15 хвилин не дадуть однакові або близькі значення.

Після закінчення вимірів, необхідно аретувати терези (важіль 1 змістити ліворуч), встановити стрілку-вказівник 3 на 0 шкали, зняти й промити чашечку і циліндр.

Одержані результати (відліки за шкалою і час) записують до таблиці. Розраховують різницю ΔP між кожним відліком P за шкалою терезів і початковим відліком P_0 – дана різниця пропорційна вазі осаду на чашці терезів.

На міліметровому папері, в збільшеному масштабі, будують криву осідання суспензії, відкладаючи на осі абсцис час від початку досліду в секундах, а по осі ординат – різницю відліків ΔP . Подальший розрахунок здійснюють таким же чином, як і під час роботи з седиментометром Фігуровського.

2. ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІМЕРІВ ВІСКОЗИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Суть віскозиметричного методу ґрунтується на здатності макромолекул збільшувати в'язкість розчину із збільшенням молекулярної маси розчиненої речовини.

Для характеристики в'язкості розчину користуються величинами відносної та питомої в'язкості:

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

де η – в'язкість розчину; η_0 – в'язкість розчинника.

Оскільки $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau \cdot \gamma}{\tau_0 \cdot \gamma_0}$ і $\rho = \rho_0$ (густина розведеного розчину полімеру і розчинника приблизно однакові), то

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\tau}{\tau_0}$$

де τ_0 – час витікання певного об'єму розчинника;

τ – час витікання того ж об'єму розчину.

Питома в'язкість

$$\eta_{\text{пит}} = \eta_{\text{відн}} - I = \frac{\tau}{\tau_0} - I = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} \quad (1)$$

Встановлений слідуючий зв'язок між питомою в'язкістю розчину та молекулярною масою розчиненої речовини

$$\frac{\eta_{\text{пит}}}{C} = K \cdot M^\alpha \quad (2)$$

де C – концентрація розчиненої речовини в г на 100 см³ розчинника;

M – молекулярна маса;

K і α – константи, що характеризують даний полімергомологічний ряд в даному розчиннику.

Величина $\eta_{\text{пит}}/C$ називається приведеною в'язкістю $[\eta]$.

Згідно рівняння (2) приведена в'язкість не повинна залежати від концентрації. Однак така закономірність спостерігається тільки в дуже розведених розчинах. Тому користуються слідуючим рівнянням:

$$\lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{\text{пит}} / C) = [\eta] = KM^\alpha \quad (3)$$

де $[\eta]$ – приведена в'язкість нескінченно розведеного розчину, що називається характеристичною в'язкістю.

Для знаходження характеристичної в'язкості користуються графічним способом: по осі ординат (y) відкладають значення $\eta_{\text{пит}}/C$, які визначаються дослідним шляхом для розведених розчинів полімерів, а по осі абсцис (x) – відповідні концентрації. Відрізок, що відтинається одержаною прямою на осі ординат відповідає характеристичній в'язкості.

Значення констант K і α для деяких полімерів приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Значення констант деяких полімерів та розчинників
(для рівняння 3)

Полімер	Розчинник	$K \cdot 10^4$	α
Полівініловий спирт	Вода	5,60	0,67
Полівінілацетат	Ацетон	2,80	0,67
Натуральний каучук	Толуол	5,02	0,67
Полістирол	Толуол	3,70	0,62
Ацетилцелюлоза	Ацетон	1,49	0,82
Метилцелюлоза	Вода	2,80	0,62
Оксиетилцелюлоза	Вода	3,70	0,80

Хід роботи

Для побудови графіка $\eta_{\text{шт}}/C - C$ необхідно одержати 6–8 експериментальних точок. Для цього розведенням вихідного розчину готують 6–8 розчинів заданих концентрацій.

Вимірюють час витікання води τ_0 з допомогою капілярного віскозиметра (рис.1).

Для вимірювання відбирають 10 см³ води і заливають її в широке коліно віскозиметра, потім поміщають віскозиметр в термостат таким чином, щоб верхня мітка була нижче рівня води і витримують 5–7 хв. Потім грушею перетискують рідину з широкого коліна у вузьке вище мітки 1, витягнувши грушу, дають рідині вільно витікати. при проходженні рівня рідини через верхню мітку вмикають секундомір і вимикають його, коли рідина проходить через нижню мітку. Вимірювання часу витікання починають з найбільш розведеного розчину і проводять його декілька разів. Переходячи до розчину більш високої концентрації необхідно ретельно за допомогою груші усунути з віскозиметру попередній розчин, промити піпетку і віскозиметр розчином наступної концентрації, не вспінюючи розчин в приладі (рис.1).

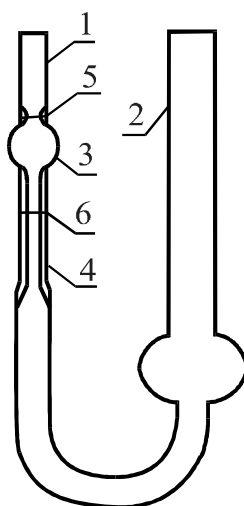


Рис.1. Загальний вигляд візкозиметра.

Результати експерименту записують в таблицю 2.

Таблиця 2

C, г/100 см ³	V вих. р-ну, см ³	V води, см ³	Час τ, с						τ _{сер} , с	η _{пит}	η _{пит} /C
			1	2	3	4	5	6			

Далі будують графік залежності $\eta_{\text{пит}}/C$ від C та знаходять $[\eta]_{\text{хар}}$ як початкову ординату (на осі у). Розраховують молекулярну масу полімеру за формулою (3). Для розрахунків рівняння (3) доцільно представити у вигляді:

$$M^\alpha = [\eta] \cdot K.$$

Після логарифмування одержуємо:

$$\lg M = \frac{\lg[\eta]K}{\alpha}$$

Значення K і α беруть з таблиці 1.

Безпосереднє визначення абсолютного коефіцієнту внутрішнього тертя вимагає точного визначення всіх величин, які входять у формулу Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi r^4 P t}{8 \eta l},$$

$$\text{звідки } \eta = \frac{\pi r^4 P t}{8 Q l}$$

Тому на практиці визначається не абсолютне значення η , а її відношення до η для такого ж об'єму води, що витікає при аналогічних умовах протягом часу $t_{\text{H}_2\text{O}}$. При витіканні різних рідин з одного і того ж капіляру тиск P буде

величиною змінною, так як він в кожний даний момент рівний тиску стовпчика рідини, який не витік ще. Але закон зміни цього тиску з висотою для обох рідин буде один і той же. Тому можна записати:

$$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = \frac{\frac{\pi r^4}{8Ql} Pt}{\frac{\pi r^4}{8Ql} P_{H_2O} t_{H_2O}} = \frac{Pt}{P_{H_2O} t_{H_2O}}$$

де P і P_{H_2O} – тиск витікаючої рідини і води при однакових висотах їх в капілярі. Так як тиск однакових стовпчиків двох рідин пропорційний їх густинам:

$$\frac{P}{P_{H_2O}} = \frac{d}{d_{H_2O}}$$

то можна записати:

$$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = \frac{dt}{d_{H_2O} t_{H_2O}}$$

звідки:

$$\eta = \eta_{H_2O} \frac{dt}{d_{H_2O} t_{H_2O}} \text{ г·см}^{-1}\text{с}^{-1} \text{ (пуаз)}$$

Користуючись цією формулою і підставляючи значення η_{H_2O} в пуазах, можна визначити η витікаючої рідини також в пуазах.

Умовно прийнявши η_{H_2O} при кімнатних умовах, що він рівний 1, тоді густина води також приймається рівною 1.

Практична частина роботи зводиться до визначення часу витікання досліджуваної рідини і води.

Результати дослідів записують в таку таблицю 3:

Таблиця 3

Назва сумішей і чистих компонентів	Густина d , г/см ³	Час витікання t , с	Середнє значення часу витікання t , с	Значення в'язкості η , пуаз

3. НАБУХАННЯ ГЕЛІВ

Для роботи необхідно: желатин; 0,1 н. розчин CH_3COOH ; 0,1 н. розчин CH_3COONa ; штатив з пробірками; піпетка, градуйована на 10 мл.

Поглинання рідини студнем або гелем, що супроводжується значним збільшенням його об'єму, називається *набуханням*.

Процес набухання є характерною властивістю гелів у таких високомолекулярних сполук, як желатина, агар-агар, каучук, що називаються еластичними гелями, на противагу ненабухаючим – нееластичним гелям, до яких належать, головним чином, неорганічні гелі типу SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 . Подібні гелі можуть вбирати змочуючу їх рідину. Проте їх об'єм при цьому не змінюється.

Характерною рисою високомолекулярних сполук являється асиметрія форми ниткоподібних макромолекул, що мають великі розміри ланцюгів.

Властивість еластичного гелю зв'язана з пружністю ланцюгів макромолекул, з яких складається основа гелю. Пружність макромолекул залежить від природи атомів, що входять до складу макромолекул, від характеру розподілу цих атомів, від довжини ланцюга, величини міжмолекулярних сил та від температури.

Процес набухання можна уявити як проникнення молекул низькомолекулярного розчинника в простір між молекулами високомолекулярної сполуки. Коли вільний простір заповнюється рідиною, молекули розчинника починають розширяти ланки ланцюга полімеру, утворюючи нові пустоти, які знову заповнюються низькомолекулярною рідиною. У цьому випадку, коли набухлий гель далі самовільно переходить в розчин при тій же температурі, проходить необмежене набухання.

Так натуральний каучук у воді набухає, а потім переходить в розчин, утворюючи розчин високомолекулярної сполуки. У даному випадку проходить розширення ланцюгів полімеру.

Гелі желатини і агар-агару при звичайній температурі набухають у воді до певної межі і в розчин не переходять. Розширення ланцюгів проходить тільки на деяких ділянках, остання частина ланцюга залишається зв'язаною між собою. У цьому випадку проходить обмежене набухання при даній температурі. Підвищення температури приводить часто до того, що обмежено набухаючі студні починають розчинятися, як це спостерігається у випадку желатини. Однак, не завжди підвищення температури приводить до розчинення, наприклад, не настає розчинення вулканізованого каучука. Це пояснюється наявністю між молекулами “мостикових зв'язків”, що затруднюють перехід макромолекул в розчин. При наявності великої кількості таких “мостикових зв'язків”, наприклад ебоніту, просторова сітка полімеру стає твердою, ланцюги втрачають свою пружність і полімер втрачає свою здатність до набухання.

Початкова стадія набухання характеризується значним виділенням тепла – теплотою набухання і тиском набухання. Сума об'ємів сухого гелю і поглиненої ним рідини більша, ніж об'єм набухлого гелю. Це явище носить назву контракції. Воно спостерігається, головним чином, у гелів, що набухають у воді (желатина, агар-агар, крохмаль) і пояснюється відносно більшою густиною орієнтованих молекул зв'язаної води. Набухання в органічних розчинниках проходить без помітної контракції.

Кількість рідини, що поглинається одним грамом гелю, називається *ступенем набухання*.

При необмеженому набуханні кількість рідини, що поглинається, може бути дуже великою і перевищувати десятикратний об'єм взятого для набухання гелю. Процес набухання проходить з певною швидкістю, залежить від природи набухаючого геля і розчинника. Набухання проходить як реакція першого порядку.

Велику групу, що мають ряд особливостей при набуханні, представляють гелі білкових речовин у воді і водних розчинах. В цих умовах при вимірюванні ступеня набухання необхідно врахувати рН середовища.

При певній концентрації водневих йонів від макромолекули білка відщеплюються йони, що відповідають як кислотній, так і основній дисоціації. Лише при певному значенні рН настає такий стан, який характеризується наявністю рівної кількості позитивних і негативних зарядів; білок стає електронейтральним. Такий стан називається ізоелектричним, а рН розчину, при якому цей стан настає – ізоелектричною точкою.

Крива залежності ступеня набухання від рН має мінімум в ізоелектричній точці. Причина впливу водневих і гідроксольних йонів на ступінь набухання полягає в тому, що в ізоелектричному стані частинки макромолекул з'єднуються в більш складні і великі комплекси. Цей процес зумовлюється деякою десольватацією ланцюгів полімерів в ізоелектричному стані.

Хід виконання роботи

Для виконання роботи в пробірках готують 6 буферних розчинів (див. табл. 1):

В градуйовані пробірки насипають по $0,1 \cdot 10^{-3}$ кг сухого порошку желатини, точно відзначають об'єм сухої речовини в пробірках. Потім в кожен з пробірок вливають 5 мл одного з приготовлених розчинів з відповідним значенням рН. Через годину замірюють об'єм набухлої желатини. Ступінь набухання розраховують за формулою:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}.$$

Таблиця 1

Склад розчинів	Номери пробірок					
	1	2	3	4	5	6
0,1 н. CH_3COOH , мл	9	7	5	3	1	–
0,1 н. CH_3COONa , мл	1	3	5	7	9	–
H_2O дист., мл	–	–	–	–	–	10
Значення рН буферного розчину	3,8	4,4	4,7	5,0	5,6	7

Результати експерименту записують у табл. 2.

Таблиця 2

Склад розчину	Номери пробірок					
	1	2	3	4	5	6
Значення рН буферного розчину	3,8	4,4	4,7	5,0	5,6	7,0
Об'єм желатини до набухання V_0 , мл						
Об'єм желатини після набухання V , мл						
Ступінь набухання α , %						

XV. ГРУБОДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Методи визначення фаз в емульсії

Більшість емульсій можна поділити на два типи: емульсії “масло у воді” і “вода в маслі”. Під назвою “масло” тут розуміють рідкі жири, вуглеводні і інші малополярні рідини. Для визначення типу емульсії найчастіше використовують наступні три методи.

а) Метод змішування

Невелику краплю емульсії поміщають на предметне скло. Поруч з нею наносять краплю води або неполярної рідини, відносно якої можна зробити висновок, що вона являється дисперсійним середовищем. Нахилиючи скло, домагаються зіткнення обох крапель і спостерігають, чи зіллються обидві краплини в одну. Злиття краплин є ознакою того, що взята рідина являється дисперсійним середовищем даної емульсії.

б) Метод електропровідності

Метод електропровідності ґрунтується на тому, що вода і водні розчини значно краще проводять електричний струм, ніж масла, вуглеводні і інші малополярні рідини. В ланцюг, що складається з акумулятора і двох електродів, занурених в досліджувану емульсію, включають міліамперметр. В тому випадку, коли дисперсійним середовищем є вода, міліамперметр показує помітне відхилення. Якщо дисперсійним середовищем буде малополярна рідина, то струму в ланцюгу не буде.

Даний метод особливо зручно застосовувати при спостереженні за перетворенням емульсій.

в) Метод забарвлення

Цей метод ґрунтується на використанні барвників, розчинних в неполярних рідинах і нерозчинних у воді. Такими барвниками є, наприклад, судан III або метиловий червоний. Барвник розпилюється над шаром емульсії, поміщеної на предметне скло. Якщо дисперсійним середовищем є масло (малополярна рідина), то відбувається швидке розчинення фарби в рідині, що оточує краплю. Якщо масло – дисперсійна фаза, то забарвлюються крапельки, але їх забарвлення відбувається тільки через деякий час після енергійного перемішування.

За забарвленням зручно спостерігати за допомогою мікроскопа.

1. ОДЕРЖАННЯ ЕМУЛЬСІЇ БЕНЗОЛУ У ВОДІ

Наливають у дві пробірки по 2 мл 10%-ного розчину олеату натрію, а в третю – 2 мл дистильованої води. Після цього в кожену пробірку додають по 2 мл бензолу (або толуолу). Закривають пробірки пробками і струшують до утворення емульсії. Спостерігають кілька хвилин і переконуються, що в третій пробірці (де немає емульгатора) швидко відбувається розшарування фаз. У першій і другій пробірках, внаслідок наявності емульгатора (олеату натрію), утворюється стійка емульсія. Потім в одну з цих пробірок додають 1,0 – 1,5 мл 0,01N розчину хлориду кальцію і струшують.

Тип емульсії визначають за допомогою барвника – судану III, який, як відомо, добре розчиняється в бензолі та інших неполярних розчинниках і не розчиняється у воді.

Щоб визначити тип емульсії, краплю її наносять на предметне скло і насипають кілька кристаликів судану III. Продуваючи через піпетку повітря, перемішують рідину в краплі. Розглядаючи в мікроскоп, визначають, що забарвлена в краплі – дисперсійне середовище чи дисперсна фаза.

При необхідності можна використати інший метод визначення фаз в емульсіях, зокрема, по електропровідності.

Впевнюються, що додавання 3–6 мл 10%-ного розчину хлориду кальцію перетворює емульсію М/В в емульсію В/М.

Олеат натрію можна замінити відповідною кількістю желатини.

2. ОДЕРЖАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЕМУЛЬСІЙ ТИПУ М/В та В/М

Під час струшування води з соняшниковою олією утворюється нестійка емульсія, яка повністю руйнується за кілька секунд. Щоб одержати стійку емульсію, додають емульгатор.

Залежно від характеру емульгатора утворюється емульсія типу М/В або В/М. При наявності натрієвих солей жирних кислот (гідрофільних), наприклад, олеату і стеарату натрію, утворюється емульсія олії в воді (типу М/В). При наявності кальцієвих солей жирних кислот утворюється емульсія води в олії (типу В/М).

В три пробірки наливають 2 мл соняшникової олії. Потім у пробірку I наливають 2 мл дистильованої води, у пробірку II – 2 – 3 мл 5%-ного розчину карбонату натрію Na_2CO_3 і в пробірку III наливають 2 – 3 мл 10%-ного розчину хлориду кальцію. Всі три пробірки енергійно струшують. У пробірці I утворюється нестійка емульсія, яка швидко руйнується, у пробірці II – стійка емульсія олії у воді білого кольору, у пробірці III – утворюється емульсія води в олії жовтуватого кольору.

Щоб упевнитись, що в пробірці II дисперсійним середовищем є вода, а в пробірці III – олія, занурюють в емульсію два електроди (мідні дротинки), які

приєднують до джерела струму. У коло вмикають міліамперметр. У колі, де приєднана пробірка II, проходить струм і стрілка міліамперметра відхилятиметься. У колі, де приєднана пробірка III, струм проходити не буде.

Тип емульсії визначають також методом забарвлювання. На предметне скло наносять краплю емульсії, насипають кілька кристаликів барвника метиленового синього і перемішують емульсію за допомогою піпетки.

Метиленовий синій добре розчиняється у воді і не розчиняється в олії. Тому, спостерігаючи емульсію М/В під мікроскопом, безбарвні кульки буде видно на блакитному фоні. При спостереженні емульсії В/М на безбарвному фоні видно блакитні краплі води.

3.ОДЕРЖАННЯ РОЗВЕДЕНИХ ЕМУЛЬСІЙ РІЗНИХ МАСЕЛ У ВОДІ МЕТОДОМ ЗАМІНИ РОЗЧИННИКА

Готують приблизно 1%-ні розчини різних олій (масел): оливкового, соняшникового або машинного в етиловому спирті або в ацетоні.

3 мл спиртового розчину додають краплями у воду при енергійному перемішуванні. При цьому утворюються дуже розведені емульсії названих масел у воді.

Визначають, як заряджені крапельки в цих емульсіях і що відбувається, якщо до емульсії додавати по краплинах водні розчини хлориду натрію (0,1N), хлориду барію (0,05N), сульфату натрію (0,05N) та хлориду алюмінію (0,001N).

4.ОДЕРЖАННЯ ПРОЗОРОЇ ЕМУЛЬСІЇ ГЛІЦЕРИНУ В ОЦТОВОАМІЛОВОМУ ЕФІРІ

В якості емульгатора в цьому випадку можна використати нітроцелюлозу. Готують приблизно 2%-ний розчин нітроцелюлози в оцтовоаміловому ефірі. Оскільки розчинення нітроцелюлози протікає порівняно повільно, то її розчин слід приготувати заздалегідь.

В 20 мл 2%-ного розчину нітроцелюлози вводять маленькими порціями при енергійному струшуванні 10–15 мл гліцерину.

Визначають одним з зазначених вище методів, яка з рідин є дисперсною фазою, а яка – дисперсійним середовищем.

Пояснити, чому утворюється прозора емульсія.

5.ТИКСОТРОПНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕМУЛЬСІЙ

Для емульсій, як і для колоїдних розчинів, характерна в'язкість і відповідно тиксотропні властивості.

Для виконання роботи готують 2%-ний розчин желатини. Наливають 2 мл цього розчину в пробірку, нагрівають до 40°C і додають по краплях при струшуванні 2,8–3,0 мл толуолу. Емульсію, що утворилась, витримують 1–2

год. За цей час в результаті структурування емульсія стає густою настільки, що майже не виливається з пробірки. Після інтенсивного струшування в зв'язку з руйнуванням структури в'язкість емульсії знову зменшується і емульсія перетворюється в рідину.

6. ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ ПІНИ

Піни – це дисперсні системи, в яких дисперсна фаза – газоподібна речовина і дисперсійне середовище – рідина або тверде тіло. У першому випадку буде рідка піна, а в другому – тверда.

Як і всі системи, що мають надлишок поверхневої вільної енергії, піни термодинамічно нестійкі. Для оцінки стійкості їх прийнято час, протягом якого довільно руйнується стовп піни наполовину початкової висоти.

Щоб утворити піну, рідину збовтують у посудині, яка частково заповнена газом, частково рідиною. Піну можна утворити також інтенсивним перемішуванням рідини, під час якого рідина захоплює повітря. Піну утворюють також за допомогою барботування, при якому газ через перфоровану перегородку пропускають у рідину. Піни можна утворювати також конденсаційним методом, коли в результаті хімічної реакції в рідині утворюється газова фаза.

7. ВИЗНАЧЕННЯ «ЧАСУ ЖИТТЯ» КРАПЕЛЬ НА ПОВЕРХНІ РОЗДІЛУ МАСЛО-ВОДА

Визначення проводять по методу П.А.Ребіндера та Е.К. Венстрем. Досліди проводять в хімічних стаканах, в які наливають 0,2 – 0,5 % водного розчину мила – олеату натрію і зверху на нього – шар бензолу. Краплі масла вводять за допомогою піпетки з капілярним кінцем, загнутим доверху (рис.1, а), краплі води – звичайною піпеткою з відтягнутим у вигляді капіляру кінцем (рис.1, б). Діаметр капіляру 1–2 мм.

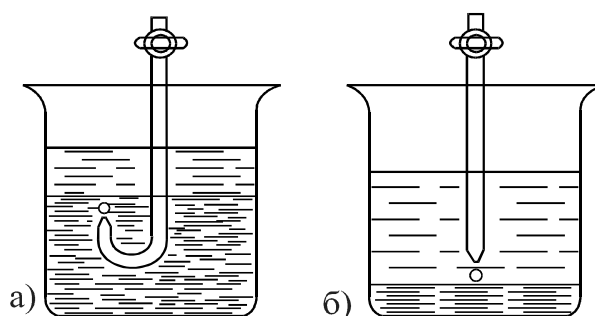


Рис 1. Прилади для визначення «часу життя» краплі.

Оскільки витікання краплі з піпетки повинно відбуватись дуже повільно, тому піпетку приєднують до мікрокрану, що дозволяє належним чином регулювати швидкість витікання. Після того як утворюється крапля, включають

секундомір і зупиняють його в момент злиття краплі з рідиною. Необхідно зробити щонайменше 15–20 вимірювань для кожної рідини, що витікає і розрахувати “середній час життя” краплини.

Окремі виміри можуть мати досить відмінні результати, якщо краплі підходять до поверхні розділу фаз з великою швидкістю. Очевидно, що в даних умовах більш стійка емульсія з тим дисперсійним середовищем, краплі якого мали більший “час життя”.

Після закінчення досліду з системою олеату натрію – бензолу, до 100 мл свіжої порції розчину олеату натрію додають по краплях 10%-ного розчину $MgSO_4$ і знову визначають “час життя” крапель одержаного розчину і бензолу. Пояснити механізм явищ.

Звичайно в чистих рідинах газові бульбашки швидко лопаються і піна практично не утворюється. Для стабілізації пін у рідину вводять високомолекулярні сполуки, такі як білки, які адсорбуючись на поверхні розділу, утворюють механічно міцні драгли (студні). Стабілізують піни також за допомогою поверхнево-активних речовин, в основному напівколоїдів, які мають полярні та неполярні групи, наприклад, стеарат або пальмітат натрію, деякі барвники. Стабілізатори пін називаються піноутворювачами.

Для виконання практичної частини роботи готують водні розчини желатини концентрацією 8 г/л. Один з розчинів заливають без змін, а в інші розчини додають NaI , щоб концентрація його була 0,5М і Na_2SO_4 , щоб його концентрації відповідно становили: 0,5М; 1М; 1,5М.

Всі розчини наливають в однакові циліндри на однакову висоту і струшують. Спостерігають стійкість пін, відзначаючи висоту піни в кожному циліндрі через 5, 10, 20, 40, 60 хв.

Йодид натрію робить піну менш стійкою, сульфат натрію підвищує стійкість піни лише до концентрації 1М. При більш високій концентрації желатина надмірно дегідратується, внаслідок чого зменшується стійкість піни.

Результати досліджень стійкості піни записують в наступуючу таблицю:

Таблиця 1

Концентрація (вміст) домішки в досліджуваному розчині	Висота піни через певний проміжок часу, см					
	0 хв	5 хв	10 хв	20 хв	40 хв	60 хв
1. Без домішки 2. 0,5М NaI 3. 0,5М Na_2SO_4 і т.д.						

**ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ ДО КОЛОКВІУМІВ
З КУРСУ «ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ»
(спец. «ФАРМАЦІЯ»)**

РОЗДІЛ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ»

МОДУЛЬ 1

ТЕМА 1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Термодинаміка, її зміст, основні поняття. Термодинамічна система. Параметри стану системи. Внутрішня енергія та ентальпія. Теплота та робота. Теплоємність речовин. I закон термодинаміки, висновки з нього. Оборотні та необоротні, рівноважні та нерівноважні процеси. Теплові ефекти хімічних реакцій. Закон Гесса, висновки з нього. Залежність теплового ефекту хімічних реакцій від температури. Формула Кірхгофа. II закон термодинаміки, його формулювання та аналітичний вираз. Об'єднане начало термодинаміки. Статистичний характер II начала термодинаміки. III закон термодинаміки та існування природного начала відліку температур. Характеристичні функції та термодинамічні потенціали. Диференціальні рівняння для термодинамічних потенціалів. Критерії рівноваги та направленості процесів у хімічних та біохімічних системах. Експериментальна частина.

Робота 1. Визначення теплоти горіння газів з допомогою калориметра Юнкерса.

Робота 2. Визначення теплоти розчинення і теплоти гідратації солі.

Робота 3. Визначення концентрації (нормальності) сильної кислоти при нейтралізації її сильним лугом.

ТЕМА 2. ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНІВ

Загальне поняття розчину. Концентрація розчину та методи її вираження. Фактори, що впливають на розчинність речовин. Основи термодинаміки розчинів. Ідеальні та реальні розчини. Закон Рауля. Відхилення від закону Рауля в реальних розчинах. Ебуліоскопія. Кріоскопія. Осмос. Осмотичний тиск розчинів. Біологічне значення осмотичного тиску. Закони Коновалова. Розділення сумішей шляхом перегонки. Азеотропні суміші. Взаємна розчинність рідин. Нижня і верхня критичні температури. Екстракція, її значення для фармації. Експериментальна частина.

Робота 4. Визначення молекулярної ваги розчиненої речовини кріоскопічним методом.

Робота 5. Визначення критичної температури взаємного розчинення рідин.

ТЕМА 3. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Природа електропровідності в провідниках I та II роду. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса. Ступінь дисоціації. Загальна, питома та еквівалентна електропровідність, їх визначення, одиниці вимірювання. Фактори, що впливають на електропровідність сильних та слабких електролітів. Закон розведення Оствальда. Закон Кольрауша. Теорія сильних електролітів Дебая-Гюккеля. Іонна атмосфера. Іонна сила розчину. Активність, коефіцієнт активності. Суть кондуктометричного титрування, закономірності титрування. Практичне застосування електропровідності та кондуктометрії у медицині й фармацевтичному аналізі. Експериментальна частина.

Робота 6. Визначення електропровідності електролітів та обчислення ступеня дисоціації.

Робота 7. Визначення розчинності малорозчинних сполук.

Робота 8. Визначення іонного добутку води.

Робота 9. Визначення концентрації сильної кислоти методом кондуктометричного титрування.

Робота 10. Визначення вмісту лікарської речовини в розчині.

ТЕМА 4. ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ ТА ЕЛЕКТРОРУШІЙНІ СИЛИ

Електродний потенціал та механізм його виникнення на межі метал - розчин його солі. Залежність величини потенціалу від природи металу, концентрації іонів даного металу в розчині та від температури. Рівняння Нернста. Класифікація електродів. Електроди I роду. Нормальний водневий електрод, його будова та виникнення потенціалу. Нормальні потенціали. Ряд напруги. Електроди II роду. Каломельний електрод. Скляний електрод. Хінгдронний електрод. Застосування потенціометрії та іонселективних електродів в фарманалізі й медицині. Гальваноз. Гальванічні елементи, їх класифікація. Хімічні, концентраційні та окисно-відновні гальванічні елементи. Приклади, механізм їхньої дії. Оборотні та необоротні гальванічні елементи. Акумулятори. Нормальний елемент Вестона, його будова і застосування. Експериментальна частина.

Робота 11. Вимірювання електродної сили гальванічного елемента та визначення електродних потенціалів окремих електродів.

ТЕМА 5. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК. БУФЕРНІ СИСТЕМИ

Електролітична дисоціація води. Іонний добуток води, його практичне значення. Концентрація водневих іонів, водневий показник, їх взаємозв'язок. Шкала рН. Методи вимірювання рН. Буферні суміші, їх властивості. Класифікація буферних систем, приклади. Механізм дії буферних систем. Буферна ємність та фактори, що визначають її. Лужний резерв крові. Кислотно-основний стан

(КОС). Біологічна роль буферних систем. Потенціометричне титрування та його значення для аналізу лікарських речовин. Експериментальна частина.

Робота 12. Визначення водневого показника потенціометричним методом.

Робота 13. Потенціометричне визначення рН, розрахунок константи дисоціації слабої кислоти

Робота 14. Дослідження буферних властивостей і визначення буферної ємності.

Робота 15. Визначення концентрації кислоти методом електрометричного титрування.

ТЕМА 6. КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ТА КАТАЛІЗ

Хімічна кінетика та її значення для фармацевтичної науки і практики. Швидкість реакції та методи її визначення. Фактори, що впливають на швидкість хімічної реакції. Залежність швидкості реакції від температури. Правило Вант-Гоффа. Визначення терміну придатності ліків. Особливості температурного коефіцієнта швидкості реакції для біохімічних процесів. Температурні межі життя. Молекулярність та порядок реакції. Кінетичні рівняння першого, другого та нульового порядку. Складні реакції (паралельні, послідовні, оборотні, спряжені). Ланцюгові реакції. Фотохімічні реакції. Каталіз, каталізатори. Інгібітори, промотори. Гомогенний каталіз. Гетерогенний каталіз. Кислотно-основний каталіз. Ферментативний каталіз. Ферменти як біологічні каталізатори. Застосування каталізаторів у фармацевтичній промисловості та в медицині, приклади. Експериментальна частина.

Робота 16. Визначення константи швидкості інверсії тростникового цукру.

Робота 17. Визначення швидкості гомогенного розкладу пероксиду водню газометричним способом.

Робота 18. Гетерогенний розклад пероксиду водню.

Робота 19. Визначення швидкості розкладу тіосульфатної кислоти.

Робота 20. Каталітичний вплив іонів Феруму (II) на швидкість окиснення йодистоводневої кислоти перхлоратом амонію.

Робота 21. Дослідження гідролізу крохмалю в присутності соляної кислоти.

Робота 22. Дослідження гідролізу крохмалю в присутності ферментів і соляної кислоти при температурі 310 К.

Робота 23. Фотохімічний розклад H_2O_2 .

РОЗДІЛ «КОЛОЇДНА ХІМІЯ»

МОДУЛЬ 2

ТЕМА 7. ВСТУП. ПРЕДМЕТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

Предмет колоїдної хімії та її значення в фармації. Основні поняття колоїдної хімії: дисперсна фаза, дисперсійне середовище. Класифікація ДС за розмірами частинок (за дисперсністю). Класифікація ДС за агрегатним станом. Загальна характеристика ліофобних колоїдних систем. Загальна характеристика ліофільних колоїдних систем. Класифікація ДС за топографічною ознакою. Класифікація ДС за інтенсивністю взаємодії між частинками ДФ (за структурою).

ТЕМА 8. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА ТА АДСОРБЦІЯ

Поверхневі явища та їх значення у фармації. Поверхневий натяг як питома поверхнева енергія на межі розділу двох фаз. Одиниці вимірювання поверхневого натягу. Фактори, що впливають на поверхневий натяг чистої рідини. Поверхнево-активні та поверхнево-інактивні речовини. Їх характеристика, особливості будови, приклади, ізотерми поверхневого натягу. Правило Траубе-Дюкло. Основні поняття адсорбції. Рівняння Гіббса. Поверхнева активність. Позитивна і негативна адсорбція. Методи визначення поверхневого натягу. Мономолекулярна теорія Ленгмюра. Рівняння Ленгмюра, висновки з нього. Недоліки. Рівняння Генрі. Рівняння Фрейндліха. Їх практичне застосування. Адсорбція з розчинів електролітів. Правило Панета-Фаянса. Іонний обмін. Застосування цеолітів Закарпаття в якості природних сорбентів. Експериментальна частина.

Робота 25. Визначення поверхневого натягу розчинів методом відліку крапель (сталагмометричним методом).

Робота 26. Визначення площі та довжини молекули поверхнево-активної речовини.

Робота 27. Адсорбція оцтової кислоти на активованому вугіллі.

Робота 28. Дослідження адсорбції забарвлених речовин з розчинів.

Робота 29. Дослідження адсорбції ізоамілового спирту з розчину за допомогою активованого вугілля.

Робота 30. Визначення повної обмінної ємності (ОЄ) катіоніту.

Робота 31. Визначення вмісту лікарської речовини (глюконату кальцію) в розчині методом йонообмінної адсорбції

Робота 32. Знесолення води за допомогою іонітів.

Робота 33. Розділення йонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} методом хроматографії на оксиді алюмінію.

Робота 34. Визначення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) в розчинах ПАР.

ТЕМА 9. УТВОРЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ. МЕТОДИ ЇХ ОЧИЩЕННЯ

Загальна характеристика методів одержання ДС. Диспергаційні методи. Конденсаційні методи. Фізична конденсація. Будова міцели ліофобного золю. Методи хімічної конденсації. Методи пептизації. Методи очищення колоїдних розчинів. Експериментальна частина.

Робота 35. Методи одержання колоїдних розчинів.

Робота 36. Методи очищення колоїдних розчинів.

ТЕМА 10. ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ДС

Утворення та будова подвійного електронного шару (ПЕШ). Основні теорії ПЕШ. Електрокінетичні явища. Основні положення електроосмосу. Електрофорез. Потенціали течії та седиментації (осідання). Практичне використання електрокінетичних явищ у фармації, медицині, біології та ін. Електрокінетичний потенціал, поняття про ізоелектричний стан золю. Фактори що впливають на електрокінетичний потенціал. Вплив рН середовища на величину електрокінетичного потенціалу. Взаємна коагуляція (гетерокоагуляція). Вплив температури та розведення на величину електрокінетичного потенціалу. Експериментальна частина.

Робота 37. Визначення величини електрокінетичного потенціалу методом електрофорезу.

Робота 38. Визначення знаку заряду колоїдної частинки (капілярний аналіз)

Робота 39. Вивчення ізоелектричної точки білків.

ТЕМА 11. СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Агрегативна і седиментаційна стійкість ДС. Поріг коагуляції. Правило Шульце-Гарді. Основні теорії стійкості ДС. Теорія ДЛФО. Кінетика коагуляції. Фактори, що впливають на неї. Коагуляція під дією суміші електролітів. Явище звикання золю. Явище старіння золю. Вплив фізичних факторів на коагуляцію. Захисна дія ліофільних речовин (колоїдний захист). Значення стабілізації колоїдних систем для приготування ліків. Експериментальна частина.

Робота 40. Коагуляція колоїдних розчинів електролітами.

Робота 41. Визначення порогу коагуляції золів гідроксиду феруму і йодиду аргентуму.

Робота 42. Захисна дія желатини.

ТЕМА 12. ОПТИЧНІ ТА МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДС. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ

Загальна характеристика оптичних властивостей ДС. Теорія Релея. Фактори, що впливають на розсіювання світла. Оптичні методи дослідження ДС: нефелометрія, турбідиметрія, ультрамікроскопія. Загальна характеристика молекулярно-кінетичних властивостей ДС. Дифузія в ДС. Закон Фіка. Броунівський рух в ДС. Рівняння Ейнштейна. Рівняння Ейнштейна-Смолуховського. Осмотичний тиск розчинів. Конденсаційні та кристалізаційні структури. Тиксотропія. Синерезис. Розчини ВМС та їх характеристика. Набухання (обмежене і необмежене) та розчинення ВМС. Ступінь набухання ВМС. Тиск набухання ВМС. Ізоелектричний стан ВМС. Осмотичний тиск ВМС. В'язкість ДС. Реологічні моделі: Гука, Ньютона, Максвелла, Кельвіна. Експериментальна частина.

Робота 43. Седиментаційний аналіз.

Робота 44. Визначення молекулярної маси полімерів віскозиметричним методом.

Робота 45. Набухання гелів.

ТЕМА 13. ГРУБОДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Класифікація грубодисперсних систем. Аерозолі: класифікація, властивості, методи одержання, застосування у фармації. Методи руйнування аерозолів. Фактори порушення стійкості аерозолів. Термофорез. Фотофорез. Термопреципітація. Порошки: класифікація, властивості, методи одержання, застосування. Злежування, грануляція та розпилювання порошоків. Суспензії: класифікація, властивості, методи одержання, застосування. Емульсії: класифікація, властивості, методи одержання, застосування. Піни: класифікація, властивості, методи одержання, застосування. Тверді золі: класифікація, властивості, методи одержання, застосування. Тверді піни: класифікація, властивості, методи одержання, застосування. Експериментальна частина.

Робота 46. Приготування емульсії бензолу у воді.

Робота 47. Одержання і дослідження емульсій типу М/В та В/М.

Робота 48. Одержання розведених емульсій різних масел у воді методом заміни розчинника.

Робота 49. Одержання прозорої емульсії гліцерину в оцтовоаміловому ефірі.

Робота 50. Тиксотропні властивості емульсій.

Робота 51. Дослідження стійкості піни.

Робота 52. Визначення «часу життя» крапель на поверхні розділу масло.

Додатки

Додаток 1

Позначення та одиниці виміру у системі СІ

Назва величини	Символ	Одиниця виміру
Абсолютна швидкість йонів	u	$m^2/V \cdot c$
Атомна маса	a	$кг/кг\text{-атом}$
Вага	g	$кг$
Внутрішня енергія	U	$Дж/кмоль$
В'язкість	η	$Н \cdot c/m^2$
Густина	d	$кг/m^3$
Діелектрична проникність	D	-
Довжина	l	$м$
Довжина хвилі	λ	$м$
Ебуліоскопічна константа	K_{eb}	$K \cdot 10^3 кг/кмоль$
Еквівалентна електропровідність	λ	$Ом^{-1} \cdot m^2/кг\text{-екв}$
Електродний потенціал	φ	$В$
Електрорушійна сила	E	$В$
Енергія	E	$Дж$
Енергія зв'язку	ε	$Дж/кмоль$
Ентальпія	H	$Дж/кмоль$
Ентропія	S	$Дж/кмоль \cdot K$
Ізобарно-ізотермічний потенціал	G	$Дж/кмоль$
Ізохорно-ізотермічний потенціал	F	$Дж/кмоль$
Іонізаційний потенціал	I	$Дж/кмоль$
Кількість молекул	N	-
Кількість молів	n	-
Кінцева зміна властивостей	Δ	-
Коефіцієнт активності	γ	-
Коефіцієнт розподілу	K	-
Константа Ван-дер-Ваальса	a	$(m^3)^2 \cdot кмоль^{-2} \cdot Н/m^2$
Константа хімічної рівноваги	K	-
Константа швидкості реакції	k	-
Кріоскопічна константа	$K_{кр}$	$K \cdot 10^3 кг/кмоль$

Маса	m	кг
Молекулярна маса	M	кг/кмоль
Молярність, молярна концентрація	m	кмоль/кг
Молярна рефракція	R	м ³ /кмоль
Молярність, мольна концентрація	c	кмоль/м ³
Момент інерції обертання	I	кг·м ²
Мольна частка	N	-
Обертальне квантове число	j	-
Об'єм	V	м ³
Осмотичний тиск	π	Па
Парціальний тиск	p	Па
Питома електропровідність	χ	Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
Питомий опір	ρ	Ом·м
Поверхневий натяг	σ	Н/м
Робота, виконана системою	A	Дж/кмоль
Сила	F	Н
Ступінь дисоціації	α	-
Температура	T	К
Теплоємність	C	Дж/кмоль·К
Теплота	Q, q	Дж
Тиск	P	Па
Хвильове число	ω	м ⁻¹
Хімічний потенціал	μ	-
Час	τ	с
Частота	ν	с ⁻¹
Частота коливань	ν	Гц
Число зіткнень	Z	-
Число переносу	t	-

Деякі фізичні константи

Число Авогадро	$N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Стала Планка	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Універсальна газова стала	$R = 8314,3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$
Стала Больцмана	$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Число Фарадея	$F = 9,65 \cdot 10^7 \text{ Кл/кг-екв}$
Тиск атмосферний (н.у.)	$P = 101324,6 \text{ Па}$
Маса електрона	$m_e = 0,911 \cdot 10^{-30} \text{ кг}$
Елементарний заряд	$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Маса протона	$m_p = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Швидкість світла	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$

Густина деяких речовин

Речовина	$\rho, \text{ кг/м}^3$	Речовина	$\rho, \text{ кг/м}^3$
Алюміній	2700	Натрій	970
Вольфрам	19100	Нікол	8900
Графіт	1600	Олово	7400
Залізо (сталь)	7800	Платина	2150
Бензен	880	Свинець	11300
Вода	1000	Срібло	10500
Гліцерин	1260	Титан	4500
Золото	19300	Уран	19000
Кадмій	8650	Цинк	7000
Кобальт	9800	Ртуть	13600
Лід	916	Спирт етиловий	790
Мідь	8900	Діетиловий етер	720
Молибден	10200		

Густина деяких газів (н.у.)

Газ	$\rho, \text{кг/м}^3$	Газ	$\rho, \text{кг/м}^3$
Азот	1,25	Кисень	1,43
Аміак	0,77	Метан	0,72
Водень	0,09	Повітря	1,293
Карбон (IV) оксид	1,98	Хлор	3,21

Співвідношення
між позасистемними одиницями

Величина	Одиниця		
	Позначення	Назва	Еквівалент СІ
Довжина	мк	мікрон	10^{-6} м
Маса	<i>m</i>	тонна	10^3 кг
	<i>г</i>	грам	10^{-3} кг
	<i>а.о.</i>	атомна одиниця	10^{-27} кг
Об'єм	<i>л</i>	літр	10^{-3} м^3
	<i>мл</i>	мілілітр	10^{-6} м^3
Температура	$^{\circ}\text{C}$	градус Цельсія	$T = t + 273,15$
Тиск	<i>атм</i>	атмосфера	$1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$
Час	<i>год</i>	година	3600 с
	<i>хв</i>	хвилина	60 с

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія (Затверджено Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України як підручник для студентів вищих навчальних закладів). – Вид. 2-ге, перер. і доп.- Вінниця: "Нова книга". – 2012. – 496 с.
2. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія (Затверджено Міністерством освіти і науки України як підручник для студентів вищих навчальних закладів). – Вінниця: "Нова книга". – 2007. – 496 с.
3. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. (Затверджено Міністерством освіти і науки України як підручник для студентів вищих навчальних закладів) – Ужгород: ВАТ "Патент" – 2006. С. 494.
4. Гомонай В.І., Мільович С.С. Медична хімія. (Затверджено Міністерством освіти і науки України як підручник для студентів вищих навчальних закладів медичних спеціальностей).- Вінниця: «Нова книга».- 2016.- 672 с.
5. Гомонай В.І., Гомонай О.В. Фізична хімія. – Ужгород: ВАТ “Патент”, 2004. – 712 с.
6. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гомонай В.І. «Фізична та колоїдна хімія» Навчально-методичний посібник для лабораторного практикуму для студентів медичного факультету (спец. «Фармація») (Редаг. та доповн.). -Ужгород: Вид-во ПП Данило С.І.- 2018.- 104 с.
7. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гомонай В.І., Секереш К.Ю. «Фізична та колоїдна хімія» Навчально-методичний посібник для лабораторного практикуму для студентів медичного факультету (спец. «Фармація»).- Ужгород: Вид-во ПП Данило С.І.- 2015.- 94 с.
8. Голуб Н.П., Гомонай В.І., Баренблат І.О., Козьма А.А., Дзямко В.М., Мільович С.С., Стерчо І.П. Медична хімія (фізична, колоїдна та біонеорганічна хімія). Навчальний посібник до лабораторного практикуму для студентів медичного факультету. – Ужгород: Вид-во ФОП Сабов А.М.- 2017. – 104 с.
9. Гомонай В.І., Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Богоста А.С. Медична хімія (фізична, колоїдна та біонеорганічна хімія). Посібник до лабораторного практикуму для студентів медичного факультету. – Ужгород: ВАТ "Патент" – 2007.–137 с.

ЗМІСТ

стор.

ПЕРЕДМОВА	3
I. ОБРОБКА ТА ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ	4
II. ПРАВИЛА РОБОТИ В ЛАБОРАТОРІЇ ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ	7
Ліквідація нещасних випадків і надання першої допомоги.....	9
III. АГРЕГАТНИЙ СТАН РЕЧОВИН	10
1.Визначення молярної маси речовини, молярного об'єму та густини її насиченої пари в газоподібному стані	10
2.Визначення в'язкості системи етиловий спирт-вода.....	14
IV. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА	17
1.Визначення теплоти згорання речовин за допомогою калориметра Юнкерса.....	17
2.Визначення теплоти розчинення і гідратації солі.....	21
3.Визначення концентрації (нормальності) сильної кислоти при нейтралізації її сильним лугом.....	26
V. ПОВЕРХНЕВІ ТА АДСОРБЦІЯ	32
1.Визначення поверхневого натягу розчинів методом відліку крапель (сталагмометричним методом).....	32
2. Визначення площі та довжини молекули поверхнево- активної речовини	36
3.Адсорбція оцтової кислоти на активованому вугіллі.....	37
4.Дослідження адсорбції забарвлених речовин із розчинів.....	39
5.Дослідження адсорбції ізоамілового спирту із розчину за допомогою активованого вугілля.....	39
6. Визначення повної обмінної ємності (ОЄ) катіоніту	33
7. Визначення вмісту лікарської речовини (глюконату кальцію) в розчині методом йонообмінної адсорбції.....	40
8.Знесолення води за допомогою йонітів	41
9.Розділення йонів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} методом хроматографії на оксиді алюмінію	41
10.Визначення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) в розчинах ПАР.....	42
VI. РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ	48
1.Визначення молекулярної маси розчиненої речовини криоскопічним методом.....	48
2.Визначення критичної температури взаємного розчинення рідин.....	53

VII. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	56
1.Визначення електропровідності електролітів і обчислення ступеня дисоціації	56
2.Визначення розчинності малорозчинних сполук.....	62
3.Визначення іонного добутку води	64
4.Визначення концентрації кислоти методом кондуктометричного титрування	65
5.Визначення вмісту лікарської речовини в розчині.....	68
VIII. ГАЛЬВАНІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ ТА ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ.....	71
1.Вимірювання електрорушійних сил гальванічних елементів.....	71
IX. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК. БУФЕРНІ СИСТЕМИ.....	74
1.Визначення водневого показника потенціометричним методом	74
2.Потенціометричне визначення рН, розрахунок константи дисоціації слабої кислоти.....	78
3.Визначення концентрації кислоти методом електрометричного титрування	79
X. ХІМІЧНА КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ.....	83
1.Визначення константи швидкості інверсії тростникового цукру.....	88
2.Визначення швидкості розкладу пероксиду водню газометричним методом	90
3.Визначення швидкості розкладу тіосульфатної кислоти.....	92
4.Каталітичний вплив йонів Феруму (II) на швидкість окиснення йодистоводневої кислоти перхлоратом амонію.....	93
5.Дослідження гідролізу крохмалю в присутності соляної кислоти.....	94
6.Дослідження гідролізу крохмалю в присутності ферментів і соляної кислоти при температурі 310 К	94
7. Фотохімічний розклад H_2O_2	95
XI. УТВОРЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ. МЕТОДИ ІХ ОЧИЩЕННЯ.....	97
1.Методи одержання колоїдних розчинів.....	97
2. Методи очищення колоїдних розчинів.....	99
XII. ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	100
1.Визначення величини електрокінетичного потенціалу методом електрофорезу	100
2.Визначення знаку заряду колоїдної частинки (капілярний аналіз).....	102
3.Вивчення ізоелектричної точки білків.....	102
XIII. СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	106
1.Коагуляція колоїдних розчинів електролітами.....	106
2.Визначення порогу коагуляції золів гідроксиду заліза феруму (III) і йодиду срібла.....	107
3.Захисна дія желатини.....	109

XIV. ОПТИЧНІ ТА МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ.....	111
1.Седиментаційний аналіз.....	111
2.Визначення молекулярної маси полімерів віскозиметричним методом	122
3. Набування гелів.....	126
XIV. ГРУБОДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ, ЇХ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ.....	129
1.Одержання емульсії бензолу у воді.....	130
2.Одержання і дослідження емульсій типу М/В та В/М.....	130
3.Одержання розведених емульсій різних масел у воді методом заміни розчинника.....	131
4.Одержання прозорої емульсії гліцерину в оцтовоаміловому ефірі.....	131
5.Тиксотропні властивості емульсій.....	131
6.Дослідження стійкості піни.....	132
7.Визначення «часу життя» крапель на поверхні розділу масло-вода.....	132
ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ ДО КОЛОКВІУМІВ З КУРСУ «ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ» (для спец. 226 «ФАРМАЦІЯ»).....	134
ДОДАТКИ.....	140
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	144

