

МІНСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНО-ЕКОНОМІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Біла Т.А.
Богадьорова Л.М.

ХІМІЯ
(фізична та колоїдна)
НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

Херсон – 2021

УДК 544(072)

Б 61

Рекомендовано до друку
Вченою Радою Херсонського державного
аграрно-економічного університету
(протокол № 4 від 06.12.2021 року)

Рецензенти:

Шерман І.М. - доктор с.-г.наук, професор кафедри водних біоресурсів та аквакультури ХДАЕУ, академік Української технологічної академії, Заслужений діяч науки і техніки України, лауреат премії ЮНЕСКО

Речицький О.Н. - к.х.н., доцент, в.о. завідувача кафедри хімії та фармації Херсонського державного університету

Попович Т.А. – к.тех.н., доцент кафедри хімії та фармації ХДУ

Біла Т.А., Богадьорова Л.М.

Б 61 Хімія (фізична та колоїдна): навчально-методичний посібник. Лабораторні роботи / Т.А.Біла, Л.М.Богадьорова. – Херсон: Книжкове видавництво ФОП Вишемирський В.С., 2021. – 120 с.

ISBN 978-617-7941-61-2 (електронне видання)

Навчально-методичний посібник містить лабораторні роботи з курсу «Хімія» (фізична та колоїдна). Лабораторні роботи включають теоретичні передумови до виконання лабораторних робіт та експериментальну частину з методичними порадами щодо виконання дослідів, контрольні питання та завдання для самоперевірки та контролю засвоєння знань, передбачених освітньо-професійною програмою дисципліни 103 Науки про Землю.

УДК 544(072)

ISBN 978-617-7941-61-2 (електронне видання)

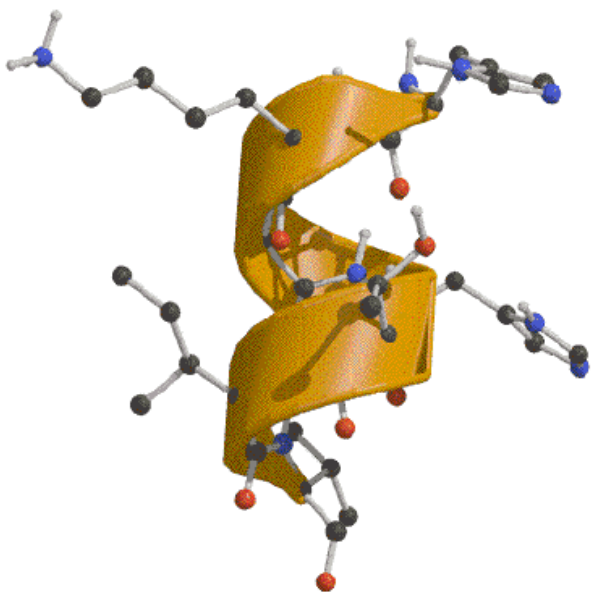
© Біла Т.А., 2021
© Богадьорова Л.М., 2021

Зміст

Вступ	5
Основні вимоги і правила роботи в лабораторії фізичної та колоїдної хімії	7
Перелік приладів, посуду та реактивів, необхідних для проведення лабораторних робіт	10
Лабораторна робота № 1 <i>Тема: «Визначення теплоти розчинення солей та теплоти реакції нейтралізації»</i>	14
Лабораторна робота № 2 <i>Тема: «Визначення температури замерзання розчинів неелектролітів, обчислення молекулярної маси розчиненої речовини і осмотичного тиску»</i>	26
Лабораторна робота № 3 <i>Тема: «Визначення електропровідності та обчислення ступеня і константи дисоціації слабких електролітів»</i>	33
Лабораторна робота № 4 <i>Тема: «Визначення рН розчину електрометричним методом. Потенціометричне титрування сильної та слабкої кислот лугом»</i>	42
Лабораторна робота № 5 <i>Тема: «Буферні розчини, їх склад»</i>	54
Лабораторна робота № 6 <i>Тема: «Визначення констант швидкості інверсії сахарози, омилення етилацетату та енергії активації реакції розкладу гідроген пероксиду»</i>	60
Лабораторна робота № 7 <i>Тема: «Поверхневі явища та адсорбційна рівновага»</i>	72
Лабораторна робота № 8 <i>Тема: «Вивчення адсорбції поверхнево-активної речовини на межі поділу «рідини - повітря» за методом Ребіндера»</i>	81
Лабораторна робота № 9 <i>Тема: «Одержання колоїдних розчинів. Добування золю $Fe(OH)_3$ методом конденсації і пептизації. Проведення коагуляції золів розчинами електролітів. Перевірка правила Шульце-Гарді»</i>	88

Лабораторна робота № 10	
Тема: <i>«Вивчення процесів обмеженого і необмеженого набухання гелів та біологічних об'єктів. Визначення ізоелектричної точки білка»</i>	99
Додатки	109
Додаток А Фізичні константи речовин	109
Додаток Б Таблиця розчинності	110
Додаток В Константи дисоціації слабких електролітів у водних розчинах при 298° К	111
Додаток Г Стандартні термодинамічні характеристики деяких сполук	112
Додаток Д Стандартні електродні потенціали (φ^0) по відношенню до потенціалу водневого електроду при 298 К	114
Додаток Ж Рухливість деяких йонів у водному розчині при 291 К	115
Додаток З Властивості деяких індикаторів	116
Додаток И Таблиця десяткових логарифмів	117
Список рекомендованої літератури	119

Вступ



Теоретичний зміст предметної області спеціальності науки про Землю полягає у отриманні знань щодо будови, фігури, складу, походження, розвитку геосфер Землі, та явищ і процесів, що в них відбуваються. Здобувачі вищої освіти одержують базові знання з

природничих наук в обсязі, необхідному для дослідження природних та антропогенних об'єктів та процесів у геосферах.

Здобувачі вищої освіти спеціальності науки про Землю застосовують предметні знання з хімії при дослідженні природних явищ. **Метою** курсу дисципліни «Хімія» є забезпечення здобувачів вищої освіти основами знань з хімії для дослідження хімічних аспектів довкілля та вирішення різнопланових задач для створення належних умов проживання населення, забезпечення заходів із охорони навколишнього середовища.

Для цього необхідним є виконання таких **завдань**:

- вивчити теоретичні положення дисципліни як наукової бази освоєння професійно-орієнтованих та спеціальних дисциплін;
- засвоїти основні методи і прийоми проведення хімічного експерименту та сучасних фізико-хімічних досліджень природних вод, біологічних об'єктів.

У результаті вивчення даного курсу здобувачі вищої освіти повинні **знати:**

- параметри вмісту хімічних елементів та їх сполук у навколишньому середовищі;
- хімічні аспекти стану довкілля та його охорони від забруднень;

вміти:

- виконувати хімічний експеримент;
- здійснювати розрахунки, статистичну та графічну обробку результатів дослідження;
- проводити сучасними методами фізико-хімічні дослідження природних вод.

Мати компетенції:

Загальні компетенції:

- здатність застосовувати базові знання фізики, хімії, біології, екології, інформаційних технологій при вивченні Землі та її геосфер;
- здатність застосовувати кількісні методи при дослідженні геосфер;
- здатність проводити моніторинг природних ресурсів.

Демонструвати здатність:

- збирати, обробляти та аналізувати інформацію в області наук про Землю;
- вміти проводити польові та лабораторні дослідження;
- уміти обирати оптимальні методи та інструментальні засоби для проведення досліджень, збору та обробки даних.

Завдання навчально-методичного посібника – допомогти здобувачам вищої освіти засвоїти курс дисципліни «Хімія» (фізична та колоїдна), а лабораторні роботи поглиблюють і доповнюють теоретичний курс.

Основні вимоги і правила роботи в лабораторії фізичної та колоїдної хімії

I. Техніка безпеки в лабораторії фізичної та колоїдної хімії

1. Перед проведенням лабораторної роботи студент зобов'язаний детально вивчити відповідну тему за підручником, конспектами лекцій і методичним посібником, знати властивості реактивів і продуктів реакції, ретельно, якщо необхідно - за допомогою викладачів, продумати хід досліджень, з'ясувати можливу небезпеку під час їх проведення і вжити відповідних заходів щодо її запобігання.
2. Працювати самому в лабораторії студенту забороняється. Він може починати роботу тільки в присутності викладача або лаборантів.
3. У лабораторії забороняється їсти, пити й палити. Треба працювати в чистих халатах. Після виконання роботи слід обов'язково помити руки.
4. У лабораторії слід дотримуватися порядку розміщення обладнання, апаратури та реактивів. Забороняється виносити реактиви з приміщення, переносити їх з витяжної шафи або титрувального столика, де, як правило, розміщують сильнодіючі речовини (*сильні мінеральні кислоти, луги тощо*), в інше місце.
5. Під час роботи в лабораторії слід дотримуватися тиші, чистоти і порядку розміщення обладнання та реактивів на робочому місці.
6. Усі досліди з отруйними речовинами або сполуками, які мають неприємний запах, слід проводити у витяжній шафі.
7. Будьте обережними під час кип'ятіння розчинів! Під час нагрівання пробірок з такими рідинами їх отвори слід спрямовувати від себе та від людей, що знаходяться поруч. Під час перемішування рідин пробірку не слід закривати пальцем.
8. Під час роботи з концентрованими мінеральними кислотами (*наприклад, з сульфатною*) їх слід вливати у воду малими порціями (*бажано по стінці пробірки або колби*). Не лийте воду в концентровані кислоти! Розбавляти водою концентровану сульфатну кислоту треба обережно, безперервно перемішувати, доливаючи її у воду, а не навпаки.
9. Під час роботи з концентрованими розчинами кислот і лугів слід користуватися захисними окулярами та гумовими рукавичками.

10. Категорично забороняється всмоктувати в піпетки розчини кислот, лугів і отруйних речовин. Для цього необхідно користуватися гумовими грушами. Не слід виливати надлишок реактивів із пробірок, колб, хімічних стаканів та інших посудин знову в той самий посуд з реактивами, оскільки останні можна забруднити й зіпсувати.
11. Не пробуйте реактиви на смак і не втягуйте піпеткою в рот невідому сполуку, оскільки вона може бути отруйною. Гази, що виділяються, потрібно вивчати здалеку, злегка спрямовуючи потік повітря від приладу до себе. Не вдихайте глибоко виділені газу або пару!
12. Реактиви необхідно зберігати в закритому посуді, на якому є етикетка, де зазначено назву, формулу і концентрацію речовини (*для рідин*).
13. Забороняється виливати в раковини умивальників залишки розчинів, що містять сильні кислоти. Їх слід зливати в спеціальні місткості, які щільно закриваються і не б'ються (*зокрема виготовлені з пластмас*). Вони знаходяться у витяжній шафі або поряд з раковиною умивальника.
14. Під час роботи з речовинами, що подразнюють органи дихання або мають сильний запах, слід, як правило, користуватися витяжною шафою. Сипучі реактиви треба набирати спеціальними шпателями.
15. Під час роботи в лабораторії категорично забороняється залишати без нагляду працюючі установки, а також електричні нагрівні прилади.
16. Не викидайте в раковини умивальників використані фільтри, папір, вату, розбиті пробірки та уламки скла.
17. У разі виникнення пожежі необхідно: негайно відключити газову магістраль, вимкнути рубильники електромережі, прибрати в безпечне місце горючі речовини, вогнегасником загасити полум'я або засипати піском чи накрити азбестовим покривалом. При необхідності повідомити пожежну команду (*телефон 101*).
18. Виходячи з лабораторії, обов'язково слід вимкнути газ, електронагрівні прилади, закрити водопровідний кран і витяжну шафу.

II. Вимоги до оформлення лабораторної роботи

Перед кожною лабораторною роботою студент повинен за підручником і навчальними посібниками вивчити відповідний

теоретичний матеріал. На стенді кафедри є план лабораторних робіт, де вказуються тема роботи і рекомендована література. Насамперед студент вивчає дану тему за посібником та рекомендованою літературою, відповідає на запитання домашнього завдання в робочому зошиті.

Після контрольного опитування і пояснень викладача студент починає виконувати лабораторну роботу. Кожна лабораторна робота протоколюється в робочому зошиті на розгорнутих аркушах за такою формою:

Дата проведення:

Тема:

Назва досліджу	Умови проведення досліджу	Основні хімічні реакції	Результати	Висновки
1	2	3	4	5

Графи 1, 2 і 3 заповнюють під час підготовки домашнього завдання, 4 і 5 - після проведення досліджу в лабораторії. Записи мають бути короткими і зрозумілими. Результати проведення досліджу мають бути прокоментовані кількома словами; висновки також повинні бути лаконічними й зрозумілими. У графі 2 рекомендується навести схеми приладів, за допомогою яких проводять дослід. У графі 3 записують рівняння хімічних реакцій, що характеризують хімічні властивості або способи добування тієї чи іншої хімічної речовини.

Порядок зарахування лабораторної роботи

Виконані студентом лабораторні роботи з кожної теми перевіряє і візує викладач.

Перелік приладів, посуду та реактивів, необхідних для проведення лабораторних робіт

Лабораторна робота № 1

Тема: «Визначення теплоти розчинення солей та теплоти реакції нейтралізації»

1. Ізотермічний калориметр.
2. Термометр від 0 до 50° (ціна поділки 0,05°).
3. Купрум ІІ сульфат безводний кристалічний.
4. Натрій хлорид кристалічний.
5. Розчин калій гідроксид ($C = 0,1$ моль/л).
6. Розчин сульфатної кислоти ($C^{1/2} = 0,1$ моль/л).
7. Розчин сульфатної кислоти концентрований.
8. Дистильована вода.
9. Циліндр мірний місткістю 100 мл – 3.

Лабораторна робота № 2

Тема: «Вивчення температури замерзання розчинів неелектролітів, обчислення молекулярної маси розчиненої речовини і осмотичного тиску»

1. Криоскоп з налагодженим термометром Бекмана.
2. Кристалізатор.
3. Молоток і ступка для подрібнення льоду.
4. Ложка для засипки подрібненого льоду.
5. Циліндр місткістю 50 мл.
6. Два рушники.
7. Дистильована вода і лід.
8. Наважки досліджуваної речовини з відомою масою (0,5 г).
9. Суха поварена сіль – 1 кг.

Лабораторна робота № 3

Тема: «Визначення електропровідності та обчислення ступеня і константи дисоціації слабких електролітів»

1. Кондуктометр.
2. Термометр.
3. Магнітна мішалка.
4. Стакан хімічний місткістю 200 мл.
5. Піпетка місткістю 10 мл.
6. Бюретка на 25 мл.

7. Етиловий спирт, розчин з масовою часткою 96%.
8. Барій сульфат, наважки приблизно по 100 мг.
9. Барій ацетат. Розчин з молярною концентрацією еквіваленту 0,07 моль/л ($19,1422 \text{ г Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ розчиняють в мірній колбі місткістю 1 л., доводять об'єм дистильованою водою до мітки).
10. Натрій сульфат, розчин з невідомою для студента молярною концентрацією еквіваленту. (7,1 г безводного Na_2SO_4 розчиняють в мірній колбі місткістю 1 л і доводять об'єм дистильованою водою до мітки).

Лабораторна робота № 4

Тема: «Визначення рН розчину електрометричним методом.

Потенціометричне титрування сильної та слабкої кислот лугом»

1. Йономер.
2. Скляний електрод.
3. Хлорсрібний електрод.
4. Магнітна мішалка
5. Бюретки місткістю 25 мл – 2
6. Піпетки місткістю 25 мл – 2
7. Міліметровий папір.
8. Хлороводнева кислота, розчин $C(1/z) = 0,5$ моль/л.
9. Ацетатна кислота, розчин $C(1/z) = 0,5$ моль/л.
10. Натрій гідроксид, розчин $C(1/z) = 1$ моль/л.

Лабораторна робота № 5

Тема: «Буферні системи, їх склад. Розрахунок рН буферних систем.

Визначення буферної ємності сироватки крові риб»

1. рН - метр.
2. Бюретки на 25 мл. – 2
3. Стакани хімічні місткістю 50 мл – 5
4. Мірний циліндр місткістю 10 мл – 1
5. Хлороводнева кислота, розчин $C(1/z) = 0,01$ моль/л.
6. Ацетатна кислота, розчин $C(1/z) = 0,1$ моль/л.
7. Натрій ацетат, розчин $C(1/z) = 0,1$ моль/л.
8. Бюретки на 25 мл. – 2
9. Пробірки місткістю 20 мл – 2
10. Натрій гідроксид, розчин $C(1/z) = 0,1$ моль/л.
11. Розчин фенолфталеїну (*індикатор*).
12. Розчин метилоранжу (*індикатор*).

Лабораторна робота № 6

Тема: «Визначення констант швидкості інверсії сахарози, омилення етилацетату та енергії активації реакції розкладу гідроген пероксиду»

1. Термостат.
2. Циліндр мірний місткістю 50 мл – 1
3. Колби конічні для титрування об'ємом 100 мл – 2
4. Бюретка місткістю 25 мл – 1
5. Піпетки місткістю 2 мл – 2
6. Розчин хлороводневої кислоти ($C = 0,1$ моль/л; $C = 1$ моль/л).
7. Розчин етилацетат ($C = 0,1$ моль/л).
8. Розчин Барій гідроксид ($C =$ моль/л).
9. Індикатор фенолфталеїн (розчин).
10. Склянка з льодом.
11. Колби мірні на 100 мл.
12. Розчин сахарози 20 %.
13. Воронка. – 1
14. Фільтрувальний папір.

Лабораторна робота № 7

Тема: «Поверхневі явища та адсорбційна рівновага. Вивчення молекулярної адсорбції на межі «тверде тіло - розчин». Побудова ізотерми адсорбції, визначення констант за рівнянням Фрейндліха».

1. Струшувач.
2. Центрифуга.
3. Колби конічні місткістю 100 мл - 4
4. Колби конічні місткістю 250 мл - 4
5. Піпетки місткістю 20 мл - 4
6. Бюретки місткістю 25 мл - 4
7. Наважки ґрунту масою 5 г - 4
8. Натрій гідроксид, розчин $C(1/z) = 0,1$ моль/л.
9. Ацетатна кислота, розчин $C(1/z) = 0,025$ моль/л.
10. Ацетатна кислота, розчин $C(1/z) = 0,05$ моль/л.
11. Ацетатна кислота, розчин $C(1/z) = 0,1$ моль/л.
12. Ацетатна кислота, розчин $C(1/z) = 0,2$ моль/л.
13. Розчин фенолфталеїну.

Лабораторна робота № 8

Тема: «Вивчення адсорбції поверхнево-активної речовини на межі поділу «рідина - повітря» за методом Ребіндера».

1. Прилад Ребіндера.
2. Пробірки - 4
3. Етанол (розчин $\omega = 5\%$; $2,5\%$; $1,25\%$; $0,625\%$).
4. Пропанол (розчин $\omega = 5\%$; $2,5\%$; $1,25\%$; $0,625\%$).
5. Бутанол (розчин $\omega = 5\%$; $2,5\%$; $1,25\%$; $0,625\%$).
6. Ацетатна кислота (розчин $\omega = 5\%$; $2,5\%$; $1,25\%$; $0,625\%$).
7. Пропіонова кислота (розчин $\omega = 5\%$; $2,5\%$; $1,25\%$; $0,625\%$).
8. Циліндр мірний місткістю 10 мл - 4

Лабораторна робота № 9

Тема: «Одержання колоїдних розчинів. Добування золю $Fe(OH)_3$ методом конденсації і пептизації. Проведення коагуляції золів розчинами електролітів. Переїрка правила Шульце-Гарді»

1. Електрична плитка.
2. Хімічний стакан місткістю 100 мл.
3. Бюретки місткістю 25 мл - 4
4. Колби конічні місткістю - 4
5. Пробірки - 4
6. Воронки - 4
7. Промивалка з водою.
8. Ферум (III) хлорид, розчин з масовою часткою ферум (III) хлориду 2%.
9. Золь білка.
10. $(NH_4)_2SO_4$, розчин $C(1/2) = 0,1$ моль/л.
11. Натрій хлорид, розчин $C(1/2) = 0,5$ моль/л.
12. Натрій сульфат, розчин $C(1/2) = 0,5$ моль/л.
13. Калій гексаціаноферрат (II) калію, розчин $C(1/2) = 0,005$ моль/л.
14. Ферум (III) хлорид, розчин з масовою часткою хлориду заліза 5%.
15. Амоній гідроксид, розчин $C(1/2) = 0,1$ моль/л.

Лабораторна робота № 10

Тема: «Вивчення процесів обмеженого і необмеженого набухання гелів та біологічних об'єктів. Визначення ізоелектричної точки білка»

1. Скляна трубка довжиною 15 см - 1
2. Резинова нитка довжиною 4-5 см - 1
3. Пробірки - 4
4. Бензен.

5. Міліметровий папір.
6. Секундомір.
7. Желатин – 4 г
8. Розчин хлороводневої кислоти ($C = 0,1$ моль/л).
9. Розчин натрій гідроксиду ($C = 0,1$ моль/л).
10. Розчин ацетатної кислоти ($C = 0,5$ моль/л).
11. Розчин натрій ацетату ($C = 0,5$ моль/л).
12. Розчин калій сульфат ($C = 0,5$ моль/л).
13. Розчин калій хлорид ($C = 0,5$ моль/л).
14. Розчин калій бромід ($C = 0,5$ моль/л).
15. Розчин калій ціанід ($C = 0,5$ моль/л).
16. Мірний циліндр місткістю 10 мл.
17. Хімічний стакан місткістю 100 мл.
18. Термометр.
19. Розчин етанолу.

Лабораторна робота № 1

Тема: «Визначення теплоти розчинення солей та теплоти реакції нейтралізації»

Мета: Дати термодинамічне обґрунтування закону Гесса. Розглянути теплові ефекти хімічних реакцій. Навчитися проводити розрахунки теплових ефектів хімічних процесів. Ознайомитися з приладами для визначення теплових ефектів хімічних реакцій.

Знати:

- а) закон Гесса та його наслідки;
- б) теплові ефекти хімічних реакцій;
- в) роботу найпростішого калориметра.

Вміти:

- а) проводити розрахунки теплових ефектів хімічних і фізико-хімічних процесів;

- б) виконувати підготовчі і основні операції під час проведення хімічного експерименту;
- в) самостійно проводити хімічний експеримент, оформляти його результати;
- г) виконувати статистичну обробку результатів досліджень.

Техніка безпеки: Проявляти обережність і бути уважними під час роботи з хімічним посудом і реактивами.

Теоретичні передумови до виконання роботи

При хімічних і багатьох фізичних процесах система виділяє або поглинає теплоту. Ця теплота називається тепловим ефектом процесу. Тепловий ефект процесу не враховує теплоту, що витрачається на виконання роботи проти зовнішнього тиску.

Розрізняють теплові ефекти при сталому об'ємі Q_v і сталому тиску Q_p .

Q_v і Q_p вважають додатніми, якщо теплота виділяється, і від'ємними, якщо поглинається.

Порівнюючи це із знаками, прийнятими в термодинаміці, запишемо:

$$Q_v = - q_v = - \Delta U$$

$$Q_p = - q_p = - \Delta H$$

Ізохорний тепловий ефект дорівнює зменшенню внутрішньої енергії, а ізобарний – зменшенню ентальпії.

Теплові ефекти реакцій не завжди визначають експериментально, а часто користуються законом Гесса і наслідками з нього. Закон Гесса формулюється так: *теплові ефекти хімічних реакцій не залежать від проміжних стадій перебігу цих реакцій, а залежать лише від початкового і кінцевого станів системи.*

Наслідки:

1. тепловий ефект розкладання будь-якої хімічної сполуки точно дорівнює і протилежний за знаком теплового ефекту утворення цієї ж сполуки;
2. якщо внаслідок двох різних реакцій речовини з різних початкових станів приходять до однакових кінцевих станів, то різницею між їх тепловими ефектами є тепловий ефект переходу з одного початкового стану речовини в інший;
3. якщо внаслідок двох різних реакцій з однакових початкових станів речовини переходять до різних кінцевих, то різницею між їх тепловими ефектами є тепловий ефект переходу з одного кінцевого стану речовини в інший;
4. із закону Гесса випливає, що для будь-якої реакції невідомий тепловий ефект Q дорівнює різниці між сумами теплот утворення продуктів реакцій і вихідних речовин, помножених на відповідні коефіцієнти:

$$Q_{x.p.} = \sum nQ_{\text{утв. продуктів}} - \sum nQ_{\text{утв. вихідних речовин}}$$

У літературі наведено значення теплових процесів, що відбуваються за стандартних умов (температура 298 К і тиск $1,01325 \times 10^5$ Па).

Теплові ефекти хімічних процесів залежать від температури. Ця залежність описується законом Кірхгофа:

$$\frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} = C_1 - C_2 = \Delta C$$

тобто приріст теплового ефекту при підвищенні температури на 1 К дорівнює різниці між теплоємкостями вихідних речовин C_1 і продуктів

реакції C_2 . Якщо $\Delta C = 0$, то тепловий ефект процесу не залежить від температури. Це спостерігається тоді, коли вихідні речовини і продукти реакції перебувають у кристалічному стані.

У термохімії визначають також теплоти розчинення солей, гідратуутворення та теплоти реакцій нейтралізації.

Експериментальна частина

Дослід 1. Визначення теплоти розчинення солей.

У залежності від природи речовини, що розчиняється, і розчинника, процес розчинення може супроводжуватися як виділенням, так і поглинанням теплоти.

Розчинення твердої речовини супроводжується руйнуванням його кристалічних решіток, що зв'язано з витратою енергії (теплота плавлення). Крім того, речовина, що розчиняється, може вступати в хімічну взаємодію з розчинником, утворювати сольвати з виділенням теплоти. Отже, у найпростішому випадку теплота розчинення – це алгебраїчна сума теплоти плавлення речовини, що розчиняється, і теплоти хімічної взаємодії її з розчинником.

Коли теплота хімічної взаємодії більша теплоти плавлення, спостерігається розігрівання розчину. У речовин, схильних до сольватації, утворенню кристалогідратів і т.п., розчинення супроводжується виділенням теплоти (наприклад, безводна $CuSO_4$, H_2SO_4 , KOH).

У солей з міцними йонними решітками, що не мають схильності до сольватації, розчинення супроводжується поглинанням теплоти, часто настільки великим, що цим користуються при виготовленні

охолоджуючих сумішей (наприклад, хлорид натрію або нітрат натрію, нітрат амонію, хлорид кальцію і т.д.).

Теплота розчинення залежить від відносних кількостей розчинника і речовини, що розчиняється. Якщо її віднести до постійної кількості речовини, що розчиняється, то звичайно вона буває більшою для розчинів з меншою концентрацією. При дуже малих концентраціях теплота розчинення мало залежить від концентрації і для даної речовини практично є постійною величиною.

Вимірюють теплові ефекти у приладах – калориметрах. Для визначення теплоти розчинення солі можна скористатися найпростішим ізотермічним калориметром.

В ізотермічному калориметрі необхідно як можна повніше усунути теплообмін з навколишнім середовищем. Тепловою ізоляцією в даному калориметрі є шар повітря між склянками. Для зменшення теплообміну варто домагатися зменшення різниці температури всередині і зовні калориметра.

Для вимірювання теплового ефекту необхідно визначити зміну температури при реакції в калориметрі і теплоємність калориметричної системи C_K , тому що зміна ентальпії ΔH дорівнює:

$$\Delta H = C_K \times \Delta t$$

Теплоємність калориметричної системи C_K приблизно можна визначити шляхом розрахунку, більш точно, - шляхом проведення хімічної реакції, для якої відомий тепловий ефект.

Перший шлях: теплоємність калориметричної системи C_K складається з теплоємності вимірюваної рідини і теплоємності частин калориметра, що піддаються нагріванню, - склянка, мішалка, занурена

частина термометра, - які і визначають константу калориметра. Константа калориметра показує кількість теплоти, необхідну для нагрівання калориметра на 1°.

Теплоємність калориметричної системи можна визначити, додаючи добутки маси окремих частин приладу на відповідні питомі теплоємності скла і металів.

Другий шлях: визначення теплоємності калориметричної системи C_K за відомим значенням теплоти розчинення.

Одержавши шляхом виміру значення Δt і знайшовши з таблиці величину теплоти розчинення взятої солі, розраховують C_K за формулою:

$$C_K = \frac{\Delta H m}{M \Delta t}$$

де ΔH – кількість тепла, що виділяється при розчиненні даної (m) наважки солі;

M – молекулярна маса солі.

Для визначення теплоємності калориметричної системи на практиці частіше використовують перший шлях. У цьому випадку зважують усі частини калориметра, що піддаються нагріванню (внутрішня склянка, мішалка, пробірка), і визначають об'єм зануреної в рідину частини термометра. Для визначення ΔV занурюють термометр у мензурку на таку ж глибину, на яку він занурюється в склянку калориметра.

Питомі теплоємності: скла – 0,8 кДж/кг×град., термометра – 1,90 кДж/кг×град., води і розведені розчини електролітів – 4,19 кДж/кг×град.

C_K розраховують за формулою:

$$C_K = C_{\text{рідини}} \times V_{\text{рідини}} + C_{\text{скла}} \times V_{\text{склянки}} + V_{\text{пробірки}} \times C_{\text{скла}} + \Delta V_{\text{зануреної}} \\ \text{частини термометра} \times C_{\text{термометра}}$$

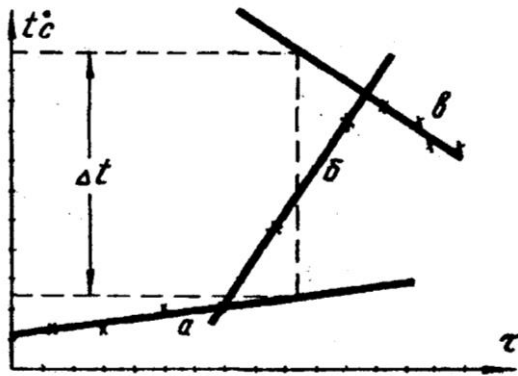
У калориметр наливають 200 – 250 мл води кімнатної температури, закривають його кришкою з вставленими мішалкою, пробіркою і термометром (у пробірку насипають попередньо взяту наважку солі) і проводять калориметричний дослід. У досліді необхідно виміряти тільки зміну температури за рахунок проведеного процесу, тому дослід поділяють на три періоди (для введення поправки на теплообмін):

- попередній період – близько 5 хвилин;
- головний період (час протікання реакції) звичайно триває 3-7 хвилин;
- заключний період – близько 5 хвилин.

У попередньому періоді вимірюють температуру щохвилини, а головний період починають тоді, коли зміна температури в попередньому періоді за кожну хвилину стане однаковою. Після цього, продовжуючи відлік часу, у калориметр вводять наважку солі і відмічають температуру щохвилини до кінця процесу розчинення. Головний період вважається закінченим, коли після швидкої зміни температури вона знову стане змінюватися повільніше.

У заключному періоді температура змінюється тільки за рахунок теплообміну з навколишнім середовищем (як і в попередньому періоді).

Протягом усього досліді розчин треба інтенсивно перемішувати.



Графік для розрахунку зміни температури (Δt) у ході калориметричного дослідження: а – початковий, б – головний, в – заключний періоди

Отримані дані наносять на графік: по осі ординат відкладають температуру (градуси з точністю до $0,05^\circ$), по осі абсцис – час у хвилину. Шляхом розрахунку за графіком знаходять величину Δt .

За формулою $\Delta H = \frac{C_K \times M \times \Delta t}{m}$ розраховують тепловий ефект,

кДж.

Тут M – молекулярна маса солі, m – наважка солі, кг.

По отриманим від викладача даним розраховують відносну помилку дослідження в %.

$$\text{Відносна помилка} = \Delta H_{\text{іст.}} - \frac{\Delta H_{\text{досл.}}}{\Delta H_{\text{іст.}} \times 100}$$

Дослід 2. Визначення теплоти реакції нейтралізації.

Теплотою реакції нейтралізації називають зміну ентальпії при нейтралізації 1 моль-екв. основи.

У тепловий ефект, що спостерігається при змішуванні розчинів кислоти і основи, крім теплоти реакції нейтралізації, входить теплота розведення розчину кислоти основою і розчину основи кислотою:

$$\Delta H_{\text{нейтр. спост.}} = \Delta H_{\text{спост.}} - \Delta H_{\text{розв. к-ти}} - \Delta H_{\text{розв. основи}}$$

Якщо вихідна концентрація розчину кислоти в багато разів більша концентрації розчину основи, то $\Delta H_{\text{розв. основи}}$ буде близька до нуля (основа практично не розбавляється малим об'ємом кислоти), і можна прийняти, що:

$$\Delta H_{\text{нейтр. спост.}} = \Delta H_{\text{спост.}} - \Delta H_{\text{розв. к-ти}}$$

Для визначення теплоти реакції нейтралізації використовують ізотермічний калориметр, описаний у досліді 1. Тому що у величину теплового ефекту входить величина теплоти розведення кислоти, попередньо проводять дослід із визначення величини $\Delta H_{\text{розв. кислоти}}$.

У скляну трубку, закриту з одного кінця пробкою, наливають 4-5 мл концентрованого розчину кислоти (відміряної з точністю до 0,01 мл), а склянку калориметра заповнюють 300 мл дистильованої води. Збирають калориметр і визначають теплоту розведення кислоти так само, як у досліді 1.

Величину Δt_1 визначають за графіком. Теплоту розведення кислоти розраховують по формулі:

$$\Delta H_{\text{розв. к-ти}} = C_K \times \Delta t_1$$

Значення константи C_K одержують шляхом розрахунку (див. дослід 1). Для визначення $\Delta H_{\text{нейтралізації спост.}}$ у калориметр наливають 300 мл 0,3н розчину їдкого натру. Скляну трубку заповнюють 4-5 мл кислоти і проводять калориметричний дослід, записуючи температурні зміни. Графічно визначають Δt_2 і розраховують величину $\Delta H_{\text{спост.}}$. За рівнянням:

$$\Delta H_{\text{спост.}} = C_K \times \Delta t_2$$

Підставляючи отримані значення $\Delta H_{\text{спост.}}$ і $\Delta H_{\text{розв. к-ти}}$ в рівняння $\Delta H_{\text{нейтр. спост.}} = \Delta H_{\text{спост.}} - \Delta H_{\text{розв. к-ти}}$, знаходять теплоту реакції нейтралізації.

Знаючи масову частку і об'єм кислоти, визначають теплоту реакції нейтралізації, віднесену до 1 кмоль-екв. кислоти:

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = \frac{\Delta H_{\text{нейтр. спост.}} \times 100 \times E}{m \times \omega}$$

де E – кмоль-екв. кислоти, m – маса кислоти, ω – масова частка кислоти.

Наприклад. При нейтралізації 10 мл 18%-ої хлороводневої кислоти питомої ваги $1,09 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ надлишком лужного розчину (200 мл 0,2 н розчину NaOH) температура в калориметрі підвищилася на 1,66 °С, а при розчиненні такого ж об'єму хлороводневої кислоти в 200 мл води температура калориметра підвищилася на 0,15 °С. Визначити теплоту нейтралізації 1 кмоль-екв. кислоти 1 кмоль-екв. лугу. Теплоємність калориметричної системи 2 кДж/град.

Розв'язування.

1. Визначимо теплоту розчинення кислоти у воді (теплота розведення):

$$\Delta H_{\text{розв. к-ти}} = C_K \times \Delta t_1 = 2 \times 0,15 = 0,3 \text{ кДж.}$$

2. Обчислимо теплоту нейтралізації в досліді:

$$\Delta H_{\text{нейтр. спост.}} = C_K \times \Delta t_2 - \Delta H_{\text{розв. к-ти}} = 2 \times 1,66 - 0,3 = 3,02 \text{ кДж.}$$

3. Визначимо теплоту нейтралізації 1 кмоль-екв. кислоти 1 кмоль-екв. лугу за формулою:

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = \frac{3,02 \times 100 \times 36,5}{10,9 \times 10^{-3} \times 18} = -56,18 \times 10^{-3} \text{ кДж/кг-екв.}$$

Оскільки температура зросла, теплота реакції нейтралізації взята зі знаком мінус.

Контрольні питання і завдання

1. Що називається тепловим ефектом реакції?
2. У чому суть і значення закону Гесса?
3. Що таке теплота розчинення? теплота гідратування? Теплота реакції нейтралізації?
4. Теплота розчинення ZnSO_4 при 291 К дорівнює 77,57 кДж/моль, теплота гідратації цієї солі при переході в $\text{ZnSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ дорівнює 81,08 кДж/моль, а при переході в $\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ – 95,27 кДж/моль. Визначити теплоти розчинення кристалогідратів $\text{ZnSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ і $\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$.
5. Визначити теплоту реакції нейтралізації 5 кг 20%-го розчину КОН розчином сульфатної кислоти.
6. Тепловий ефект згоряння метанолу до CO_2 і H_2O при сталому тиску і температурі 298 К дорівнює 726,640 кДж/моль. Визначити тепловий ефект згоряння метанолу при сталому об'ємі і тій самій температурі.
7. При розчиненні 1 моля безводного магній сульфату виділяється 84,94 кДж теплоти, а при розчиненні 1 моля кристалогідрату $\text{MgSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ поглинається 0,42 кДж теплоти. Визначити теплоту гідратації безводного магній сульфату.
8. Теплота розчинення $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ при 291 К дорівнює 11,72 кДж/моль, а теплота гідратації безводної солі при переході в $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ – 78,25 кДж/моль. Визначити теплоту розчинення CuSO_4 .
9. Визначити, скільки теплоти виділиться при нейтралізації $3,2 \times 10^{-3} \text{ м}^3$ 1,7 М розчину сульфатної кислоти розчином NaOH.

10. Теплові ефекти реакцій нейтралізації КОН і NH₄ОН нітратною кислотою відповідно дорівнюють 57,65 і 51,37 кДж/моль. Визначити теплоту дисоціації NH₄ОН (вважати водний розчин NH₄ОН практично недисоційованим).
11. Теплоти утворення йонів Калію і Йоду в дуже розбавленому розчині становлять відповідно 251,2 і 55,94 кДж/моль. Теплота розчинення калій йодиду дорівнює 20,67 кДж/моль. Визначити теплоту утворення твердого калій йодиду.
12. При розчиненні 0,03551 кг безводного натрій сульфату виділяється 2,825 кДж теплоти, а при розчиненні 0,134075 кг Na₂SO₄ × 7 H₂O поглинається 23,43 кДж теплоти. Визначити мольну теплоту гідратації безводного натрій сульфату.
13. Теплота згоряння C₂H₅ОН дорівнює 1366,91 кДж/моль. Теплоти утворення H₂O (р) і CO₂ (г) при сталому тиску відповідно дорівнюють 285,838 і 393,511 кДж/моль. Знайти теплоту утворення етанолу.
14. Тепловий ефект реакції SiO₂ (тв) + CaO (тв) = CaSiO₃ становить 90,122 кДж/моль. Визначити теплоту утворення CaSiO₃, якщо теплоти утворення SiO₂ і CaO відповідно дорівнюють 859,4 і 635,6 кДж/моль.
15. Визначити теплоту утворення ΔH_{CaO} при 298 К, якщо тепловий ефект реакції CaO (тв) + H₂O (р) = Ca(OH)₂ (тв) дорівнює 65,062 кДж/моль, а теплоти утворення $\Delta H_{H_2O} = -285,838$;
 $\Delta H_{Ca(OH)_2} = -986,5$ кДж/моль.

Лабораторна робота № 2

Тема: *«Визначення температури замерзання розчинів неелектролітів, обчислення молекулярної маси розчиненої речовини і осмотичного тиску»*

Мета: *Ознайомитись з найважливішими колігативними властивостями розчинів: температурою замерзання і кипіння, осмотичним тиском і тиском пари розчинника над розчином. Навчитись теоретично визначати їх за законами Рауля, Вант-Гоффа. Для практичного визначення температури замерзання ознайомитись з конструкцією та принципом роботи кріоскопа.*

Знати:

- а) визначення поняття – неелектроліти, температура замерзання і кипіння, осмотичний тиск;*
- б) закони Рауля, Вант-Гоффа.*

Вміти:

- а) працювати з кріоскопом, хімічним посудом;*
- б) відбирати точну наважку для дослідження;*
- в) здійснювати основні хімічні операції – кристалізація, висушування;*
- г) виконувати підготовчі і основні операції під час проведення хімічного експерименту;*
- д) самостійно проводити хімічний експеримент, оформляти його результати в лабораторному журналі.*

Техніка безпеки: Проявляти обережність і бути уважними під час роботи з кріоскопом, хімічними реактивами та посудом.

Теоретичні передумови до виконання роботи

Найважливішими фізичними властивостями розчинів є їх температура замерзання і кипіння, осмотичний тиск і тиск пари розчинника над розчином. Вчені встановили, що ці параметри для

розбавлених розчинів змінюються пропорційно концентрації розчину. Чим вона вища, тим більше спостерігається відхилення від параметрів самого розчинника. Для розчинів з високою концентрацією розчиненої речовини такої простої залежності між властивостями і складом не існує. Крім того, всі наведені нижче залежності справедливі тільки для розчинів неелектролітів. Під час дисоціації електролітів кількість частинок у розчині збільшується і це необхідно додатково врахувати (введенням ізотонічного коефіцієнту).

Важливий внесок у теорію розбавлених розчинів зробив французький вчений Франсуа Рауль.

ПЕРШИЙ ЗАКОН Рауля дає змогу визначити тиск пари розчинника над розчином. Відповідають цьому закону тільки розчини з нелеткою розчиненою речовиною. Оскільки випаровується тільки розчинник, то над більш концентрованими розчинами тиск пари нижче (тому що частка розчинника менша).

$$P_0 - P = P_0 \times N$$

де P_0 - тиск насиченої пари розчинника при даній температурі (дані довідника);

P - тиск пари розчинника над розчином при даній температурі;

N - мольна частка розчиненої речовини в розчині.

Як відомо,

$$N = m(x) \times M(p) : [(m(x) \times M(p) + m(p) \times M(x))],$$

де $m(x)$ - маса речовини, г

$m(p)$ - маса розчинника, г

$M(x)$ - молярна маса речовини, г/моль

$M(p)$ - молярна маса розчинника, г/моль

ДРУГИЙ ЗАКОН Рауля дає змогу визначити температуру замерзання і кипіння розчинів. Його формулювання:

Зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчину пропорційно його молярній концентрації.

$$\Delta t (з) = K \times b(x)$$

$$\Delta t (к) = K \times b(x)$$

де $\Delta t (з)$ - зниження температури замерзання, град

$\Delta t (к)$ - підвищення температури кипіння, град

K - кріоскопічна стала розчинника

E - ебуліоскопічна стала розчинника

$b(x)$ - молярна концентрація розчину, моль/кг

Для обчислення молярності розчину $b(x)$ можна використати формули.

$$b(x) = 1000 m(x) : [m(p) \times M(x)]$$

або

$$b(x) = 1000 \omega(x) : [100 - \omega(x)] \times M(x)$$

де $m(x)$ - маса речовини, г

$m(p)$ - маса розчинника, г

$\omega(x)$ - масова частка речовини в розчині, %

$M(x)$ - молярна маса речовини, г/моль

Якщо молярність розчину $b(x)$ виразити через маси речовини і розчинника, то другий закон Рауля приймає вигляд:

$$\Delta t(з) = 1000 \times K m(x) : M(x) \times m(p)$$

де $\Delta t(з)$ - зниження температури замерзання, град

K - кріоскопічна стала розчинника

$M(x)$ - маса речовини, г

$m(p)$ - маса розчинника, г

$M(x)$ - молярна маса речовини, г/моль

Видно, що зміна температури замерзання і кипіння розчину в порівнянні з чистим розчинником залежить від молярної маси розчиненої речовини $M(x)$. Визначаючи зміну температури замерзання розчину з відомим масовим складом у порівнянні з температурою замерзання чистого розчинника, можна легко обчислити молярну масу невідомої речовини за рівнянням

$$M(x) = 1000 \times K \times m(x) : [\Delta t(z) \times m(p)]$$

де $M(x)$ - молярна маса речовини, г/моль

K - кріоскопічна стала розчинника

$m(x)$ - маса речовини, г

$\Delta t(z)$ - зниження температури замерзання розчину в порівнянні з розчинником, град

$m(p)$ - маса розчинника, г.

Все це покладено в основу кріоскопічного методу визначення молярної маси невідомої речовини в розчині, що власне і є метою даної лабораторної роботи. Цей метод ще недавно мав дуже велике значення, але тепер поступово витісняється методом, що ґрунтується на першому законі Рауля, який легше автоматизувати.

ЗАКОН ВАНТ-ГОФФА (1886 - 1889)

Осмотичний тиск розчину пропорційний його молярній концентрації і абсолютній температурі:

$$P_{осм} = C(x) RT$$

де $P_{осм}$ - осмотичний тиск, кПа

$C(x)$ - молярна концентрація розчину, моль/л

R - універсальна газова стала, 8,31 Дж/моль \times град

T - абсолютна температура, К

Осмотичним тиском називається гідростатичний тиск, який треба прикласти до розчину, щоб затримати осмос. (Осмос - це одностороння самодовільна дифузія молекул розчинника через напівпроникну мембрану в розчин).

Для обчислення осмотичного тиску розчинів з невідомим складом можна використати дані кріоскопічного визначення $\Delta t(з)$.

$$P_{осм} = \Delta t(з) RT : K$$

де $P_{осм}$ - осмотичний тиск, кПа

$\Delta t(з)$ - зниження температури замерзання розчину в порівнянні з розчинником, град

R - універсальна газова стала, 8,31 Дж/моль \times град

T - абсолютна температура, К

K - кріоскопічна стала розчинника

Рівняння справедливе тільки для тих розчинів, у яких молярність і моляльність практично однакові (у тому числі для розбавлених водних).

Експериментальна частина

Студент попередньо знайомиться з конструкцією, принципом роботи кріоскопа і методикою визначення температури замерзання. Лаборант дає налагоджений термометр Бекмана і наважки досліджуваної речовини.

Хід роботи

1. Приготуйте охолоджуючу суміш: подрібніть лід у ступці і заповніть ним кріоскоп, чергуючи шари льоду і повареної солі. Після цього обмотайте кріоскоп сухим рушником, щоб уникнути втрат холоду.

2. Помістіть в кріоскоп 30 мл дистильованої води, трохи охолодіть її без термометра, потім вставте термометр і визначте відносну температуру замерзання води (t_1).

3. Витягніть пробірку з водою із кріоскопа, нагрійте її до повного плавлення льоду. Внесіть у воду наважку досліджуваної речовини і повністю її розчиніть. Визначте відносну температуру замерзання розчину (t_2).

4. Обчисліть зміну температури замерзання $\Delta t(3) = t_1 - t_2$,

де t_1 - відносна температура замерзання води, град

t_2 - відносна температура замерзання розчину, град

5. За рівнянням закону Рауля обчисліть молярну масу невідомої речовини $M(x)$ і візьміть у лаборанта дійсне значення $M(t)$. Обчисліть похибку:

$$\text{Похибка} = 100 \times [M(t) - M(x)] : M(t),$$

де $M(t)$ - теоретичне значення молярної маси невідомої речовини, г/моль

$M(x)$ - експериментальне значення молярної маси невідомої речовини, г/моль

6. Обчисліть осмотичний тиск, який створює досліджувана речовина в розчині за рівнянням.

7. Приберіть робоче місце. Підготуйте звіт про роботу в лабораторному журналі.

Контрольні питання і завдання

1. Сформулюйте і запишіть 2-й закон Рауля.
2. Чи однакові температура кипіння або замерзання розчину і чистого розчинника?
3. Який фізичний зміст величини K у виразі $\Delta t(3) = E \times b(x)$?

4. Який фізичний зміст величини K у виразі $\Delta t(z) = K \times b(x)$?
5. В якому випадку розчини неелектролітів, які мають в однакових вагових кількостях одну і ту масу розчиненої речовини, будуть замерзати при однаковій температурі?
6. Запишіть математичне рівняння для обчислення молярної маси неелектролітів криоскопічним методом. Що означають величини, які входять до цього рівняння?
7. На чому оснований криоскопічний метод визначення молярної маси речовини?
8. На чому оснований ебуліоскопічний метод визначення молярної маси речовини?
9. Напишіть формули для обчислення молярної маси електроліту за зниженням температури замерзання і підвищенням температури кипіння.
10. Що таке осмотичний тиск і від яких факторів він залежить?
11. Сформулюйте і запишіть математичний вираз закону Вант-Гоффа.
12. Намалюйте схему найпростішого осмометра і коротко опишіть його дію.
13. Як, користуючись законом Вант-Гоффа, можна за величиною осмотичного тиску обчислити молярну масу речовини?
14. Які розчини при однаковій температурі мають однаковий осмотичний тиск?
15. Де в природі зустрічаються з явищем осмосу?

Лабораторна робота № 3

Тема: *«Визначення електропровідності та обчислення ступеня і константи дисоціації слабких електролітів»*

Мета: **Навчитись визначати електропровідність електролітів кондуктометричним методом і обчислювати ступінь і константу слабких електролітів.**

Знати:

- а) визначення понять – електропровідність питома та еквівалентна, закон Кольрауша, коефіцієнт електропровідності, ступінь і константа слабких електролітів.

Вміти:

- а) керуватися законами електропровідності для технологічного контролю;
- б) виконувати підготовчі і основні операції під час проведення хімічного експерименту;
- в) користуватися мірним посудом (мірний циліндр, піпетка, бюретка);
- г) відміряти об'єми реагуючих речовин;
- д) працювати з кондуктометром для визначення концентрації йонів;
- е) проводити обчислення електропровідності, ступеня та константи дисоціації;
- є) самостійно проводити експеримент, оформляти його результати у лабораторному зошиті;
- ж) виконувати статистичну і графічну обробку результатів досліджень.

Техніка безпеки: Проявляти обережність і бути уважним під час роботи з приладом – кондуктометром, а також з скляним посудом і реактивами.

Теоретичні передумови до виконання роботи

Розчини електролітів проводять електричний струм. Здатність електроліту проводити струм кількісно характеризується питомою та еквівалентною електропровідністю. Електропровідність - це величина, обернена опору.

Питома електропровідність - це електропровідність розчину між електродами площею 1 кв.м., які знаходяться на відстані 1 м один від одного. Питома електропровідність позначається грецькою буквою χ (каппа) і має одиниці виміру См/м (Сіменс на метр).

Еквівалентна електропровідність - це електропровідність стовпа розчину, що містить кількість речовини, яка дорівнює 1 кмоль-екв, і знаходиться між електродами на відстані 1 м один від одного. Еквівалентна електропровідність позначається грецькою буквою λ (лямбда) і має одиниці виміру См \times кв.м/кмоль.

Питома та еквівалентна електропровідність зв'язані між собою співвідношенням

$$\lambda = \frac{\chi}{C}$$

де χ - питома електропровідність, См/м;

C - молярна концентрація розчину, моль/л.

Еквівалентна електропровідність із збільшенням розбавлення зростає до деякого значення величини λ_{∞} , яка називається еквівалентною електропровідністю при нескінченному розбавлянні. Це дуже важлива величина, зв'язана з рухливістю йонів електроліту (тільки з його природою).

За законом Кольрауша

$$\lambda_{\infty} = I_k + I_a$$

де λ_{∞} - еквівалентна електропровідність, $\text{См} \times \text{кв.м./кмоль}$;

l_k - рухливість катіону, $\text{См} \times \text{кв.м./кмоль}$;

l_a - рухливість аніону, $\text{См} \times \text{кв.м./кмоль}$.

Рухливість йонів дорівнює добутку числа Фарадея на абсолютні швидкості йонів:

$$I_k = F \times V_k$$

$$I_a = F \times V_a$$

де F - число Фарадея (96500 К);

V_k - абсолютна швидкість катіону, $\text{м/В} \times \text{с}$;

V_a - абсолютна швидкість аніону, $\text{м/В} \times \text{с}$.

Із значенням рухливості зв'язані числа переносу іонів (t^+ , t^-)

$$t^+ = I_k / (I_k + I_a)$$

$$t^- = I_a / (I_k + I_a)$$

де I_k - рухливість катіону, $\text{См} \times \text{кв.м./кмоль}$;

I_a - рухливість аніону, $\text{См} \times \text{кв.м./кмоль}$.

Замість рухливостей у цих рівняннях можна підставити абсолютні швидкості йонів:

$$t^+ = V_k / (V_k + V_a) \quad t^- = V_a / (V_k + V_a)$$

де V_k - абсолютна швидкість катіону, $\text{м/В} \times \text{с}$;

V_a - абсолютна швидкість аніону, $\text{м/В} \times \text{с}$;

Відношення еквівалентної електропровідності λ_v до еквівалентної електропровідності при нескінченному розбавлянні λ_{∞} дорівнює ступеню дисоціації слабкого електроліту (видозмінене рівняння Арреніуса):

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$$

де α - ступінь дисоціації електроліту,

λ_v - еквівалентна електропровідність даного розчину, $\text{См} \times \text{кв.м./кмоль}$,

λ_{∞} - еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавлянні, $\text{См} \times \text{кв.м./кмоль}$.

Для сильного електроліту це відношення називається коефіцієнтом електропровідності f_e

$$f_e = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

де f_e - коефіцієнт електропровідності;

λ_v - еквівалентна електропровідність даного розчину, $\text{См} \times \text{кв.м.}/\text{кмоль}$;

λ_∞ - еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні, $\text{См} \times \text{кв.м.}/\text{кмоль}$.

За законом розбавлення Оствальда, виходячи із ступеня дисоціації, можна обчислити константу дисоціації електроліту.

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

де K - константа дисоціації електроліту;

α - ступінь дисоціації електроліту;

C - молярна концентрація розчину, моль/л .

Ці рівняння дають можливість обчислювати еквівалентну електропровідність, ступінь і константу дисоціації електроліта із питомої електропровідності (або навпаки).

КОНДУКТOMETРИЧНИЙ АНАЛІЗ

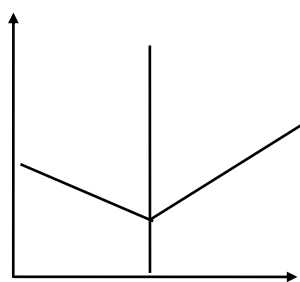
Кондуктометричний метод аналізу оснований на вивченні залежності між електропровідністю розчину і концентрацією йонів у ньому. Оскільки електрична провідність розчину залежить від його складу, то кондуктометричний метод аналізу широко застосовується для знаходження точки еквівалентності при титруванні. Коли добавляють один електроліт до другого, у результаті проходження хімічних реакцій йонний склад розчину змінюється, при цьому змінюється і електропровідність розчину. Одержана під час вимірювання крива титрування, як правило, в еквівалентній точці

показує злом, тому що в процесі титрування із розчину зникають певні йони, а з надлишком титранту в розчин вводяться нові струмопровідні йони.

По злому на кривій можна визначати точку еквівалентності. Для достатньої точності методу кондуктометричного титрування необхідно використовувати такі реакції між досліджуваною речовиною і титрантом, коли електропровідність сильно змінюється в процесі титрування.

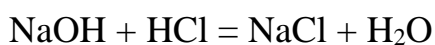
Оцінити ступінь такої зміни можна, порівнюючи з довідника дані рухливості введених у розчин (з титрантом) і виведених із розчину (в осад, неелектроліт) йонів. В ідеальному випадку графік залежності електропровідності від об'єму доданого титранту має гострий злом.

Нижче приведені криві кондуктометричного титрування в деяких реакціях нейтралізації та осадження.



$v(\text{екв})$ $v(\text{HCl})$

Хімічну реакцію можна використувати для кондуктометричного титрування; злом кривої чіткий

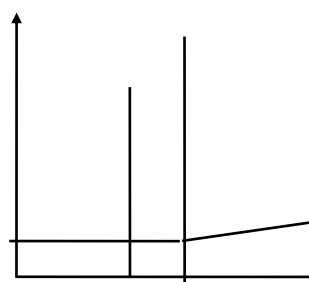


Вводяться (+) H^+ , Cl^-

Виводяться (-) H^+ , OH^-

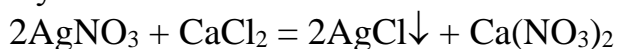
Всього: $+\text{Cl}$ (6,55) - OH (17,4)

$$17,4 - 6,55 \gg 0$$



$v(\text{екв})?$ $v(\text{CaCl}_2)$

Хімічну реакцію не можна використувати для кондуктометричного титрування, тому що значення $v(\text{екв})$ не може бути визначено точно



вводяться (+) Ca^{2+} , Cl^-

виводяться (-) Ag^+ , Cl^-

Всього: $+\text{Ca}$ (5,10) - Ag (5,45)

$$5,45 - 5,10 \approx 0$$

Кондуктометричне титрування має ряд переваг: можливо окреме титрування кислоти чи основи у сумішах, титрування каламутних забарвлених розчинів, а також титрування при утворенні солей, які гідролізуються. Нижня межа концентрацій, які визначаються - 0,001 моль/л, похибка виміру 2%.

Електрична провідність розчину вимірюється колоколоподібним електродом вимірювальної комірки, чутливим елементом якої є платинові кільця, покриті платиновою черню.

Експериментальна частина

Дослід 1. Визначення концентрації сульфат-йонів у досліджуваній воді.

Хід роботи

1. Включіть кондуктометр і прогрійте його протягом 10-15 хвилин.
2. Промийте електрод декілька разів дистильованою водою, якщо він не використовувався для визначення електропровідності.
3. У чистий стакан налейте приблизно 100 мл дистильованої води, додайте 40-50 мл спирту (для більш швидкого встановлення сталої електропровідності).
4. Туди ж додайте барій сульфат (для прискорення виділення осаду при титруванні).
5. У водно-спиртову суміш із піпетки влийте 10 мл (точно!) досліджуваного розчину, що містить сульфат-йони.
6. Колоколоподібний електрод опустіть в розчин. Необхідно слідкувати за тим, щоб всі три платинові кільця електроду були повністю покриті розчином. У протилежному випадку необхідно додати дистильованої води.

7. Включіть магнітну мішалку.
8. Перемикачем діапазонів кондуктометра встановіть таку чутливість, щоб стрілка знаходилась ближче до кінця шкали.
9. Запишіть значення електропровідності вихідного розчину.
10. Додайте в досліджуваний розчин із бюретки 1 мл 0,035 М розчину барій ацетату. Через 20-30 секунд, коли положення стрілки приладу встановиться, запишіть в журнал об'єм прилитого титранту і значення електропровідності.
11. Повторіть пункт 10 приблизно дванадцять раз.
12. Побудуйте графік залежності електропровідності від об'єму добавленого титранту.
13. Визначте об'єм добавленого титранту, який відповідає точці еквівалентності.
14. Обчисліть молярну концентрацію еквіваленту сульфат-іонів за формулою: $C_e(\text{експ}) = 7 \times V(\text{Ba}^{+2})$ (моль/л),
 Де, 7- відношення молярної концентрації еквівалента розчину титранта (0,035×2 = 0,07 моль/л) до об'єму досліджуваного розчину 0,01л);
 $V(\text{Ba}^{2+})$ -об'єм добавленого титранту до точки еквівалентності, л
15. Визначте похибку, знаючи теоретичне значення концентрації досліджуваного розчину C_e (теор):

$$\text{Похибка} = 100 \times [C_e(\text{теор}) - C_e(\text{експ})] : C_e(\text{теор}), \%$$

де $C_e(\text{теор})$ – теоретичне значення молярної концентрації еквіваленту сульфат-іонів (дається лаборантом), моль/л

$C_e(\text{експ})$ - молярна концентрація еквіваленту сульфат-іонів (визначена експериментально), моль/л.

Дослід 2. Визначення ступеня і константи електролітичної дисоціації методом електропровідності.

Хід роботи

У посудину наливають розчин електроліту з відомим значенням електропровідності. Звичайно для цього використовують розчин хлориду калію і шляхом виміру визначають R_{KCl} .

$$\text{Тоді } K_n = R_{KCl} \chi_{KCl}.$$

Після цього, ретельно сполоснувши посудину спочатку водою, а потім досліджуваним розчином слабого електроліту, вимірюють опір досліджуваного розчину. Розраховують величину питомої електропровідності:

$$\chi_{\text{власн}} = \frac{K_c}{R_{\text{власн}}}.$$

За приведеними нижче формулами розраховують величини λ_v , $\alpha_{Кд}$.

$$\lambda_v = \frac{\chi}{c} \left[\frac{\text{м}^2}{\text{ом} \times \text{кг} \times \text{екв}}, \text{ або } \left[\frac{\text{м}^2 \times \text{см}}{\text{кг} \times \text{екв}} \right]; \right.$$

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}};$$

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

Контрольні питання і завдання

1. Що називається питомою електричною провідністю? Як вона залежить від концентрації розчину?

2. Що таке еквівалентна електрична провідність, як вона залежить від концентрації?
3. Як зв'язані питома електропровідність з еквівалентною електропровідністю? Що таке коефіцієнт електропровідності?
4. Дати визначення рухливості йонів в розчині. Які йони мають найбільшу рухливість у водних розчинах і чому?
5. Сформулюйте закон Кольрауша.
6. В чому суть кондуктометричного титрування?
7. Від чого залежить форма кривої кондуктометричного титрування?
8. Що означає активність йонів, коефіцієнт активності?
9. Обчислити приблизне значення активності йонів K^+ та SO_4^{2-} у 0,01 М розчині K_2SO_4 .
10. Обчислити ступінь електролітичної дисоціації 0,01 М розчину ацетатної кислоти, еквівалентна електропровідність якого при $18^\circ C$ дорівнює $14,74 \text{ См} \times \text{кв.м/кмоль}$.
11. Питома електропровідність 0,1 М розчину NH_4OH при температурі $25^\circ C$ дорівнює $3,32 \times 10^{-4} \text{ См/м}$. Знайти величину коефіцієнта його електропровідності.
12. Обчислити ступінь і константу дисоціації 0,01 М розчину NH_4OH , еквівалентна електропровідність якого $0,96 \text{ См} \times \text{кв.м/кмоль}$.
13. Еквівалентна електропровідність 0,05 М розчину NH_4OH дорівнює $0,51 \text{ См} \times \text{кв.м/кмоль}$. Обчислити питому електропровідність цього розчину.
14. Обчислити константу електролітичної дисоціації 0,01 М розчину ацетатної кислоти, ступінь дисоціації якого дорівнює 0,0421 при температурі $18^\circ C$.

15.Обчислити еквівалентну електропровідність 0,01 М розчину КС1, якщо його питома електропровідність дорівнює 0.1413 См/м.

Лабораторна робота № 4

Тема: *«Визначення рН розчину електрометричним методом. Потенціометричне титрування сильної та слабкої кислот лугом».*

Мета: Розкрити суть методу потенціометричного титрування. Визначити концентрації сильної та слабкої кислот, константу електролітичної дисоціації методом потенціометричного титрування та рН розчину електрометричним методом.

Знати:

- а) визначення понять – сильні та слабкі електроліти, константа дисоціації, потенціометричне титрування: електроди індикаторні та допоміжні;*
- б) закони і положення електрохімії.*

Вміти:

- а) виконувати підготовчі і основні операції під час проведення хімічного експерименту;*
- б) самостійно проводити хімічний експеримент, оформляти його результати у лабораторному зошиті;*
- в) працювати з йономером;*
- г) користуватися хімічним посудом (бюретка, піпетка);*
- д) відміряти об'єми реагуючих речовин;*
- е) будувати графіки інтегральної та диференціальної кривих титрування;*
- є) обчислювати концентрацію кислоти;*
- ж) виконувати статистичну і графічну обробку результатів дослідження.*

Техніка безпеки: Проявляти обережність і бути уважним під час роботи з хімічним посудом і реактивами.

Теоретичні передумови до виконання роботи

При зануренні металевої пластинки в розчин електроліту між пластинкою і розчином виникає різниця потенціалів, яка називається *електродним потенціалом*.

Значення електродного потенціалу металу, зануреного в розчин, що містить йони цього металу, визначають за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_r$$

де φ - потенціал електрода в даному розчині;

φ_0 - стандартний електродний потенціал;

a_k - активність йонів металу (катіону) у розчині;

$$a = f \times c,$$

де f - коефіцієнт активності.

F - число Фарадея, 96493 Кл/моль-екв

R - універсальна газова стала, 8.31 Дж/моль×град,

T - абсолютна температура, К

Для розбавлених розчинів активність можна замінити концентрацією:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln$$

Переходячи від натурального логарифма до десяткового і підставляючи замість R, T і F їхні числові значення при температурі 298 К, дістанемо:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{n} \lg C$$

Якщо використовується електрод з неметалічною функцією, то в розчин надходять аніони, і рівняння, що зв'язує електродний потенціал з активністю аніонів, матиме такий вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \lg a_a = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_a$$

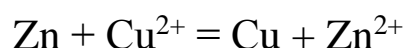
Система або пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновного процесу перетворюється в електричну, називається *гальванічним елементом*.

Найпростіший гальванічний елемент Даніеля-Якобі складається із цинкового і мідного електродів, занурених, відповідно, у розчини цинк сульфату і купрум (II) сульфату, які розділені пористою перегородкою.

Під час роботи цинк окиснюється: $\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{2+}$ процес окиснення

А йони купрума відновлюються: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ процес відновлення

Сумарний процес окиснення-відновлення, який відбувається у цинково-мідному елементі, виражається рівнянням:



Електрод, на якому відбувається процес окиснення, називається анодом (Zn), а електрод, на якому відбувається процес відновлення, називається катодом (Cu).

Гальванічні елементи позначають за допомогою схем, наприклад, елемент Даніеля-Якобі:



де двома вертикальними рисками позначено межу між розчинами обох солей.

Електрорушійна сила гальванічного елемента (ЕРС) дорівнює різниці електродних потенціалів (φ_1 і φ_2):

$$ЕРС = \varphi_1 - \varphi_2,$$

де φ_1 і φ_2 - електродні потенціали; причому, φ_1 - значення більш позитивного електродного потенціалу.

У гальванічних елементах на межі дотику розчинів можуть виникати дифузійні потенціали. Вони виникають і на межі між розчинами одного і того ж електроліту в тому випадку, якщо концентрація розчинів неоднакова.

Таким чином, стрибок потенціалу на межі між неоднаковими за складом чи концентрацією розчинів називається **дифузійним потенціалом**.

Гальванічний елемент, обидва електроди якого однакові і занурені в розчин того самого електроліту, але з різною активністю іонів (a_1 і a_2), називається **концентраційним елементом**.

Електрорушійну силу такого гальванічного елемента визначають за рівнянням:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

де: $a_2 > a_1$

Переходячи від натурального логарифма до десяткового і підставляючи замість R і F їхні числові значення при температурі 298 К, дістанемо

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_2}{a_1}$$

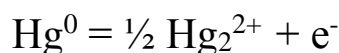
де a_1 і a_2 - активність йонів;

n - валентність металу.

Для визначення активності (концентрації) різних йонів у розчині електрометричним методом використовують гальванічні елементи, що складаються з електродів порівняння та індикаторного.

Електроди порівняння - це такі електроди, які характеризуються постійним і відомим потенціалом. До них відносяться каломельний, хлорсрібний електроди.

Каломельний електрод схематично записують так: $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$. Потенціал цього електроду при сталій концентрації KCl залежить тільки від температури. Практично застосовують електроди з насиченим розчином KCl. На електроді відбувається реакція:



Величина потенціалу каломельного електроду при 18°C дорівнює +0,2503 В.

Хлорсрібний електрод схематично записується таким чином: $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$. Електродний процес, який при цьому відбувається, має вигляд: $\text{AgCl} + e = \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$

У порівнянні з каломельним електродом, хлорсрібний електрод має значно менший температурний коефіцієнт, тобто його потенціал у меншій мірі змінюється з температурою.

Індикаторні електроди - це такі електроди, потенціал яких залежить від активності (концентрації) йону, який визначають в розчині. Це водневий, хінгідронний, скляний електроди.

На поверхні водневого електроду (Pt) $\text{H}_2 \mid \text{H}^+$ відбувається процес $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2e$, у результаті якого на межі між платиною і розчином йонів Гідрогену утворюється подвійний електричний шар, що

зумовлює стрибок потенціалу. Величина цього потенціалу залежить від активності йонів Гідрогену в розчині. Формула для обчислення потенціалу при $T = 291 \text{ K}$ має вигляд:

$$\varphi(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0,058 \lg [\text{H}^+]$$

Хінгідронний електрод $\text{Pt} \mid$ хінгідрон, H^+ складається з платинового дроту, зануреного в розчин, що містить йони Гідрогену та хінгідрон. Хінгідронний електрод відноситься до окислювально-відновних, в яких метал не приймає участь в електричній реакції, а є провідником електронів.

Величина окислювально-відновного потенціалу виражається рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

де $[\text{Ox}]$ - концентрація окисненої форми;

$[\text{Red}]$ - концентрація відновленої форми.

Стандартний потенціал хінгідронного електроду при $18 \text{ }^\circ\text{C}$ має значення $\varphi^0 = 0,7044 \text{ V}$.

Скляний електрод $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{HCl} \mid$ скло $\mid \text{H}^+$, це тонкостінна скляна мембрана, по обидві сторони якої знаходяться розчини з різними значеннями рН. Різниця потенціалів виникає внаслідок обміну катіонами (H^+, Na^+) між склом і розчином. У залежності від складу скла скляний електрод може проявляти водневу або металічну функцію. Скляний електрод має вигляд скляної трубки, що закінчується тонкостінною скляною кулькою, яка заповнена розчином HCl молярної концентрації $0,1 \text{ моль/л}$ і в який занурений допоміжний (хлорсрібний) електрод.

Потенціал скляного електроду з водневою функцією залежить від концентрації йонів Гідрогену :

$$\varphi_{Cк} = \varphi_{Cк}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{H+}$$

і через це він може відігравати роль індикаторного електроду під час визначення рН. Таким чином, принцип електрометричного методу заключається у визначенні під час досліду електрорушійної сили гальванічного елемента з послідуочим визначенням концентрації йонів.

Експериментальна частина

Дослід 1. Потенціометричне титрування сильної та слабкої кислот лугом.

Метод потенціометричного титрування - це універсальний метод визначення точки еквівалентності під час роботи із забарвленими розчинами, а також із розчинами малих концентрацій сильних та слабких електролітів.

При потенціометричному титруванні еквівалентна точка визначається не по тому, як змінюється забарвлення індикатора, як при візуальному об'ємному титруванні, а за різкою зміною (стрибком) електродного потенціалу або електрорушійної сили гальванічного елемента.

Потенціометричне титрування застосовується в тому випадку, коли не можна використати звичайні індикатори. Крім реакцій нейтралізації потенціометричне титрування можна застосовувати і для інших реакцій: осадження, комплексоутворення, окиснення-відновлення.

Обов'язковою умовою при потенціометричному титруванні є те, що індикаторний електрод повинен бути зворотним по відношенню до тих йонів, що утворюють важкорозчинні або комплексні сполуки.

Хід роботи

У дві окремі склянки для титрування на 50 мл прилийте піпеткою по 15 мл розчинів хлоридної HCl та ацетатної CH_3COOH кислот молярної концентрації приблизно 0,5 моль/л. Заповніть бюретку до нульової відмітки розчином NaOH молярної концентрації 1 моль/л.

Ввімкніть потенціометр і дайте йому прогрітися протягом 10-15 хвилин. Визначіть первинне значення pH розчину кислоти. Потім добавляйте по 0,5 мл розчину лугу з бюретки в склянку з розчином HCl або CH_3COOH , перемішуючи їх магнітною мішалкою. Кожний раз визначаєте значення pH на pH -метрі і записуйте в лабораторний журнал. Луг рекомендується добавляти через кожну хвилину (бажано по секундомеру). Як тільки буде досягнуто значення pH розчину приблизно 12, титрування припиніть.

Магнітну мішалку та прилад вимкніть, електроди старанно промийте дистильованою водою.

Результати дослідів запишіть у таблицю:

Назва та об'єм кислоти	Номер точки	Об'єм розчину лугу в мл	pH
HCl 15 мл	1, 2, 3, 4 ...	0; 0.5; 1; 1.5; 2; 2.5 ...	
CH_3COOH 15мл	1, 2, 3, 4 ...	0; 0.5; 1; 1.5; 2; 2.5 ...	

На підставі одержаних даних побудуйте графіки кривих потенціометричного титрування. Графіки показують залежність pH

досліджуваних розчинів від об'єму доданого реагенту і називаються інтегральними. Точка еквівалентності визначається по перетину кривих.

Більш точне значення точки еквівалентності можна одержати, якщо побудувати диференціальну криву потенціометричного титрування. На малюнку нижче зображені диференціальні криві потенціометричного титрування сильної та слабкої кислот сильною основою. При побудові диференціальної кривої на осі ординат відкладіть відношення приросту рН до відповідно доданої порції реагенту, тобто $\Delta\text{pH}/\Delta V$, а по осі абсцис – об'єм доданого лугу. Точка еквівалентності відповідає піку диференціальної кривої.

Наприклад.

Якщо від доливання 0,5 мл реагенту від 2,0 мл до 2,5 мл рН розчину змінилось на 6 одиниць, то на осі ординат необхідно відкласти значення: $6,0 : 0,5 = 12$. А по осі абсцис - $(2,0 + 2,5)/2 = 2,25$

Знаючи об'єм лугу, який пішов на титрування кислоти ($V_{\text{л}}$), молярну концентрацію лугу ($C_{\text{л}}$), а також об'єм кислоти, взятої для титрування ($V_{\text{к}}$), обчисліть молярну концентрацію кислот ($C_{\text{к}}$), виходячи із рівняння:

$$V_{\text{к}} \times C_{\text{к}} = V_{\text{л}} \times C_{\text{л}}$$

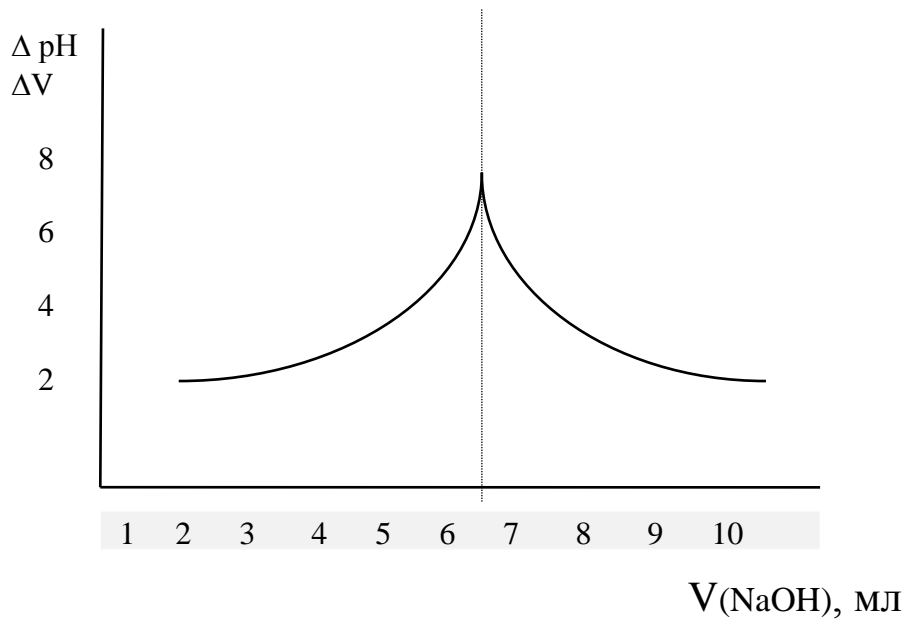
Звідси
$$C_{\text{к}} = \frac{V_{\text{л}} \cdot C_{\text{л}}}{V_{\text{к}}}$$

За допомогою методу потенціометричного титрування обчисліть константу електролітичної дисоціації ($K_{\text{к}}$) слабкої кислоти. Оскільки рН розчину слабкої кислоти при половині його титрування дорівнює від'ємному десятковому логарифму константи дисоціації, тоді

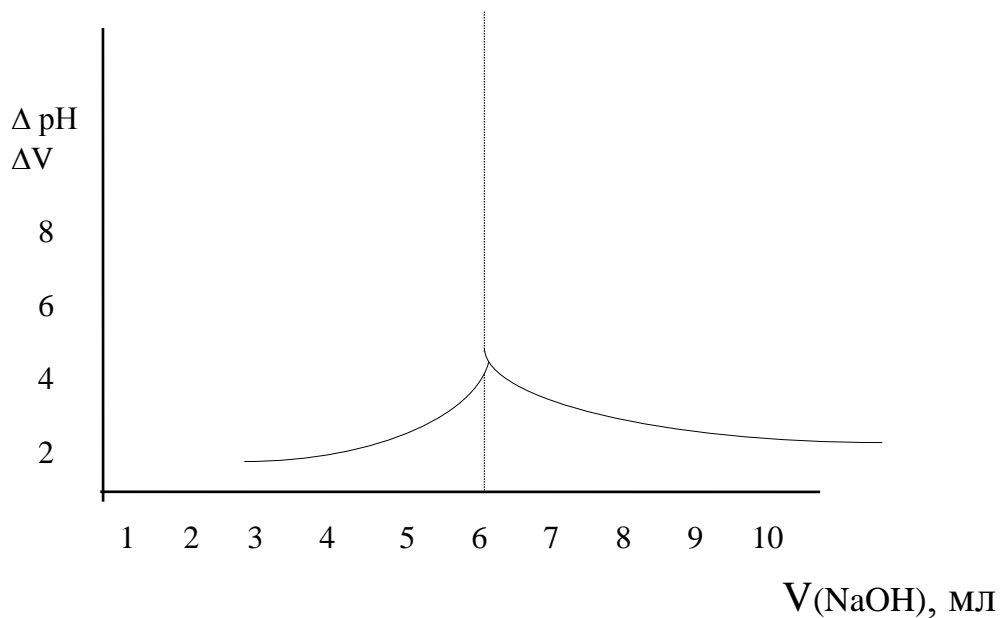
$$\text{pH}'_{/2} = - \lg K_{\text{к}} = \text{p}K_{\text{к}}$$

Визначивши експериментальне $pH^{1/2}$, за таблицею логарифмів обчисліть значення константи дисоціації K_k .

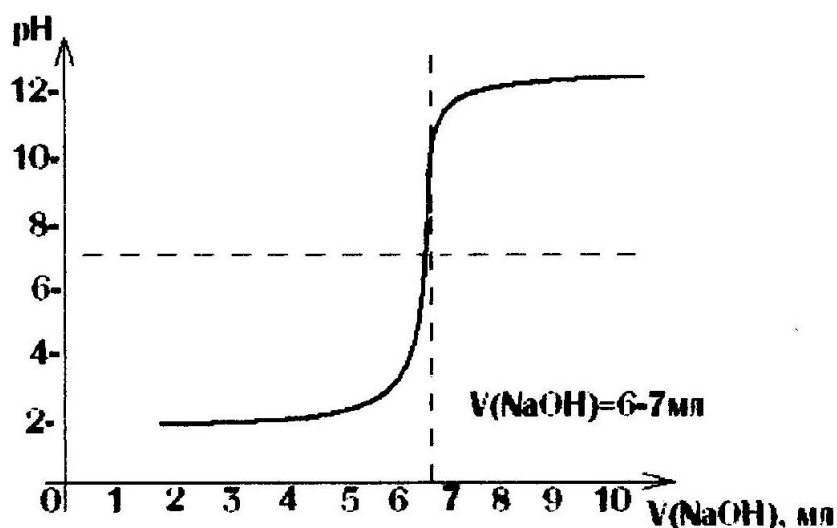
Диференціальна крива потенціометричного титрування **сильної** кислоти лугом



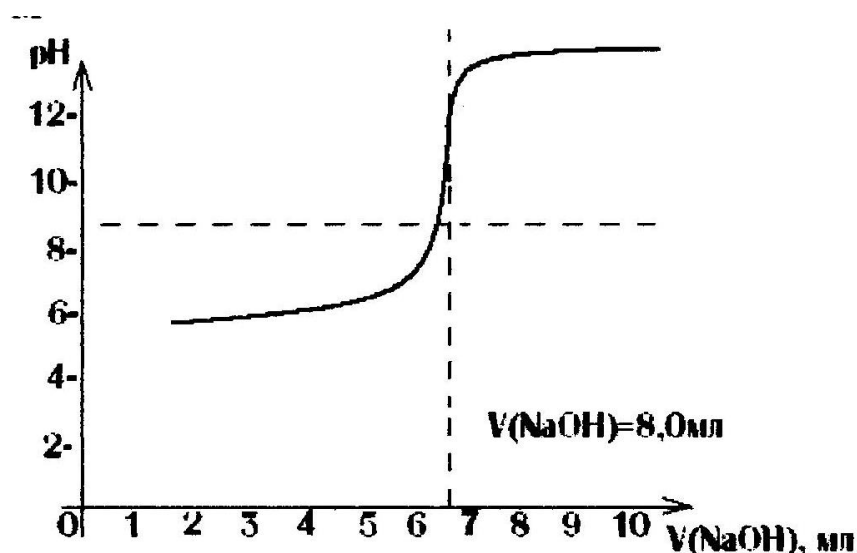
Диференціальна крива потенціометричного титрування **слабкої** кислоти лугом



Інтегральна крива потенціометричного титрування **сильної** кислоти лугом



Інтегральна крива потенціометричного титрування слабкої кислоти лугом



Дослід 2. Визначення рН розчину електрометричним методом.

Визначення рН розчину хінгідронно-каломельним колом.

Складається коло із хінгідронного і каломельного електродів, сполучених насиченим розчином KCl:



Каломельний електрод є порівняльним, а хінгідронний – індикаторним електродом. Визначаємо рН цього розчину замірявши Е на прикладі.

Виведення рівняння для визначення рН.

Електрорушійна сила хінгдронно-каломельного кола дорівнює різниці потенціалів хінгдронного і каломельного електродів.

$$E = \phi_{\text{хг}} - \phi_{\text{кал}}$$

Підставляючи значення $\phi_{\text{хг}}$ із рівняння електродного потенціалу Нернста і величину $\phi_{\text{кал}}$, одержимо:

$$E = \phi_{\text{хг}}^{\circ} + 0,0591 \lg C_{\text{H}^+} - \phi_{\text{кал}}$$

звідси $\lg C_{\text{H}^+} = \frac{\phi_{\text{хг}}^{\circ} - \phi_{\text{кал}} - E}{0,059}$; $pH = \frac{(\phi_{\text{хг}}^{\circ} - \phi_{\text{кал}}) - E}{0,059}$

при 18 °C $\phi_{\text{хг}} = 0,7044 \text{ В}$; $\phi_{\text{кал}} = 0,2503 \text{ В}$,

тоді $\delta I = \frac{(0,7014 - 0,2503) - \overset{\circ}{A}}{0,059}$

$$\delta I = \frac{0,4541 - \overset{\circ}{A}}{0,059}$$

Наприклад.

Якщо заміряне $E = 0,238 \text{ В}$, тоді $\delta I = \frac{(0,4541 - 0,238)}{0,059} = 3,7$

Контрольні питання і завдання

1. Що таке електродний потенціал? Написати рівняння Нернста.
2. Що таке анод і катод у гальванічному елементі?
3. Назвати види гальванічних елементів.
4. Що таке гальванічний елемент?
5. Чому дорівнює електрорушійна сила гальванічного елементу?
6. Що таке концентраційний гальванічний елемент?
7. Як побудовані каломельний та хлорсрібний електроди? Привести схеми.

8. Назвати основні індикаторні електроди. Написати електрохімічні реакції, що відбуваються на них.
9. У чому суть потенціометричного визначення рН розчину?
10. При 298 К потенціал Cu/Cu^{2+} ($a = 0,005$) дорівнює $+0,2712$ В. Визначити стандартний потенціал мідного електроду.
11. Визначити потенціал цинкового електроду, зануреного в розчин солі при концентрації йонів цинку $0,001$ М.
12. Визначити електрорушійну силу гальванічного елемента, що складається з мідного і цинкового напівелементів, причому концентрація солі купрума 1 моль/л, а концентрація цинку $0,5$ моль/л.
13. Визначити електрорушійну силу мідного концентраційного кола, що складається із напівелементів, концентрація йонів купрума в яких дорівнює 1 моль/л та $0,01$ моль/л.
14. Написати рівняння реакцій, що відбуваються у гальванічному елементі $(-)\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu} (+)$.
15. Обчислити електрорушійну силу цинк-срібного гальванічного елемента $(-)\text{Zn} | \text{Zn}(\text{NO}_3)_2(0,1\text{M}) || \text{AgNO}_3(0,001\text{M}) | \text{Ag}(+)$ та написати електронні рівняння процесів, які протікають на електродах.

Лабораторна робота № 5

Тема: *«Буферні розчини, їх склад. Визначення буферної ємності сироватки крові риб».*

Мета: **Ознайомитись із складом та властивостями буферних розчинів. Навчитись вимірювати рН приготовлених**

буферних розчинів на йономері і визначати буферну ємність сироватки крові риб.

Знати:

- а) визначення понять – електроліти, буферні розчини, рН, буферна ємність;*
- б) приклади буферних систем.*

Вміти:

- а) скласти таблиці для зручного і наочного уявлення експериментальних даних;*
- б) відміряти об'єми реагуючих речовин;*
- в) користуватися мірним посудом (мірний циліндр, піпетки, бюретки);*
- г) працювати з йономером та визначати рН досліджуваного розчину;*
- д) проводити статистичну обробку результатів досліджень.*

Техніка безпеки: Проявляти обережність і бути уважним при вимірюванні рН на йономері, під час роботи з хімічним посудом та реактивами.

Теоретичні передумови до виконання роботи

Буферними розчинами або сумішами називаються суміші слабкої кислоти та її солі (або слабкої основи та її солі), які мають властивості протидіяти зміні рН при додаванні кислоти або лугу .

Наприклад, ацетатний буферний розчин складається з ацетатної кислоти та натрій ацетату, гідрокарбонатний буфер - з H_2CO_3 та натрій гідрокарбонату, амонійний буфер - з амоній гідроксиду та амоній хлориду.

На прикладі ацетатного буферу розглянемо механізм буферної дії. Ацетатна кислота дисоціює в розчині за рівнянням:



Константа її електролітичної дисоціації

$$K = \frac{[CH_3COO^-] * [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

звідки

$$[H] = K * \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (1)$$

Натрій ацетат, який знаходиться у розчині, дисоціює повністю, утворюючи велику кількість ацетатних іонів, і сильно пригнічує дисоціацію ацетатної кислоти. Кількість дисоційованих молекул ацетатної кислоти дуже мала, тому концентрацію недисоційованої кислоти можна замінити загальною концентрацією кислоти у розчині: $[CH_3COOH] = [кислота]$, а концентрацію ацетат-іонів - концентрацією солі у розчині: $[CH_3COO^-] = [сіль]$.

Якщо підставимо ці величини у формулу (1), то для буферного розчину одержимо рівняння:

$$[H^+] = K * \frac{[кислота]}{[сіль]}$$

Прологарифмуємо це рівняння і одержимо:

$$\lg[H^+] = \lg K + \lg [кислоти] - \lg [солі],$$

$$\text{змінимо знаки на оборотні: } -\lg[H^+] = -\lg K - \lg [кислоти] + \lg [солі],$$

$$\text{та введемо заміну: } -\lg[H^+] = \text{pH}; -\lg K = \text{pK};$$

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg [кислоти] + \lg [солі]$$

Спроможність буферного розчину протистояти різким змінам рН при додаванні сильної кислоти чи лугу, безумовно, не безкрайня. Додавання сильної кислоти буде мало змінювати рН буферної суміші лише доти, доки в розчині ще є аніони солі. Після того як всі аніони

солі перетворилися в молекули слабкої кислоти, подальше введення сильної кислоти призводить до швидкої зміни рН розчину. При додаванні сильної основи аналогічне різке збільшення відбувається, коли вся слабка кислота перетворилася в сіль. Межі, в яких проявляється буферна дія, назвали *буферною ємністю* розчину.

Буферну ємність визначають кількістю еквівалентів сильної кислоти або сильної основи, які треба додати до 1 л буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю.

Буферну ємність за кислотою E_K і за основою E_{OCH} . Експериментально визначають титруванням і обчислюють за рівняннями:

$$E_K = \frac{V_K \times C_K}{V_B + C_K} \quad \text{і} \quad E_{OCH} = \frac{V_{OCH} \times C_{OCH}}{V_B + C_{OCH}}$$

де C_K і C_{OCH} – концентрації сильної кислоти і основи, які використовувалися при титруванні;

V_K і V_{OCH} – об'єми кислоти і основи, які потрібно додати до проби буферного розчину з об'ємом V_B , щоб змінити його рН на одиницю. Значення V_K і V_{OCH} знаходять з кривих титрування буферного розчину кислотою і основою.

Експериментальна частина

Дослід 1. Приготування буферних розчинів і визначення рН.

Хід роботи

Приготуйте буферні розчини згідно таблиці, наливаючи у склянку з бюретки розчин солі CH_3COONa та кислоти CH_3COOH . Виміряйте рН приготовленого буферного розчину на йономері. Результати занесіть в таблицю. Розрахуйте рН за формулою:

$$pH = pK + \lg \frac{V(\text{соли}) \times C(\text{соли})}{V(\text{кислоти}) \times C(\text{кислоти})}$$

Порівняйте обчислені значення рН із значеннями рН, визначеними на рН-метрі.

Склад і значення рН буферних розчинів

№ п/п	V(CH ₃ COOH), мл (C=0,1M)	V(CH ₃ COONa), мл (C=0,1M)	рН експер.	рН розрах.
1.	19,6	0,4		
2.	18,0	2,0		
3.	10,0	10,0		
4.	3,0	17,0		
5.	0,4	19,6		

Дослід 2. Визначення буферної ємності сироватки крові риб.

Хід роботи

У дві пробірки налийте по 5 мл сироватки крові риб, рН якої 7,4. В одну пробірку додайте дві краплі фенолфталеїну і титруйте розчином NaOH (C_{1/2}=0,1 моль/л) до забарвлення, однакового з забарвленням еталону, рН якого 9,4. В другу пробірку додайте індикатор метиловий оранжевий і титруйте розчином HCl (C_{1/2}=0,1 моль/л) до забарвлення, однакового із забарвленням відповідного еталону, рН якого 3,4.

Визначте буферну ємність сироватки крові риб за відношенням до лугу і кислоти згідно формул:

$$B_K = \frac{C(1/zHCl) \times V(HCl) \times 1000}{(pH_1 - pH_0) \times V_C};$$

$$B_{OCH} = \frac{C(1/zNaOH) \times V(NaOH) \times 1000}{(pH_1 - pH_0) \times V_C}, \text{ де}$$

B – буферна ємність;

$C(1/z \text{ HCl})$ і $C(1/z \text{ NaOH})$ – молярні концентрації еквіваленту кислоти і лугу;

$V(\text{HCl})$ і $V(\text{NaOH})$ – об'єм кислоти і лугу;

V_c – об'єм досліджуваної сироватки крові риб.

Порівняйте буферну ємність сироватки крові риб за кислотою і лугом.

Контрольні питання і завдання

1. Що таке буферні розчини? Назвати речовини, з яких можна приготувати буферні суміші.
2. Чому не змінюється рН буферних розчинів під час добавляння невеликої кількості сильної кислоти або лугу і під час розбавляння водою?
3. Чому буферні розчини протидіють зміні рН розчину?
4. Як обчислити рН буферних розчинів?
5. Які є способи визначення рН розчинів?
6. Пояснити механізм буферної дії.
7. Що таке буферна ємність?
8. Для чого введено поняття «буферної ємності»?
9. Як впливає випаровування та розведення розчинів на буферну ємність?
10. При додаванні до $1,5 \times 10^{-3} \text{ м}^3$ ацетатної буферної суміші $7,8 \times 10^{-5} \text{ м}^3$ 1 М розчину лугу її рН змінюється на одиницю. Визначити буферну ємність суміші.
11. Чи зміниться ступінь дисоціації HCN , якщо її розчин розбавити водою в 100 разів?
12. Визначити рН буферного розчину, що складається з 30 мл 0,1 М розчину натрій ацетату і 20 мл 0,01 М розчину ацетатної кислоти.

13. Яке значення має кислотність середовища в біологічних процесах?
14. Визначити рН буферного розчину, що складається з 50 мл 0,2 М розчину KH_2PO_4 і 30 мл 0,1 М розчину K_2HPO_4 .
15. Яке біологічне значення буферних систем?

Лабораторна робота № 6

Тема: *«Визначення констант швидкості інверсії сахарози, омилення етилацетату та енергії активації реакції розкладу гідроген пероксиду».*

Мета: Визначити константи швидкості інверсії сахарози та омилення етилацетату титрометричним методом. Вивчити залежність швидкості реакції розкладу гідроген пероксиду від каталізатора і температури.

Знати:

- а) поняття – швидкість хімічної реакції, константа швидкості, енергія активації;
- б) вплив каталізатора і температури на швидкість реакції.

Вміти:

- а) виконувати підготовчі і основні операції під час проведення хімічного експерименту;
- б) самостійно проводити хімічний експеримент та оформляти його результати;
- в) визначати константи швидкості та енергію активації;
- г) користуватися навчальною, методичною та довідковою літературою з хімії.

Техніка безпеки: Проявляти обережність і бути уважним під час роботи з хімічним посудом та реактивами.

Теоретичні передумови до виконання роботи

Реакція $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ є бімолекулярна, тому що в ній приймають участь дві речовини і її швидкість визначають за рівнянням:

$$K = \frac{1}{t} \times \frac{x}{a(a-x)} \text{ або } K = \frac{1}{t(a-b)} \ln \times \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Але, якщо процес відбувається у водному розчині, то фактично змінюється концентрація тільки однієї речовини – етилацетату. І швидкість такої мономолекулярної реакції визначається тільки концентрацією етилацетату.

Оскільки у цьому процесі утворюється ацетатна кислота, то швидкість можна визначати титруванням лугом відібраних проб час від часу. Каталізатором в цій реакції є йони гідрогену, тому процес проводять при наявності постійної кількості сильної HCl .

У зв'язку з тим, що кількість сильної кислоти (як каталізатора) є незмінною, то збільшення кількості лугу, що йде на титрування проб реагуючої суміші, буде характеризувати збільшення ацетатної кислоти в системі, і, відповідно, зменшення еквівалентної кількості естеру.

Вважаючи, що для початку реакції ($t = 0$) естер ще не розклався, то луг витрачається тільки на нейтралізацію каталізатора – сильної кислоти.

Для $t \rightarrow \infty$ весь естер омилюється і різниця між об'ємами витраченого лугу на нейтралізацію відібраної проби для дуже великого проміжку часу ($t \rightarrow \infty$) і для початку реакції ($t = 0$) буде пропорційна початковій концентрації естеру.

Різниця в об'ємах лугу, витраченого при $t \rightarrow \infty$ і для кінцевих значень t , буде пропорційна різниці $a-x$, тобто кількості етилацетату, що не прореагував.

Експериментальна частина

Дослід 1. Визначення константи швидкості омилення етилацетату титрометричним методом.

Хід роботи

1. Довести температуру води термостату до 20° .
2. У дві склянки з притертими пробками влити по 50 мл розчину 1 н HCl і, заклавши пробками, помістити їх у воду термостату до шийки. Тримати склянки в термостаті для доведення до необхідної температури.
3. Підготувати дві конічні колби (об'ємом 100 мл) для титрування; для цього в кожену колбу внести по 15 мл дистильованої води і по 2-3 краплі фенолфталеїну. Колби поставити в склянку з льодом для охолодження.
4. Довівши вміст склянок у термостаті до необхідної температури, влити в одну із них 2 мл етилацетату, перемішати, відібрати 2 мл і влити в колбу з охолодженою водою, відтитрувати титрованим розчином Ba(OH)_2 .
5. Паралельно цю саму операцію провести з другою склянкою, що знаходиться у термостаті.
6. Через 30 хвилин знову відібрати 2 мл вмісту першої склянки (не виймаючи її із термостату) і влити в колбочку з охолодженою водою і індикатором, відтитрувати розчином Ba(OH)_2 . Таку ж операцію і за такий же час провести і з другою склянкою.

7. Відбір проб і їх титрування проводять далі через кожні 30 хвилин до тих пір, поки не буде 5-6 спостережень для кожної склянки.
8. Вийнявши склянки із термостату, тримати їх із закритими пробками в лабораторії протягом 7-10 діб і, відібравши проби по 2 мл, знову титрувати $\text{Ba}(\text{OH})_2$, визначаючи дані для $t \rightarrow \infty$, тобто для часу повного омилення естеру.

Всі дані спостережень і визначень записати у таблицю:

№ склянки	№ відбору проби	Час (хвилин) t	Об'єм відібраної проби, мл	Витрачено $\text{Ba}(\text{OH})_2$, мл	Величина, пропорційна початковій кількості естеру (a)	Величина, пропорційна кількості естеру, що прореагував (a-x)	$K = \frac{1}{0,4343t} \times \ln \frac{a}{a-x}$
1	1	0	2,0	13,33	(27,44 – 13,33) н		
	2	59	2,0	16,85			
	3	119	2,0	19,48			
	4	339	2,0	25,46			
	5	∞	2,0	27,44			

Наприклад. На основі даних таблиці, проводимо визначення, якщо молярна концентрація еквіваленту $\text{Ba}(\text{OH})_2$ дорівнювала н моль/л, то для першого титрування 13,33 н моль/л лугу нейтралізував таку ж кількість кислоти HCl .

Для $t \rightarrow \infty$ витрачено 27,44 н моль/л лугу. Із них (27,44 – 13,33) н моль/л витрачено на одержану у процесі омилення ацетатну кислоту. Ця величина пропорційна α , тобто початковому вмісту етилацетату у розчині.

Величина пропорційності x дорівнює для $t = 59$ хвилин:

$$x_{59} = (16,85 - 13,33) \text{ н.}$$

Для 119 хвилин: $x_{119} = (19,48 - 13,33) \text{ н.}$; для 119 хвилин:

$$(a - x)_{119} = (27,44 - 19,48) \text{ н.}; \text{ і т.д.}$$

Визначимо значення константи швидкості цієї реакції

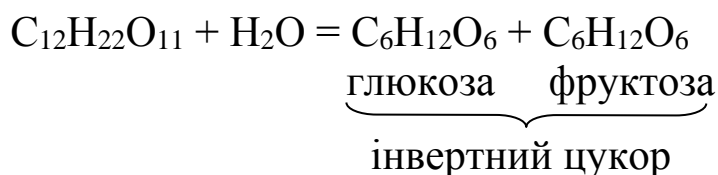
$$K_1 = \frac{1}{0,43429 \times 59} \lg \frac{(27,44 - 13,33) \text{ н.}}{(27,44 - 16,85) \text{ н.}} = \frac{1}{0,43429 \times 59} \lg \frac{14,11}{10,59} =$$

$$= 0,0390(\lg 14,11 - \lg 10,59) = 0,0390(1,14953 - 1,02490) = 0,0390 \times 0,12463 = 0,00486$$

Таким чином, визначають K_2 , K_3 і т.д., а тоді беруть середнє значення із них.

Теоретичні передумови до виконання досліду

Процес інверсії сахарози заключається у тому, що її молекули взаємодіють з молекулами води з утворенням глюкози і фруктози:



Каталізується цей процес йонами гідрогену, тому найкраще відбувається при наявності кислот. Оскільки у процесі інверсії приймають участь дві речовини – сахароза і вода, то такий процес є бімолекулярним. Але, якщо він відбувається у розведеному водному розчині, то практично змінюється тільки концентрація однієї речовини – сахарози і процес інверсії можна розглядати як мономолекулярний. Тому можна використати рівняння:

$$K = \frac{1}{0,43429} \lg \frac{C_0}{C} \quad \text{або} \quad K = \frac{1}{0,43429} \lg \frac{\alpha}{\alpha - x}$$

Для початку реакції ($t = 0$) концентрація глюкози і фруктози дорівнює 0. Для $t \rightarrow \infty$ концентрація сахарози дорівнює 0.

Для проміжних значень часу в розчині буде суміш сахарози, глюкози і фруктози, причому, чим більше t , тим менше залишиться сахарози і тим більше утвориться глюкози і фруктози. Оскільки всі три сахари оптично активні (тобто повертають площину поляризації), то за зміною кута площини поляризації можна визначати швидкість даної реакції. Для часу $t = 0$ хвилин, кут поляризації залежить тільки від сахарози, а для часу t хвилин кут поляризації α залежить від сумарної оптичної дії сахарози, що залишалася, та глюкози і фруктози, що утворилися; концентрації глюкози і фруктози весь час залишаються однаковими між собою.

Як відомо, глюкоза повертає площину поляризації вправо, а фруктоза – вліво, причому кут повертання площини поляризації у фруктози більший, ніж у глюкози. Про це свідчить питоме обертання, тобто обертання 1 г речовини в 1 мл розчину при товщині шару 1 дм.

Назва цукру	Питоме обертання
Сахароза	+ 66,55°
Глюкоза	+ 52,5°
Фруктоза	- 91,9°

Інвертний цукор, тобто суміш глюкози і фруктози при однакових концентраціях має кут площини поляризації, що дорівнює різниці α глюкози – α фруктози.

Кут обертання площини поляризації пропорційний концентрації. Тому для часу t хвилин кут обертання площини поляризації α є різниця між кутом повертання площини поляризації сахарози і інвертного цукру. Це можна записати так: кут обертання сахарози для часу t буде

дорівнювати $\alpha_0 \frac{\alpha - x}{\alpha}$. Кут обертання інвертного цукру для того ж часу буде

дорівнювати $\alpha_\infty \frac{x}{\alpha}$.

Кінцеве рівняння для обчислення константи швидкості інверсії має вигляд:

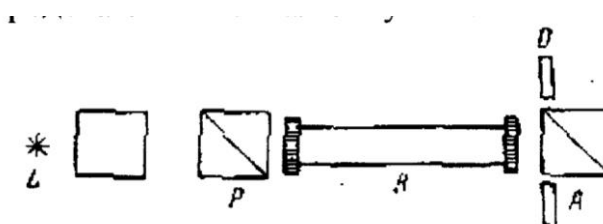
$$K = \frac{1}{0,43429t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$$

де: α_0 – кут обертання площини поляризації для часу t , що дорівнює 0 хвилин;

α_∞ – кут обертання площини поляризації для часу t , коли процес закінчився.

Кут обертання площини поляризації визначають поляриметром.

Схема будови поляриметра



де L – джерело світла; p – поляризатор; A – аналізатор;

R – скляна трубка з досліджуваним розчином цукру;

O – диск з поділками на градуси для визначення кута поляризації.

Дослід 2. Визначення константи швидкості інверсії сахарози.

Хід роботи

1. У мірній колбі ємністю 100 мл приготувати 40 мл 20%-го розчину сахарози і помістити колбу з розчином у термостат, довівши його температуру до 25 °.
2. Налити в другу колбу 40 мл розчину HCl молярної концентрації еквіваленту 1 моль/л і помістити в той же термостат.

3. Нагріти трубку поляриметра струменем води з такою ж температурою, як і температура розчинів у термостаті.
4. Через 20-30 хвилин, коли розчини сахарози і кислоти будуть мати необхідну температуру, влити розчин HCl у колбу з розчином сахарози, швидко перемішати і налити у нагріту трубку поляриметра, визначити кут обертання площини поляризації α_0 для t , що дорівнює 0 хвилин. При наливанні розчину у трубку, необхідно слідкувати, щоб там не залишились бульбашки повітря. Якщо розчин сахарози каламутний, то його фільтрують до змішування з кислотою.
5. Продовжувати визначати кут обертання площини поляризації через 20, 40, 60, 80, 100 і 120 хвилин, знаходячи середнє значення із двох підрахунків для кожного відрізка часу.
6. Вийнявши трубку R із поляриметра, вилити розчин назад у колбу і витримати розчин декілька днів у лабораторії (для досягнення повної інверсії сахарози), знову налити у трубку R, довести у поляриметрі до попередньої температури і визначити α_∞ . Всі дані спостережень та обчислення записати у таблицю.

Наприклад. Згідно результатів проведених досліджень

Вимірювання	Час реакції (хвилин)	Кут обертання площини поляризації			
		1	2	3	середнє
1	0	11,77	11,79	11,78	$11,78 = \alpha_0$
2	20	9,71	9,72	9,73	9,72
3	50	7,00	7,02	7,01	7,01
4	86	4,64	4,66	4,65	4,65
5	110	3,49	3,49	3,49	3,49
6	∞	- 4,51	- 4,50	- 4,52	$- 4,51 = \alpha_\infty$

Визначимо константу швидкості інверсії сахарози:

$$K_{20} = \frac{1}{20 \times 0,4343} \lg \frac{11,78 + 4,51}{9,72 + 4,51} = \frac{1}{8,591} (\lg 16,29 - \lg 14,23) = \\ = \frac{1}{8,591} (1,21192 - 1,15320) = \frac{1}{8,591} \times 0,05872 = 0,0068$$

$$K_{50} = \frac{1}{50 \times 0,4343} \lg \frac{11,78 + 4,51}{7,01 + 4,51} = \frac{1}{21,71} \times 0,15047 = 0,0069$$

$$K_{86} = \frac{1}{86 \times 0,4343} \lg \frac{11,78 + 4,51}{4,65 + 4,51} = \frac{1}{37,4} \times 0,25002 = 0,0068$$

$$K_{110} = \frac{1}{110 \times 0,4343} \lg \frac{11,78 + 4,51}{3,49 + 4,51} = \frac{1}{47,79} \times 0,30589 = 0,0065$$

Визначимо середнє значення константи:

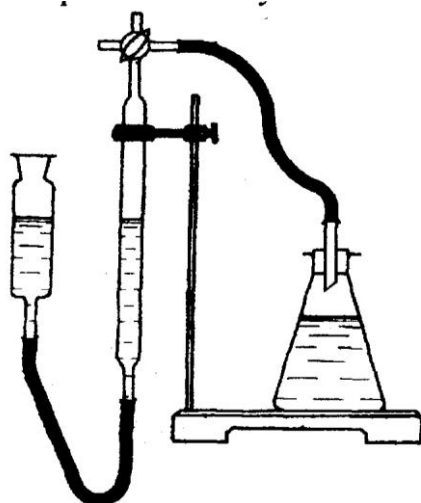
$$K_{\text{середнє}} = \frac{\sum k}{n} = \frac{0,0068 + 0,0069 + 0,0068 + 0,0065}{4} = 0,00675$$

Дослід 3. Визначення енергії активації реакції розкладу пероксид гідрогену.

Пероксид гідрогену в водних розчинах розкладається за рівнянням: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$.

При звичайних умовах реакція протікає повільно: у присутності каталізатора і підвищенні температури швидкість її значно збільшується.

Вивчення швидкості реакції проводиться шляхом виміру об'єму виділеного оксигену через певні проміжки часу.



Прилад для визначення швидкості розкладу пероксид гідрогену.

Реакційну колбу з розчином каталізатора (90 мл 1%-ного розчину $K_2Cr_2O_7$) поміщають в термостат з відповідною температурою і витримують 20-30 хвилин для того, щоб розчин прийняв температуру термостата.

У колбу вливають 3 мл 10%-ного розчину пероксид гідрогену, рідину старанно перемішують скляною паличкою і закривають пробкою, сполученою з газовою бюреткою (перед дослідом прилад перевіряють на герметичність).

Верхній кран протягом 1-2 хвилин тримають відкритим для витіснення повітря киснем, що виділився. Потім встановлюють рідину в бюретці і порівнювальній склянці на одному рівні, закривають кран, вмикають секундомір і заміряють об'єм оксисену, що виділився через 2-3 хвилини. З підвищенням температури дослідів заміри проводять через кожну хвилину.

У такому ж порядку проводять дослід при більш високій температурі.

Як тільки при даній температурі виділення оксисену практично припиниться, реакційну колбу поміщають в стакан з киплячою водою і

витримують до повного розкладу пероксид гідрогену. При цьому зрівнювальну склянку тримають якнайвище.

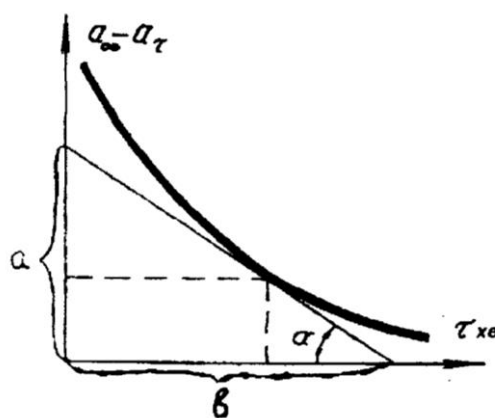
Після повного розкладу пероксид гідрогену реакційну колбу охолоджують в термостаті до температури досліду і заміряють загальну кількість оксигену, що виділився (α_∞).

За результатами досліду заповнюють таблицю.

Температура T °К	Час від початку реакції, τ , хв..	Рівень рідини в бюретці, мл	Об'єм газу, що виділився за α_t , мл	$a_\infty - a_t$	$\lg \frac{\alpha_\infty}{\alpha_\infty - \alpha_t}$	$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_\infty}{\alpha_\infty - \alpha_t}$

На основі табличних даних будують графік залежності об'єму оксигену ($a_\infty - a_t$) від часу.

Для цього на осі ординат відкладають значення різниці ($a_\infty - a_t$) в мл, а на осі абсцис – час t в хвиликах.



Графік залежності об'єму оксигену, що виділився ($a_\infty - a_t$), від часу

Порівнявши дотичну до будь-якої точки кривої, знаходять швидкість реакції:

$$tg_{\alpha} = \frac{a}{b} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Одержавши значення констант швидкостей реакції для двох температур, розраховують енергію активації реакції за формулою:

$$E = \frac{2,303R \lg \frac{K_2}{K_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Контрольні питання і завдання

1. Які фактори впливають на швидкість реакції?
2. Як впливає температура на швидкість реакції?
3. Чому при підвищенні температури швидкість реакції зростає?
4. У чому суть теорії Арреніуса, що описує вплив температури на швидкість реакцій?
5. Що таке енергія активації? Як і для чого її визначають?
6. Чи залежить константа швидкості розкладу пероксид гідрогену від концентрації каталізатора?
7. Чи впливає на величину константи швидкості реакції заміна одного каталізатора іншим?
8. Яка залежність константи швидкості реакції від енергії активації?
9. Константа швидкості реакції при 30° дорівнює 2,4; а при 40° дорівнює 4,8. При якій температурі константа швидкості цієї реакції буде дорівнювати 0,6?

10. Визначити енергію активації реакції гідролізу сахарози при наявності йонів H^+ , якщо константа швидкості цієї реакції при 41° у 22 рази більша константи швидкості при 21° .
11. Якою повинна бути енергія активації, щоб швидкість реакції збільшилась у 3 рази при збільшенні температури від 45° до 55° ?
12. Константа швидкості інверсії цукру при наявності йонів H^+ становить $5,3 \times 10^{-5}$. Через скільки хвилин прореагує 15% цукру?
13. Якщо енергія активації реакції без каталізатора при $300^\circ K$ і реакції з каталізатором відрізняються на $9,6$ кДж/моль, то у скільки раз більша швидкість каталітичної реакції?
14. При $823 K$ і тиску $101325 Pa$ ступінь дисоціації фосгену на оксид (II) карбон і хлор становить 80%. Визначити K_p і K_c .
15. При температурі $298 K$ рівноважні концентрації речовин, що беруть участь у реакції $A + 2B \leftrightarrow C$, становлять $[A] = 0,6$; $[B] = 1,2$; $[C] = 2,16$ моль/л. Визначити K_c і K_p .

Лабораторна робота № 7

Тема: *«Поверхневі явища та адсорбційна рівновага».*

Мета: Ознайомитись з поняттями адсорбція, абсорбція, сорбція. Вивчити молекулярну адсорбцію на межі «тверде тіло - розчин». Побудувати ізотерми адсорбції, визначити константи за рівнянням Фрейндліха.

Знати:

а) визначення понять – адсорбція, абсорбція, сорбція, поверхнева енергія, поверхневий натяг, молекулярна адсорбція, йонна адсорбція;

б) рівняння Фрейндліха, рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра для пояснення природи процесу адсорбції.

Вміти:

- а) ефективно підбирати і використовувати адсорбенти для здійснення спрямованого виробництва;
- б) будувати ізотерми адсорбції;
- в) визначати константи рівняння Фрейндліха;
- г) користуватися мірним посудом (мірний циліндр, піпетка, бюретка);
- д) відміряти об'єм реагуючих речовин;
- ж) працювати з центрифугою, струшувачем;
- з) проводити титрування;
- к) виконувати статистичну і графічну обробку результатів досліджень.

Техніка безпеки: Проявляти обережність і бути уважним під час роботи із струшувачем, центрифугою, а також з хімічним посудом і реактивами.

Теоретичні передумови до виконання роботи

Сорбцією (від латинського **sorbeo** - поглинати, втягувати) називають будь-який процес поглинання однієї речовини (сорбтива) іншою (сорбентом), незалежно від механізму поглинання. У залежності від механізму сорбції розрізняють адсорбцію, абсорбцію, хемосорбцію.

Адсорбцією називається зміна концентрації речовини на межі розподілу фаз. Адсорбція відбувається на будь-яких міжфазових поверхнях.

У ряді випадків поглинання однієї речовини іншою відбувається не тільки в поверхневому шарі, а й по всьому об'єму сорбенту. Таке поглинання називають абсорбцією. Прикладом процесу абсорбції є розчинення газів у рідинах.

Поглинання однієї речовини іншою, яке супроводжується хімічними реакціями, називають хемосорбцією. Наприклад, поглинання вологи та кисню металами з утворенням оксидів та гідроксидів.

У ґрунтах, які є багатофазними гетерогенними системами, адсорбція зумовлює багато процесів, наприклад, поглинання ґрунтом розчинених речовин природних вод. Явище адсорбції зумовлене наявністю некомпенсованого силового поля у молекул, атомів та йонів, які знаходяться в поверхневому шарі адсорбенту. Ця ненасиченість сил притягання поверхневих молекул утворює надмірну вільну енергію поверхні, яка називається поверхневою енергією.

Поверхнева енергія, яка відноситься до 1 м² поверхні тіла, називається поверхневим натягом і визначається:

$$\sigma = F/S$$

де σ - поверхневий натяг, Дж/м²,

F - поверхнева енергія,

S - площа поверхні.

У процесі адсорбції виникає зменшення вільної енергії поверхні внаслідок притягання до останньої частинок адсорбованої речовини. Адсорбція залежить від природи адсорбенту та адсорбованої речовини, від температури, тиску газу та концентрації розчиненої речовини. З кінетичної точки зору адсорбція – це оборотний процес, тобто одночасно з адсорбцією виникає процес десорбції. Установлюється стан адсорбційної рівноваги, який характеризується рівністю швидкостей процесів адсорбції та десорбції.

Адсорбція на межі тверде тіло - розчин

Величина адсорбції на твердих поверхнях вимірюється за різницею між початковою концентрацією речовини у розчині та концентрацією її при установленні рівноваги. При адсорбції з розчинів речовини можуть адсорбуватись у вигляді молекул або йонів. Якщо речовина адсорбується у вигляді молекул, то така адсорбція називається молекулярною. Якщо речовина адсорбується у вигляді йонів, то така адсорбція називається йонною.

Процес молекулярної адсорбції на твердій поверхні характеризується рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра, виведеним на основі молекулярно-кінетичної теорії, що виражає залежність величини адсорбції від концентрації при сталій температурі:

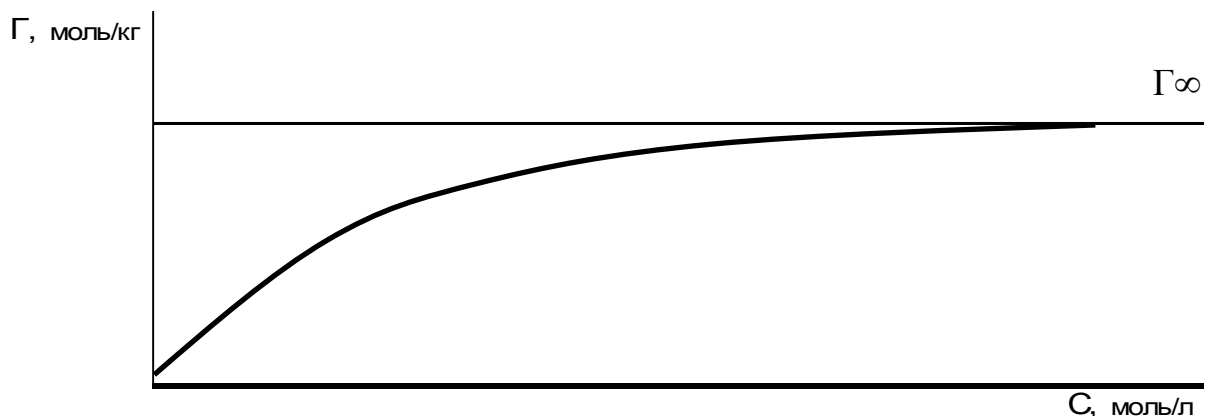
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} * \frac{C}{K + C}$$

де: Γ - величина адсорбції у молях на одиницю маси адсорбенту,

Γ_{∞} - величина адсорбції при утворенні насиченого шару,

C - рівноважна концентрація,

K - стала величина



Ізотерма адсорбції

Із графіка видно, що величина адсорбції зростає із збільшенням концентрації до деякої величини Γ_{∞} , що відповідає утворенню насиченого шару.

На практиці, для характеристики адсорбції з розчинів застосовується емпіричне рівняння Фрейндліха, яке дає хороші результати при помірних концентраціях:

$$X = K \times C^{1/n}$$

де: X- кількість молей речовини, адсорбованої одиницею маси адсорбенту;

C - рівноважна концентрація адсорбтиву; K та $1/n$ - емпіричні сталі.

При вивченні адсорбції на ґрунтах адсорбовану кількість речовини визначають числом мілімолей або міліеквівалентів, які приходяться на 100 г ґрунту.

Хроматографічна адсорбція

Метод хроматографічного адсорбційного аналізу запропонований російським вченим М.С. Цветом у 1903 році. Цей метод заснований на спроможності розчинених речовин по-різному адсорбуватися на різних адсорбентах. Суть хроматографічного аналізу полягає в тому, що розчин суміші речовин фільтрується через колонку, яка наповнена гранульованим адсорбентом. Компоненти суміші після поділу розташовуються окремими шарами.

Цей метод застосовується для очищення та розділення сумішей речовин, виділення їх у чистому вигляді.

Експериментальна частина

У чотири колбочки налийте по 50 мл розчину ацетатної кислоти молярної концентрації еквіваленту 0,025; 0,05; 0,1; 0,2 моль/л та

додайте по 5 г ґрунту. Колбочки з розчинами кислоти та ґрунтом струшуйте на струшувачі протягом 20 хвилин для установлення адсорбційної рівноваги.

У цей час визначте точну концентрацію вихідних розчинів ацетатної кислоти шляхом титрування. Для цього відберіть піпеткою із склянок з вихідними розчинами по 20 мл кислоти відповідної концентрації та титруйте розчином їдконого натру молярної концентрації еквіваленту 0,1 моль/л. Як індикатор використовуйте фенолфталеїн. Титрування повторіть два-три рази. Для розрахунку концентрації кислоти візьміть середнє значення об'єму лугу.

Після установлення адсорбційної рівноваги розчин відцентрифугуйте протягом 1-2 хвилин, відберіть по 20 мл центрифугату в 2-х повторностях, та визначте рівноважну концентрацію ацетатної кислоти. Титрування проведіть так само, як і у випадку вихідних речовин.

Результати запишіть в таблицю:

Скисл. , моль/л	Об'єм розчину NaOH, який пішов на титрування CH ₃ COOH								V ₁ -V ₂
	Вихідного розчину				Рівноважного розчину				
	V ₁	V ₂	V ₃	Середнє V ₁	V ₁	V ₂	V ₃	Середнє V ₂	
0,025									
0,05									
0,1									
0,2									

Адсорбована кількість ацетатної кислоти виражається числом міліеквівалентів кислоти, які приходяться на 100 г ґрунту, та визначається за рівнянням:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times B \times C(1/2 \text{ NaOH}) \times 100}{b \times m}$$

де X - кількість молей ацетатної кислоти, адсорбованої 100 г ґрунту,
 $(V_1 - V_2)$ – об'єм (мл) 0,1 Н лугу, еквівалентний кількості ацетатної
 кислоти, адсорбованої з 20 мл розчину;

B – об'єм розчину кислоти, взятий для титрування, 10 мл;

b – об'єм розчину кислоти, взятий для адсорбції, 50 мл;

m - маса ґрунту, 5 г;

$C(1/2 \text{ NaOH})$ - молярна концентрація еквіваленту лугу;

100 - маса (г) ґрунту, на яку проводиться перерахунок
 адсорбованої кислоти.

Підставляючи числові дані досліду, одержуємо рівняння для
 розрахунку адсорбованої кількості кислоти: $X = 0,4 \times (V_1 - V_2)$

Рівноважна концентрація оцтової кислоти виражається числом
 мілі-еквівалентів на літр розчину та визначається за рівнянням:

$$C_{\text{рівн.}} = \frac{1000 \times V_2 \times C(1/2 \text{ NaOH})}{b}$$

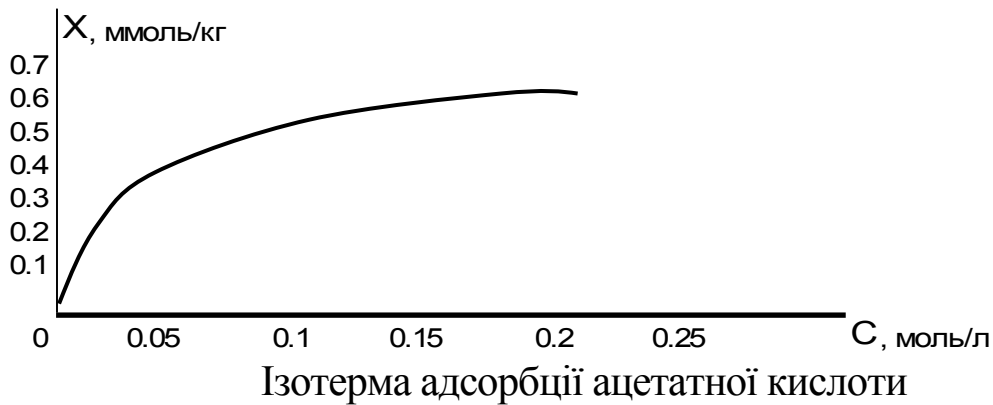
або при $b = 10$ мл та $C(1/2 \text{ NaOH}) = 0,1$ моль/л $C_{\text{рівн.}} = 10 \times V_2$

Результати дослідів запишіть у таблицю:

$C_{\text{кисл.вих.}}$, МОЛЬ/Л	$C_{\text{рівн.}}$	X	$1g C_{\text{рівн.}}$	$1g X$
0,025				
0,05				
0,1				
0,2				

За результатами експерименту побудуйте на міліметровому папері
 ізотерму адсорбції, для чого відкладіть по осі абсцис значення

рівноважних концентрацій C , а по осі ординат - відповідні їм значення адсорбованої кількості ацетатної кислоти X

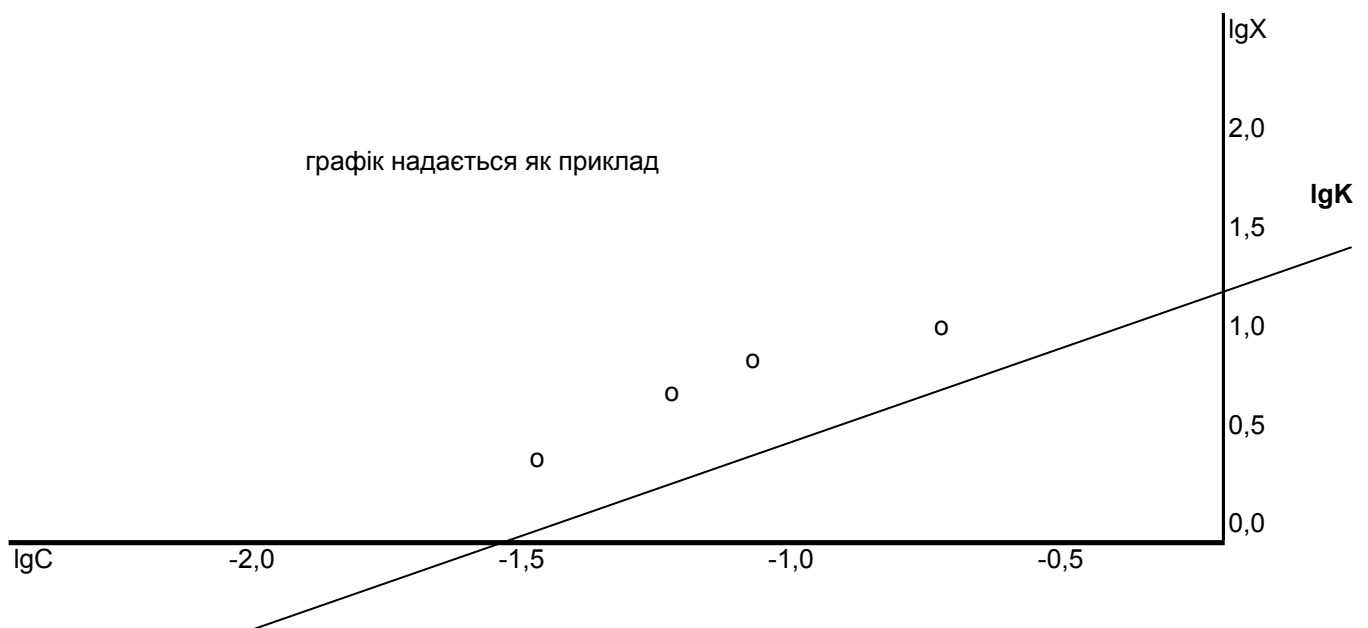


Одержана крива описується рівнянням Фрейндліха:

$$X = K \times C^{1/n} \quad (1)$$

Константи K та $1/n$ визначаються графічно. Для цього рівняння (1) прологарифмуйте : $\lg X = \lg K + 1/n \lg C$.

Прологарифмоване рівняння - рівняння прямої лінії. По осі абсцис відкладають значення $\lg C$, а по осі ординат значення $\lg X$, та по одержаним точкам проводять пряму.



Ізотерма адсорбції в прямолінійній формі

Відрізок, який відсікає пряма на осі ординат при $\lg C = 0$, дорівнює $\lg K$, а $1/n$ - це тангенс кута нахилу прямої відносно горизонтальної осі;

$$1/n = (\lg X - \lg K) : \lg C$$

Визначивши чисельні значення констант K та $1/n$, можна обчислити за рівнянням (1) кількість адсорбованої речовини.

Наприклад: на малюнку зверху $\lg K = 1,7$. $K = 10^{1,7} = 50,1$

$1/n$: Відрізки, які відсікає графік на осях ординат і абсцис дорівнюють, відповідно, 1,7 і 1,9. $1/n = 1,7/1,9 = 0,89$.

Тобто ми визначили, що у нашому випадку адсорбція описується рівнянням Фрейндліха $X = 50,1 * C^{0,89}$

Контрольні питання і завдання

1. Що називається адсорбцією? Які види адсорбції ви знаєте?
2. Що таке поверхневий натяг і як він визначається?
3. Які фактори впливають на вільну енергію поверхні?
4. Описати адсорбцію на межі розподілу тверде тіло - газ. Привести рівняння Ленгмюра.
5. Що таке поверхнево-активні речовини? Який механізм їх дії?
6. Якими рівняннями можна описати адсорбцію на межі тверде тіло - газ в ізотермічних умовах?
7. Описати адсорбцію на поверхні рідини. Яким рівнянням описується така адсорбція?
8. Що таке обмінна адсорбція? Яким рівнянням вона описується?
9. Що таке змочування? Які поверхні називаються гідрофільними, гідрофобними?
10. У чому суть хроматографічного методу аналізу?

11. У чому полягає суть дії катіонів та аніонів? Проаналізуйте рівняння Нікольського.

12. Що таке капілярна конденсація?

13. Пояснити фізичний зміст констант рівняння Фрейндліха.

14.-15. Визначити кількість ацетатної кислоти, адсорбованої 100 г ґрунту. Якщо рівноважна концентрація ацетатної кислоти у розчині дорівнює 12,5 моль/л, а константи K і $1/n$ відповідно:

14. 5,01 і 0,30.

15. 4,2 і 0,25.

Лабораторна робота № 8

Тема: *«Вивчення адсорбції поверхнево-активної речовини на межі поділу «рідина - повітря» за методом Ребіндера».*

Мета: Розкрити особливості процесу адсорбції на межі поділу «рідина - повітря». Ознайомитися з роботою приладу Ребіндера для визначення поверхневого натягу рідин. Визначити величину адсорбції поверхнево-активної речовини на межі поділу «рідина – повітря».

Знати:

- а) визначення понять – адсорбція, абсорбція, сорбція, поверхневий натяг, поверхнево-активні речовини;
- б) рівняння Гіббса;
- в) процес адсорбції на межі поділу «рідина - повітря»;
- г) роботу приладу Ребіндера для визначення поверхневого натягу речовини.

Вміти:

- а) визначати величину адсорбції речовини;
- б) відобразити графічно ізотерму адсорбції Гіббса;

- в) виконувати підготовчі і основні операції під час проведення хімічного експерименту;
- г) самостійно проводити хімічний експеримент та оформляти його результати;
- д) користуватися навчальною, методичною та довідковою літературою з хімії.

Техніка безпеки: Проявляти обережність і бути уважними під час роботи із приладом Ребіндера, а також з хімічним посудом і реактивами.

Теоретичні передумови до виконання роботи

Сорбція – процес поглинання однієї речовини (сорбтива) іншою (сорбентом), незалежно від механізму поглинання.

Адсорбція – зміна концентрації речовини на межі розподілу фаз.

Абсорбція – поглинання однієї речовини іншою по всьому об'єму сорбенту.

Явище адсорбції зумовлене наявністю некомпенсованого силового поля у молекул, атомів та йонів, які знаходяться в поверхневому шарі адсорбенту. Ця не насиченість сил притягання поверхневих молекул утворює надмірну вільну енергію поверхні, яка називається **поверхневою енергією**.

Поверхнева енергія, яка відноситься до 1 см² поверхні тіла, називається **поверхневим натягом** і визначається за формулою:

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

де σ – поверхневий натяг, Дж/м²;

F – поверхнева енергія;

S – площа поверхні.

У процесі адсорбції виникає зменшення вільної енергії поверхні внаслідок притягання до останньої частинок адсорбованої речовини. Адсорбція залежить від природи адсорбенту та адсорбованої речовини, від температури, тиску газу та концентрації розчиненої речовини. З кінетичної точки зору, адсорбція – це оборотний процес, тобто одночасно з адсорбцією виникає процес десорбції. Установлюється стан адсорбційної рівноваги, який характеризується однаковими швидкостями процесів адсорбції та десорбції.

Адсорбція може відбуватися на межі поділу рідина – газ, тверде тіло – газ і тверде тіло – розчин.

Адсорбція на межі рідина – газ

При вивченні адсорбції речовин на поверхнях рідин використовується метод вимірювання поверхневого натягу рідини. Величина поверхневого натягу чистих речовин при сталій температурі стала. При розчиненні у рідині різних речовин виникає зміна поверхневого натягу її, причому одні речовини знижують натяг, інші – підвищують.

Речовини, які знижують поверхневий натяг, називаються **поверхнево-активними** (органічні кислоти та їх солі, спирти, аміни, білки). Речовини, які залишають поверхневий натяг незмінним, називаються **поверхнево-неактивними** (деякі солі). Поверхневий натяг зв'язаний з адсорбцією речовини на поверхні рідини. Залежність між поверхневою концентрацією адсорбованої речовини та поверхневим натягом характеризується рівнянням Гіббса:

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

де Γ – кількість моль адсорбованої речовини, що приходить на 1 м^2 поверхні;

R – газова стала ($8,313 \times 10^3 \text{ Дж/град} \times \text{кмоль}$);

T – абсолютна температура;

C – рівноважна концентрація (кмоль/м^3);

σ – поверхневий натяг.

Похідна $\frac{d\sigma}{dC}$ показує зміну поверхневого натягу зі зміною концентрації.

Для поверхнево-активних речовин, у яких збільшення концентрації знижує поверхневий натяг, $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ і величина адсорбції Γ буде позитивною. Речовина накопичується в поверхневому шарі.

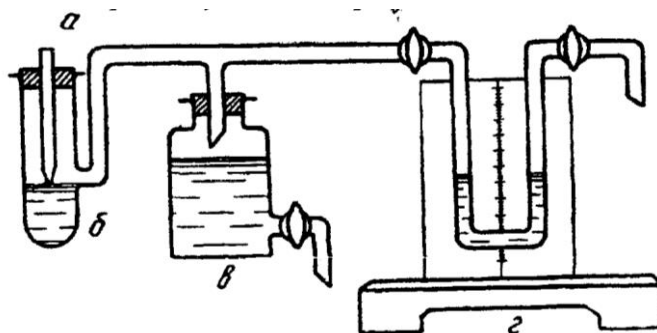
Для поверхнево-неактивних речовин, у яких збільшення концентрації підвищує поверхневий натяг, $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ і величина адсорбції буде негативна.

Концентрація речовини в поверхневому шарі буде менше, ніж в об'ємі розчину.

Для визначення величини адсорбції застосовується рівняння Гіббса.

Експериментальна частина

Визначення залежності поверхневого натягу від концентрації проводиться за допомогою приладу Ребіндера.



Прилад для визначення поверхневого натягу (прилад Ребіндера):

a – капіляр; b – пробірка з досліджуваною рідиною; v – аспіратор, що створює розрядження в пробірці b ; z – манометр.

Перед виміром у посудину b наливають досліджуваний розчин таким чином, щоб капіляр був на 3-5 мм занурений у рідину. Пробурку з досліджуваною рідиною закріплюють у штативі.

Необхідно простежити, щоб усі пробки в приладі були щільно закриті. Переконавшись в герметичності приладу, приступають до проведення досліду. Спочатку відкривають затиск аспілятора v . Вода впливає з аспілятора, створює розрядження в посудині b , у силу чого через капіляр відбувається проскакування бульбашок повітря. Досягнувши того, щоб бульбашки повітря проскакували по одному і рівномірно, роблять відлік висот по манометру z . Спочатку визначають константу приладу. Визначення константи роблять по воді, поверхневий натяг якої при 20 °С дорівнює $72,75 \times 10^{-3}$ н/м.

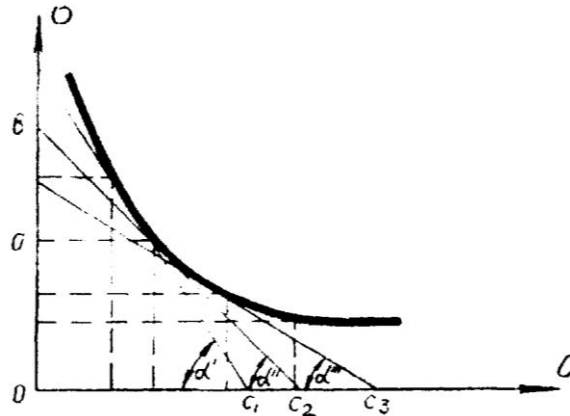
$$K = \frac{\sigma_{H_2O}}{h_{H_2O}} = \frac{72,75 \times 10^{-3}}{h_{H_2O}} \text{ н / м}^2$$

Потім визначають поверхневий натяг досліджуваних розчинів. Для цього готують розчини (зазначеної викладачем речовини) різної концентрації; наприклад, для бутильованого спирту можна приготувати розчини 5%; 2,5%; 1,25%; 0,625% (відсотки об'ємні) у кількості 10 мл кожний.

Для приготовлених розчинів визначають різницю висот по манометру і розраховують поверхневий натяг за формулою: $\sigma = K \times h$.

На підставі результатів досліду будують графік залежності σ від C . Значення концентрації C необхідно виразити в кмоль/м³.

Проводячи дотичну до точки на кривій, що відповідає даній концентрації, визначають величину $\frac{d\sigma}{dC}$ по відношенню величини відрізка на осі ординат, що відтинається дотичною і прямою, паралельною осі абсцис до відрізка від початку координат по осі абсцис до величини C .



Графік залежності величини
поверхневого натягу від концентрації розчину

Наприклад, для концентрації C_2 :

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{ab}{OC_2}$$

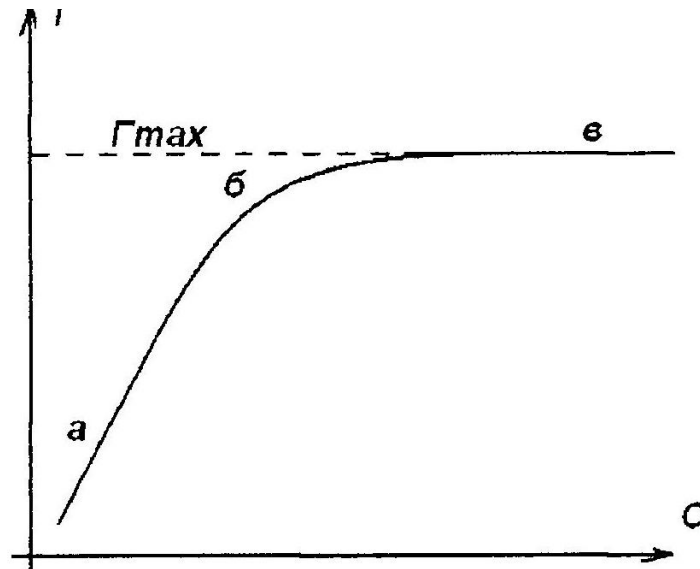
Розраховують величину адсорбції Γ за формулою Гіббса для кожної концентрації:

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

Знайдені результати вносять у таблицю.

Концентрація C , кмоль/м ³	Величина поверхневого натягу, σ н/м	Величина $-\frac{d\sigma}{dC}$	Величина $\Gamma = \frac{C}{RT} \times \frac{d\sigma}{dC}$ кмоль/м ²

За отриманими даними побудувати ізотерму адсорбції Гіббса.



Ізотерма адсорбції Гіббса (межа розподілу рідина - газ):

а, б, в – ділянки різних величин адсорбції

Контрольні питання і завдання

1. Що таке сорбція? адсорбція? абсорбція?
2. Що таке поверхневий натяг і як він визначається?
3. Які фактори впливають на вільну енергію поверхні?
4. Що таке поверхнево-активні речовини? Привести приклади.
5. Який механізм дії поверхнево-активних речовин?
6. Як відбувається адсорбція на межі поділу «рідина - повітря»?
7. Яким рівнянням описується адсорбція на межі поділу «рідина - повітря»?
8. За допомогою якого приладу можна визначити поверхневий натяг?
9. Що показує ізотерма адсорбції Гіббса?
10. Пояснити зміст константи рівняння Гіббса.
11. Які процеси протікають самовільно в тонкодисперсних системах зі зменшенням вільної енергії (енергія Гіббса)?

12. У чому полягає ефект Ребіндера?
13. При 295 К поверхневий натяг води дорівнює $72,2 \times 10^{-3}$, а поверхневий натяг 0,1 М розчину натрій олеїн ату – 62×10^{-3} н/м. Визначити адсорбцію натрій олеїн ату на поверхні розчину.
14. При 293 К поверхневий натяг гідраргіриму становить 0,4580, а калій амальгами ($C = 0,11$ кмоль/м³) – 0,3926 н/м. Визначити адсорбцію калію на поверхні гідраргіриму.
15. Для водного розчину пропанову знайдено такі значення констант Шишковського при 293 К: $a = 14,4 \times 10^{-3}$, $b = 6,6$. Визначити поверхневий натяг розчину концентрацією 1 кмоль/м³. Поверхневий натяг води $\sigma_0 = 72,53 \times 10^{-3}$ н/м.

Лабораторна робота № 9

Тема: *«Одержання колоїдних розчинів. Добування золю $Fe(OH)_3$ методом конденсації і пептизації. Проведення коагуляції золів розчинами електролітів. Перевірка правила Шульце-Гарді».*

Мета: **Ознайомитись з властивостями колоїдних систем, одержати золь $Fe(OH)_3$ і провести коагуляцію золя $Fe(OH)_3$ розчинами електролітів. Перевірити практично правило Шульце-Гарді.**

Знати:

- а) визначення понять – колоїдна система, золь, міцела, йон-стабілізатор, поріг коагуляції, коагуляція, правило Шульце-Гарді;
- б) методи одержання колоїдних розчинів;

в) сировина і отримані продукти харчування переважно є або колоїдними системами або розчинами високомолекулярних речовин.

Вміти:

- а) відміряти об'єм реагуючих речовин;
- б) користуватися хімічним посудом;
- в) проводити титрування;
- г) одержувати золь методом гідролізу;
- д) проводити коагуляцію золю;
- е) проводити статистичну обробку результатів досліджень;
- ж) користуватися навчальною, методичною та довідковою літературою з хімії.

Техніка безпеки: Проявляти обережність і бути уважними під час роботи з хімічним посудом і реактивами.

Теоретичні передумови до виконання роботи

Предметом вивчення колоїдної хімії є високодисперсні гетерогенні системи. Речовина, яка знаходиться в мілкороздібленому стані, називається дисперсною фазою, а речовина, яка знаходиться у вигляді суцільної маси - дисперсійним середовищем.

За розміром частинок дисперсної фази дисперсні системи класифікуються на три види:

1. Істинні розчини - це гомогенні, однофазні дисперсні системи з розміром часточок від 10^{-9} до 10^{-7} см.
2. Колоїдні системи - це дисперсні мікрогетерогенні системи з розміром часточок від 10^{-7} до 10^{-5} см. У них добре розвинена поверхня розподілу між фазами, їх часточки не осідають під дією сил притягання, проходять через паперовий фільтр, але затримуються рослинними та тваринними мембранами.

3. Грубодисперсні системи - це системи з розміром часточок дисперсної фази від 10^{-5} до 10^{-3} см. До них відносяться суспензії, емульсії, піни.

Таким чином, колоїдні розчини, які ще називають золями, займають проміжне положення між істинними розчинами та грубодисперсними системами. Від істинних розчинів колоїдні відрізняються наявністю поверхні розподілу між фазами, малими швидкостями дифузії, неспроможністю проникнення через тваринні та рослинні мембрани, здатністю розсіювати світло. Від грубодисперсних розчинів колоїди відрізняються достатньою кінетичною стійкістю відносно самовільного розшарування.

Колоїдні розчини за ступенем взаємодії дисперсної фази з дисперсійним середовищем поділяються на дві групи: ліофобні та ліофільні.

Ліофобними називаються колоїдні системи, у яких дисперсна фаза не притягується до дисперсійного середовища.

Ліофільними називаються колоїдні системи, у яких дисперсна фаза притягує до себе молекули дисперсійного середовища.

Ліофільні колоїди утворюються при самовільному розчиненні речовин у відповідних розчинниках.

Часточки дисперсної фази в ліофобних колоїдних системах мають складну структуру, яка залежить від складу дисперсної фази, дисперсійного середовища та умов одержання колоїдного розчину. Необхідною умовою одержання стійких зольей є присутність третього компоненту, який виконує роль стабілізатора.

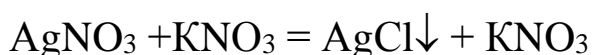
Колоїдна часточка складається:

1. З ядра (яке знаходиться в кристалічному або рідкому стані);
2. Мономолекулярного адсорбційного шару потенціаловизначаючих йонів;
3. Шару протийонів, тобто йонів, що несуть заряд, протилежний знаку заряду потенціаловизначаючих йонів;
4. Дифузійного шару протийонів, які вільно рухаються при електрофорезі або електроосмосі.

Така система називається міцелою.

Розглянемо схему будови міцели AgCl, колоїдний розчин якої одержують взаємодією аргентум нітрату з калій йодидом. Для написання цієї схеми необхідно:

1. Записати рівняння реакції, яке приводить до одержання золю:



2. Встановити склад ядра колоїдної часточки. Ця речовина - AgCl, яка утворює осад. Аргентум хлорид має йонну кристалічну решітку, яка складається з йонів Ag^+ та Cl^- . Склад ядра - $m\text{AgCl}$ (де m - деяке число).
3. Встановити, яка з речовин знаходиться в надлишку.

Для цього в умові одержання золю обов'язково вказують еквівалентні або молярні концентрації та об'єми вихідних розчинів.

У нашому прикладі зливають 10 мл 0,01 М розчину AgNO_3 та 5 мл 0,01М розчину KCl . У надлишку - AgNO_3

4. Порівняти йони речовини, яка знаходиться в розчині у надлишку з йонами, які входять до складу ядра.

Ядро - AgCl; речовина, яка знаходиться в надлишку - AgNO_3

Одноіменні або близькі за своєю хімічною природою йони можуть бути йонами - стабілізаторами (потенціаловизначаючими йонами). Йонами - стабілізаторами в данному випадку є йони Ag^+ .

5. Записати дві частини міцели - ядро та шар потенціаловизначаючих йонів. У нашому випадку - це $m\text{AgCl}$; $n\text{Ag}^+$.
6. Звернути увагу на заряд системи, яка утворилася. У нашому випадку - позитивний.
7. Вибрати протийони. Це також йони речовини, яка знаходиться в надлишку.

У даному випадку AgNO_3 дає:

Ag^+
потенціаловизначаючі йони

NO_3^-
протийони

8. Далі треба записати шар проти йонів:

Ядро	потенціаловизначаючі йони	протийони
$m\text{AgCl}$	$n\text{Ag}^+$	$(n-x)\text{NO}_3^-$
протийони взаємодіють із шаром потенціаловизначаючих йонів (n).		

9. Зафіксувати знак заряду записаної системи.

$m\text{AgCl}$	$n\text{Ag}^+$	$(n-x)\text{NO}_3^-$
ядро незаряджене	позитивний заряд	негативний заряд

Так як $n > (n-x)$, то вся система заряджена позитивно.

9. Вказати дифузійний шар, який складається з протийонів, які залишаються. Завершити запис міцели.



Електрокінетичний потенціал

На межі протилежно заряджених адсорбційного і дифузійного шарів міцели виникає подвійний електричний шар, потенціал якого називається електрокінетичним, або дзета-потенціалом. Чим більше його значення (інколи воно досягає 40...70 мВ), тим стійкіша колоїдна система. Сторонні електроліти знижують електрокінетичний потенціал внаслідок переходу йонів з дифузійного в адсорбційний шар. При цьому агрегативна стійкість колоїдного розчину знижується і він починає коагулювати.

Методи одержання колоїдних розчинів

1. Диспергування – тонке подрібнення твердих або рідких тіл у середовищі до розмірів колоїдних часток. Для збереження їх в диспергованому стані додають в середовище ПАР (диспергатори, емульгатори), які виконують функції стабілізаторів і протидіють злипанню частинок.

Розрізняють два види диспергування – самодовільне і примусове. Перше – коли речовина дисперсної фази взаємодіє з молекулами розчинника, порушуються сили мікро молекулярного притягання часточок дисперсної фази і виникають часточки колоїдної дисперсності. Примусове диспергування проводиться за допомогою

дисперсних приладів – шарових та колоїдних млинів (роздрібнюється до розмірів 1-100 нм, як к кофемолці).

2. Одержання колоїдних розчинів *конденсацією* (від латинського слова *condenso* – ущільнюю, згущую) полягає в тому, що спочатку часточки диспергованої фази одержують у вигляді молекул, йонів, які з'єднуючись між собою, утворюють частинки колоїдної дисперсності. Розрізняють методи фізичної і хімічної конденсації.

До фізичних методів конденсації відносяться методи одержання колоїдних розчинів, які основані на зміні фізичних умов існування системи (температури дисперсії, середовища, рН і температури охолодження істинного розчину, метод зміни розчинника).

Методи хімічної конденсації засновані на переході від істинних розчинів до колоїдних систем, шляхом перетворення часточок дисперсної фази в нерозчинний або малорозчинний стан за допомогою хімічних реакцій (окиснення, відновлення, гідролізу, подвійного обміну і інше) з послідуною агрегацією нерозчинних часток. Стабілізатором є речовини, що містяться в дисперсному середовищі.

3. Пептизація - (від грецького – *peptos* – зварений, переварений) розчеплення агрегатів, що виникли при коагуляції дисперсних систем, на первинні частинки під впливом рідкого середовища і пептизаторів.

Коагуляція

Колоїдні системи відрізняються від істинних розчинів відносно малою стійкістю. За Н.П. Песковим розрізняють кінетичну та агрегативну стійкість.

Кінетична стійкість - це стійкість дисперсних систем відносно дії сил притягання.

Агрегативна стійкість - це здатність даної системи зберігати сталий ступінь дисперсності її часточок.

У колоїдних системах внаслідок великої поверхні розподілу між фазами існує надлишок вільної поверхневої енергії. Тому їм властиві процеси, які супроводжуються зменшенням вільної енергії, а саме - процеси адсорбції та коагуляції.

Коагуляція - це процес укрупнення колоїдних часточок завдяки їх злипанню під дією молекулярних сил притягання.

Коагуляція може бути викликана різними причинами:

1. Додаванням електролітів;
2. Механічною дією;
3. Зміною температури;
4. Проходженням електричного струму;
5. Дією променевої енергії.

Коагуляція ліофобних колоїдів дією електролітів

Головними причинами, які визначають стійкість ліофобних колоїдів, є їх електричний заряд та сольватація йонами-стабілізаторами. При додаванні розчинів електролітів виникає стиснення дифузійного шару та зменшення дзета-потенціалу колоїдної часточки. Коагулююча здатність електролітів характеризується порогом коагуляції.

Порогом коагуляції називається мінімальна концентрація електроліту, яка викликає коагуляцію. Поріг коагуляції виражається у мілімолях на літр золя. Коагуляція ліофобних колоїдів дією електролітів відбувається згідно правила Шульце-Гарді: **«Коагулюючим йоном є той з йонів електроліту, який несе заряд,**

протилежний по знаку заряду потенціаловизначаючого йону колоїда».

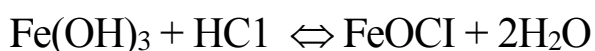
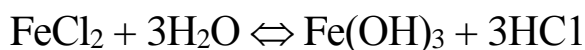
Коагулююча дія йонів швидко збільшується з підвищенням їх валентності. Для одно-, дво- та трьохвалентних йонів коагулююча сила відноситься як 1: 20: 1000. Коагулюючу дію вважають обернено пропорційною порогу коагуляції.

Відповідно теорії Б.В. Дерягіна та Л.Д. Ландау, коагуляція настає тоді, коли внаслідок стиснення дифузійного шару Ван дер-Ваальсові сили міжмолекулярного притягання перевищують сили електростатичного відштовхування.

Експериментальна частина

Дослід 1. Одержання золя ферум (III) гідроксиду.

В основі дослідження лежить реакція гідролізу ферум (III) хлориду в киплячій воді. Висока температура сприяє повному гідролізу солі.



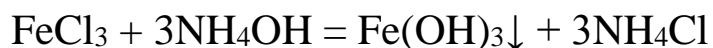
Хід роботи

Невеликий об'єм води (50 ... 100 мл) нагрійте в хімічному стакані до кипіння. Потім в киплячу воду додайте декілька краплин 2%-ного розчину FeCl_3 , прокип'ятіть. Свої спостереження запишіть у лабораторний зошит.

Одержаний золь Ферум (III) гідроксид залиште для слідуючих дослідів.

Дослід 2. Одержання золя ферум (III) гідроксиду методом пептизації.

До 5 мл 2% розчину FeCl_3 додайте NH_4OH до повноти осадження $\text{Fe}(\text{OH})_3$ реакцією:



Отриманий осад відфільтруйте і промийте водою на фільтрі. При промиванні спостерігайте, яке забарвлення у промивних вод. Потім осад обробіть гарячим 5%-ним розчином FeCl_3 . Що спостерігається? Чи розчинний $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у розчинні FeCl_3 ? Чому змінюється забарвлення промивних вод? Чи прозорі вони? Що відбувається з осадом?

Дослід 3. Коагуляція мінерального та органічного колоїду амоній сульфатом.

Хід роботи

У дві пробірки налийте по 5 мл золя ферум (III) гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та золя білка (кожний окремо). Вміст кожної пробірки відтитруйте 0,1 М розчином амоній сульфату. Після коагуляції в кожну пробірку додайте по 5 - 10 мл води. Свої спостереження запишіть у лабораторний зошит.

Дослід 4. Визначення порогу коагуляції електролітів. Перевірка правила Шульце – Гарді.

а) у три колби налийте по 5 мл свіжеприготовленого золю ферум (III) гідроксиду. Вміст колб відтитруйте до помутніння розчинами:

У першій колбі - натрій хлоридом (NaCl);

У другій колбі - натрій сульфатом (Na_2SO_4);

У третій колбі - калій гексаціаноферратом (II) ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)

За результатами досліду розрахуйте поріг коагуляції для кожного розчину електроліту за формулою:

$$C_{\text{пор}} = \frac{C_{\text{електр.}} \cdot V_{\text{електр.}} \cdot 1000}{V_{\text{золя}} + V_{\text{електр.}}}$$

де: $C_{\text{пор}}$ - поріг коагуляції в моль/л,

$C_{\text{електр}}$ - молярна концентрація електроліту, моль/л,

$V_{\text{електр}}$ – об'єм електроліту, витраченого на титрування до початку коагуляції, мл,

$V_{\text{золя}}$ – об'єм золя, взятий для титрування, мл

Розрахуйте коагулюючу силу електролітів (К), як величину, обернену порогу коагуляції С за формулою: $K = 1/C$

Складіть таблицю, яка є доказом перевірки правила Шульце-Гарді.

Електроліт	Знак заряду золя	Йон-коагулятор	Заряд йона-коагулятора	Коагулююча сила
NaCl		Cl ⁻¹	-1	
Na ₂ SO ₄		SO ₄ ⁻²	-2	
K ₄ [Fe(CN) ₆]		Fe(CN) ₆ ⁻⁴	-4	

Контрольні питання і завдання

1. Які системи називають колоїдними?
2. Що називається кінетичною та агрегативною стійкістю колоїдної часточки?
3. Який потенціал називається електрокінетичним та як він позначається?
4. У чому полягає різниця між термодинамічним та електрокінетичним потенціалами?

5. Що складає основу колоїдної часточки?
6. Який шар у міцелі називається адсорбційним? Дифузійним?
7. Що таке коагуляція колоїдних розчинів, які фактори впливають на неї?
8. Що таке поріг коагуляції? Як його визначають?
9. Чому коагулюючи здатність електроліту суттєво залежить від валентності йонів-коагулянтів?
10. Чи буде відрізнятися поріг коагуляції золю AgI розчинами LiCl, KCl, CsCl?
11. У чому заключається правило Шульце-Гарді?
12. Що називається пептизацією колоїдних розчинів?
13. Чим відрізняється процес коагуляції від процесу пептизації?
14. Золь AgI одержано в надлишку AgNO₃. Визначити поріг коагуляції цього золю розчинами K₂SO₄ і K₃[Fe(CN)₆], якщо поріг коагуляції розчином CaCl₂ дорівнює 120 мг-екв./л. Написати схему будови міцели цього золя. Чи зменшаться співвідношення порогів коагуляції, якщо золь отримати у надлишку KI.
15. Для коагуляції 50 мл золя Ферум (III) гідроксиду витрачено 16,8 мл 4 М розчину KCl або 12,2 мл 0,1 М розчину K₂SO₄. Визначити пороги коагуляції золя вказаними електролітами. Написати схему будови міцели цього золя.

Лабораторна робота № 10

Тема: «Вивчення процесів обмеженого і необмеженого набування гелів та біологічних об'єктів. Визначення ізоелектричної точки білка».

Мета: Розглянути процеси обмеженого і необмеженого набухання розчинів високомолекулярних сполук. Пояснити вплив рН середовища і різних домішок на ступінь набухання ВМС. Розкрити причини зміни температури при набуханні. Визначити ізоелектричну точку білка.

Знати:

- а) поняття – високомолекулярні сполуки, набухання, ступінь набухання, швидкість набухання, ізоелектрична точка білка;*
- б) особливості обмеженого і необмеженого набухання;*
- в) стадії набухання;*
- г) фактори, що впливають на процес набухання.*

Вміти:

- а) виконувати підготовчі і основні операції під час проведення хімічного експерименту;*
- б) самостійно проводити хімічний експеримент та оформляти його результати;*
- в) виконувати розрахунки швидкості набухання, ступеня набухання;*
- г) визначати ізоелектричну точку білка;*
- д) вільно оперувати параметрами у роботі з ВМС;*
- е) користуватися навчальною, методичною та довідковою літературою з хімії.*

Техніка безпеки: Проявляти обережність і бути уважними під час роботи з хімічним посудом і реактивами.

Теоретичні передумови до виконання роботи

Високомолекулярні сполуки – це сполуки, які містять у складі явоїх молекул по кілька тисяч або десятків тисяч і більше атомів. Це білкові речовини (желатина, альбумін, гемоглобін, казеїн молока та ін.), вуглеводи (крохмаль, глікоген, агар-агар, целюлоза та ін.), деякі барвники та багато інших високомолекулярних органічних речовин тваринного і рослинного походження. До ВМС відносяться і синтетичні

сполуки (поліетилен, полістирол), синтетичні волокна (капрон, нітрон та ін.), штучні матеріали (шовк, шкіра і хутра, фото- і кіноплівка), каучукові та гумові вироби тощо.

Розчинність полімерів пов'язана з природою його самого і розчинника. Полярні речовини можуть добре розчинятися лише в полярних розчинниках, а неполярні – у неполярних. Це пояснюється тим, що частинки речовини, що розчиняється, хімічно взаємодіють з молекулами розчинника. Така взаємодія називається сольватацією. Якщо розчинником є вода, то сольватацію називають гідратацією.

Стикаючись з відповідним розчинником, молекули полімеру сольватуються молекулами розчинника. Це зумовлює ослаблення міжмолекулярних зв'язків полімеру. Внаслідок цього відстань між молекулами збільшується і полімер починає розпушуватися (набухати). Набухання характерне для всіх високомолекулярних речовин і ніколи не спостерігається у низькомолекулярних сполуках.

Процес розчинення полімерів особливий і умовно можна поділити на чотири стадії:

В першій стадії до початку розчинення система складається з чистих компонентів: низькомолекулярної рідини і полімеру.

Друга стадія процесу – набухання заключається в тому, що молекули низькомолекулярної рідини проникають в полімер, і полімер починає збільшуватися в об'ємі.

Набухання – це і є проникнення молекул розчинника в середовище високомолекулярної сполуки і зв'язане з цим збільшення його маси і об'єму.

Третя стадія розчинення заключається в тому що, по мірі набухання об'єм полімеру і відстань між макромолекулами збільшується настільки, що макромолекули починають відриватися одна від одної і переходити в шар низькомолекулярної рідини.

В четвертій стадії розчинення молекули полімеру рівномірно розподіляються по всьому об'єму системи, утворюючи істинний гомогенний розчин.

Розрізняють необмежене і обмежене набухання.

Необмежене набухання – це набухання, що закінчується розчиненням. Так набухають натуральний і синтетичний каучук у вуглеводні, глобулярні білки – у воді.

Обмежене набухання – це набухання, яке не переходить в розчинення. При цьому полімер поглинає рідину, а сам в ній не розчиняється або розчиняється дуже мало.

Набухання як і розчинення, носить вибірковий характер, і залежить як від природи полімеру, так і від природи рідини. Полімери набухають в рідинах, що подібні їм за хімічним складом: полярні полімери набухають в полярних рідинах, а неполярні – в неполярних. Наприклад, желатин – полярний полімер, чудово набухає в полярній рідині – воді, але не набухає в неполярному бензолі. І, навпаки, неполярний полімер каучук набухає в бензолі, але не набухає у воді.

Швидкість набухання полімерів залежить від температури. З підвищенням температури збільшується швидкість дифузії, а відповідно, і швидкість набухання.

Швидкість набухання збільшується також із збільшенням ступеня подрібненості полімеру, так як це викликає збільшення поверхні дотику

набухаючої речовини з розчинником, і, відповідно можливість проникнення молекул рідини в полімер. Подрібнені продукти харчування швидше набухають і розварюються.

На ступінь і швидкість набухання впливає вік полімеру. Цей вплив особливо великий для білків: чим молодший полімер, тим більша ступінь набухання і його швидкість. Наприклад, хороше набухання свіжих сухарів, баранок і низьке набухання їх після довгого збереження.

Ступінь набухання – це здатність полімеру до набухання в різних рідинах при різних умовах кількісно можна оцінити ступенем набухання.

Ступінь набухання чисельно виражається кількістю грам рідини, що поглинається 1 грамом полімеру і визначається за рівнянням:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

де: m_1 – маса полімеру до набухання;

m_2 – маса полімеру після набухання.

Ступінь набухання можна виразити і у відсотках.

Тиск набухання. Збільшуючись при набуханні в об'ємі, полімери тиснуть на навколишнє середовище. (Наприклад, на стінки посудини, що обмежує полімер). Тиск полімеру, що набухає, називається тиском набухання.

Теплота набухання. Набухання – екзотермічний процес, тобто процес, що супроводжується виділенням тепла.

Тепловий ефект, що супроводжує набухання полімеру в рідині, називається теплотою набухання.

Теплота набухання залежить від природи полімеру і від природи розчинника.

В процесі набухання виділення тепла спостерігається при поглинанні сухим полімером перших невеликих порцій рідини. Послідуюче набухання тепловим ефектом не супроводжується.

Отже, процес набухання відбувається у дві стадії. В першій стадії, полімер, поглинаючи молекули рідини, взаємодіє з нею, тобто відбувається процес сольватації, що супроводжується виділенням тепла. Друга стадія відбувається дифузійно, подібно осмотичним явищам. Ця частина процесу не супроводжується виділенням тепла.

Таким чином, набухання – складний процес зв'язування і поглинання рідини.

Набухання відіграє важливе значення в природі, життєдіяльності людини, у багатьох виробництвах.

Наприклад, проростанню зерна завжди передує його набухання. Набухання передує розчиненню у виробництві лаків, клею. Кулінарна обробка круп, зерен бобових, овочів, м'яса для кращого засвоєння цих продуктів зводиться в основному до процесу набухання.

Заряд білка залежить від величини рН середовища. В лужному середовищі білок має негативний заряд, а в кислому – позитивний. Величина рН, при якій заряд білка дорівнює нулю, називається ізоелектричною точкою білка.

Наприклад, для желатину ізоелектрична точка 4,7; для глобуліну 5,4; для гамаглобуліну 6,7. В умовах ізоелектричної точки білки характеризуються мінімальною стійкістю, розчинністю, гідратацією,

в'язкістю, осмотичним тиском, електропровідністю, ступенем набухання та мембранним потенціалом.

Експериментальна частина

Дослід 1. Вимірювання ступеня набухання резини у бензені.

Відрізок резинової нитки 4-5 см помістіть у тонку скляну трубку довжиною 12-15 см. Діаметр скляної трубки чуть більший діаметра нитки. Два кінця резинової нитки повинні вільно видовжуватися, тому нитка має бути розміщена всередині трубки. Трубку з ниткою помістіть у довгу вузьку пробірку. Ступінь набухання вимірюють за допомогою міліметрового паперу, наклеєного збоку пробірки. Виміряти довжину нитки за міліметровим папером.

Потім у пробірку налейте бензен. Пробірку закрийте пробкою і через кожні 3 хвилини відмічайте збільшення довжини нитки. Спостереження проводять до тих пір, поки не припиниться набухання.

За одержаними даними побудуйте графік, на осі ординат відкладіть довжину нитки (мм), що набухла; а на осі абсцис – проміжок часу (хв.).

Дослід 2. Вплив рН на набухання.

У три пробірки помістіть по 0,5 г желатина (висота ~ 1 см). В одну пробірку налейте 8 мл 0,1 н HCl, у другу – 8 мл 0,1 н NaOH, у третю – 4 мл 0,5 н CH₃COOH і 4 мл 0,5 н CH₃COONa. Вміст пробірок перемішайте і залиште на 30 – 40 хвилин (протягом цього часу розчини періодично перемішують). Виміряйте у пробірках висоту желатина, що набухає.

Поясніть залежність ступеня набухання желатина від рН (рН_{іст.} Желатина 4,7).

Дослід 3. Вплив електролітів на ступінь набухання желатина.

У чотири пробірки помістіть по 0,5 г желатина (~ 1 см). У пробірки відповідно налейте по 8 мл 0,5 М розчинів: K_2SO_4 , KCl , KBr , $KCNS$. Вміст пробірки перемішайте і залиште на 30-40 хвилин, періодично вміст пробірок перемішуйте. Через 40 хвилин виміряйте висоту желатина, що набухає.

Поясніть різний вплив аніонів на процес набухання.

Дослід 4. Виділення тепла при набуханні.

У хімічний стакан на 100 мл налейте 10 мл води (температуру води виміряйте термометром) і додайте 10 г сухого крохмалю. Вміст перемішайте і виміряйте температуру суміші за допомогою термометра.

Поясніть причини зміни температури.

Дослід 5. Визначення ізоелектричної точки білка (желатини).

У цьому досліді ізоелектричну точку визначають за найбільшим помутнінням білка, який поміщають у буферні розчини з різними значеннями рН. У розчині із значенням рН, при якому білок немає заряду, він випадає в осад. Із зниженням рН нижче ізоелектричної точки (тобто при підвищенні концентрації йонів Гідрогену в розчині) білок виявляє властивості слабкої основи і відщеплює позитивно заряджені катіони і, навпаки, при збільшенні рН розчину білок виявляє властивості кислоти з відщепленням негативно заряджених аніонів білка. Якщо величина рН більша ніж величина ІЕТ, молекула білка має негативний заряд і під час електрофорезу рухається до аноду. Якщо величина рН менша ніж ІЕТ, молекула білка має позитивний заряд і рухається до катоду. Осадженню білка сприяє додавання етанолу.

Якщо осадження відбувається у декількох пробірках, то для визначення ІЕТ можна взяти середнє значення рН.

У вісім пробірок налейте по 1 мл ацетатний буферний розчин у відповідних співвідношеннях (мл):

Пробірка	1	2	3	4	5	6	7	8
CH ₃ COONa	16	8	4	2	1	1	1	1
CH ₃ COOH	1	1	1	1	1	2	4	8

У кожен пробірку додайте по 1 мл розчину білка і декілька краплин етанолу.

Визначити рН і C_{H^+} для ІЕТ. Який заряд має білок при рН > рН_{ІЕТ} і рН < рН_{ІЕТ}?

Контрольні питання і завдання

1. Які речовини відносяться до ВМС?
2. Які фактори впливають на процес набухання?
3. Які є стадії процесу набухання?
4. Що таке обмежене і необмежене набухання? Навести приклади.
5. Що таке ізоелектрична точка білка?
- 6-25. Визначити знак заряду білка у розчинах із указаними значеннями рН. До яких електродів будуть рухатися молекули білка під час електрофорезу?

№ завдання	Білок	Ізоелектрична точка білка	рН розчину
6.	альбумін	4,8	7,0
7.	альбумін	4,8	4,5
8.	желатина	4,7	3
9.	желатина	4,7	5
10.	казеїн	4,6	4

№ завдання	Білок	Ізоелектрична точка білка	pH розчину
11.	гліадін	9,8	7
12.	глобулін	5,4	6
13.	казеїн	4,6	5
14.	β -глобулін плазми	5,4	4
15.	гліадін	9,8	10
16.	пепсин	3,3	2
17.	фібрин	5,0	4
18.	фібриноген	5,4	4
19.	яєчний альбумін	4,7	5
20.	яєчний альбумін	4,7	3
21.	α -глобулін плазми	4,8	5
22.	γ -глобулін плазми	6,4	7
23.	глобулін	7,25	6
24.	глобулін	7,17	8
25.	оксигеноглобулін	6,8	6

Додаток А

Фізичні константи речовин

Речовини	Молярна маса М, г/моль	Температура плавлення tпл., °С	Температура кипіння tкип., °С	Густина ρ, г/см ³	Кріоскопічна стала К, град кг/моль	Ебулоскопічна стала Е, град кг/моль	Тиск насиченої пари P _о при температурі 22°С кПа
Ацетон	58,1	-95,4	56,2	0,789	-	-	26,6
Бензен	78,1	5,51	80,1	0,879	5,07	2,61	11,1
Вода	18,0	0,00	100,0	1,00	1,86	0,52	2,63
Діоксан	88,1	11,8	101,5	1,03	4,63	-	4,7
(C ₂ H ₅) ₂ O	74,1	-116,2	34,5	0,714	-	2,0	64,0
CH ₃ COOH	60,1	16,64	117,8	1,05	3,90	3,10	1,8
Камфора	152,2	178,4	203(возгон.)	0,999	39,7		
Нітробензен	123,1	5,7	210,9	1,20	6,9	5,27	
Пиридин	79,1	-42	115,4	0,98	4,97	2,69	
Фенол	94,1	41	181,2	1,05	7,3	3,60	
Хлороформ	119,4	-63,5	61,1	1,483	-	3,59	23,4
CCl ₄	153,8	-23	76,7	1,63	2,98	5,3	
Етанол	46,1	-113,3	78,5	0,789	-	1,16	6,5

Таблиця розчинності

АНІОНИ	КАТІОНИ															
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺
OH ⁻	Р	Р	Р	Н	М	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	розкл	розкл	Н	Н
F ⁻	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	М	М	М	Р	М	Р	Г	М	М
Cl ⁻ , Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	М
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	розкл	Р	Р	Н	Н	розкл	М
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Р	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	М	Н	Н	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Н
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Примітка: буква Р - розчинна, М – малорозчинна, Н – практично нерозчинна сполука у воді.

Риска в клітці показує, що сполука не існує, розкладається водою або немає даних про розчинність.

Константи дисоціації слабких електролітів
у водних розчинах при 298° К

Електроліт	Рівняння дисоціації	К	pK= -lg К
Нітритна кислота HNO ₂	$\text{HNO}_2 = \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4 \cdot 10^{-4}$	3,40
Гідроксид амонію NH ₄ OH	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Борна кислота H ₃ BO ₃	$\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$ $\text{H}_2\text{BO}_3^- = \text{H}^+ + \text{HBO}_3^{2-}$	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$	9,24 12,75
Форміатна кислота HCOOH	$\text{HCOOH} = \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
Карбонатна кислота H ₂ CO ₃	$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,33
Ацетатна кислота CH ₃ COOH	$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Сірчиста кислота H ₂ SO ₃	$\text{H}_2\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ $\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5 \cdot 10^{-6}$	1,89 5,30
Фосфатна кислота H ₃ PO ₄	$\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} = \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$	2,12 7,20 11,89
Фтороводнева кислота HF	$\text{HF} = \text{H}^+ + \text{F}^-$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Ціановоднева кислота HCN	$\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$1 \cdot 10^{-9}$	9,00
Щавлева кислота H ₂ C ₂ O ₂	$\text{HOOC-COOH} = \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$ $\text{HC}_2\text{O}_4^- = \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$K_1 = 5,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	1,27 4,27

Додаток Г

Стандартні термодинамічні характеристики деяких сполук

Речовина	Агрегатний стан	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	S°_{298} Дж/моль*град
AgCl	кр	-127	-109,7	96,1
Al	кр	0	0	28,4
C	графіт	0	0	5,7
Fe	кр	0	–	27,15
FeO	кр	-263,7	–	58,8
Fe ₂ O ₃	кр	-821,32	–	89,96
CO	г	-11	-137	198
CO ₂	г	-394	-394	214
CaO	кр	-636	-604	40
Ca(OH) ₂	кр	-987	-897	76
Cl ₂	г	0	0	223
CuSO ₄	кр	-770	-662	113
CuSO ₄ ·5H ₂ O	кр	-2280	-1880	306
FeSO ₄	кр	-922,6	–	107,5
H ₂	г	0	0	131
CaCO ₃	кр	-1185,9	-1129	92,44
Ca ₃ (PO ₄) ₂	кр	-4125	–	240,9
H ₂ O	р	-286	-238	70
H ₂ O	г	-242	-229	189
H ₂ O ₂	р	-190	–	105,9
HCl	г	-92,3	-95,3	187
H ₂ SO ₄	р	-811,3	–	156,9
H ₃ PO ₄	кр	-1283,7	–	176,2
KCl	кр	-436	-408	83
KI	кр	-328	-322	104
MgCl ₂	кр	-641	-592	90
MgO	кр	-601	-570	27
Mg(OH) ₂	кр	-925	-834	63
N ₂	г	0	0	191
NH ₃	г	-46,2	-16,6	192
NH ₃	р	-80,7	-26,6	110
NH ₄ Cl	кр	-315	-204	94,6

Закінчення Додатку Г

N ₂ O	г	81,6	104	220
NO	г	90	87	211
NO ₂	г	34	52	240
N ₂ O ₄	г	10	98	304
Na	кр	0	0	51
Na ₂ CO ₃	кр	-1130	-1060	136
NaCl	кр	-411	-384	50
O ₂	г	0	0	205
P ₄ O ₁₀	кр	-3012	-2739	241,4
PCl ₃	г	-306	-286	312
PCl ₅	г	-398	-324	352
S(ромб)	кр	0	0	32
SO ₂	г	-296	-300	249
SO ₃	г	-395	-370	256
H ₂ S	г	-20	-33	206
ZnO	кр	-348	-318	44
ZnSO ₄	кр	-979	-872	125
Органічні речовини				
CH ₄	г	-75	-51	186
C ₂ H ₂	г	207	209	201
C ₂ H ₄	г	52	68	219
C ₂ H ₆	г	-85	-33	229
C ₂ H ₆	р	49	173	125
CH ₃ Cl	г	-82	-59	234
CCl ₄	р	-107	-64	310
CH ₃ OH	р	-239	-166	127
CH ₃ OH	г	-247	-154	264
C ₂ H ₅ OH	р	-278	-	161
HCOOH	р	-409	-346	129
CH ₃ COOH	р	-484	-389	160
C ₆ H ₁₂ O ₆	кр	-2174	-911	212
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	кр	-2221	?	360
CO(NH ₂) ₂	кр	-333,1	-	104,6

Стандартні електродні потенціали (φ^0) по відношенню до потенціалу водневого електроду при 298 К

Реакція	n	φ^0 , В
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$	1	-3,04
$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}^-$	1	-2,92
$\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$	2	-2,90
$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	2	-2,87
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	1	-2,71
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	2	-2,37
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	3	-1,70
$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	2	-1,18
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	2	-0,76
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	3	-0,74
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	2	-0,44
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	2	-0,40
$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	2	-0,28
$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	2	-0,25
$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	2	-0,13
$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	2	-0,12
$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	2	0,00
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	2	+0,34
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	1	+0,80
$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	2	+0,85
$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	3	+1,50

Рухливість деяких йонів в водному розчині при 291 К.

Катіони	Ік, См·м ² /кмоль	Аніони	Іа, См·м ² /кмоль
H ⁺	31,5	OH ⁻	17,40
K ⁺	6,44	Cl ⁻	6,55
Na ⁺	4,32	NO ₃ ⁻	6,20
Cs ⁺	6,75	I ⁻	6,63
NH ₄ ⁺	6,40	F ⁻	4,66
Li ⁺	3,34	CH ₃ COO ⁻	3,50
Ag ⁺	5,43	HCOO ⁻	4,60
1/2Ba ²⁺	5,50	JO ₃ ⁻	3,39
1/2Sr ²⁺	5,10	JO ₄ ⁻	4,80
1/2Ca ²⁺	5,10	BrO ₃ ⁻	4,76
1/2Mg ²⁺	4,50	1/2SO ₄ ²⁻	6,83
1/2Zn ²⁺	4,70	1/2CO ₃ ²⁻	6,00
1/2Cd ²⁺	4,64	ClO ₃ ⁻	5,49
1/2Cu ²⁺	4,59	ClO ₄ ⁻	6,40
1/2Pb ²⁺	6,10	CNS ⁻	5,67
1/3Al ³⁺	4,00	1/2CrO ₄ ²⁻	7,20
1/3Fe ³⁺	4,30	1/2C ₂ O ₄ ²⁻	7,20
1/2Fe ²⁺	4,60	1/4[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	11,05

Властивості деяких індикаторів

Назва	Інтервал рН переходу	Зміна кольору
Метилловий фіолетовий	0,1-1,5	Жовтий — зелений
Малахітовий зелений	0,1-2,0	Жовтий — зелено-блакитний
Крезоловий червоний	0,2-1,8	Червоний — жовтий
Крезоловий пурпуровий	1,2-2,8	Рожево-червоний — жовтий
Тимоловий синій	1,2-2,8	Червоний — жовтий
Тропеолін 00	1,4-3,2	Червоний — жовтий
Метилловий фіолетовий	1,5-3,2	Зелений — фіолетовий
Диметилловий жовтий	3,0-4,0	Червоний — жовтий
Метилловий оранжевий	3,0-4,4	Червоний — жовтий
Бромфеноловий синій	3,0-4,6	Жовтий — синій
Конго червоний	3,0-5,2	Синьо-фіолетовий — червоний
Бромкрезоловий зелений (синій)	3,8-5,4	Жовтий — синій
Метилловий червоний	4,2 -6,2	Червоний — жовтий
Лакмоїд	4,4-6,2	Червоний — синій
Алізариновий червоний С	4,6-6,0	Жовтий — пурпурово-червоний
Бромкрезоловий пурпуровий	5,2-6,8	Жовтий — пурпуровий
Бромтимоловий синій	6,0-7,6	Жовтий — синій
Нейтральний червоний	6,8-8,0	Червоний — жовтий
Феноловий червоний	6,8-8,4	Жовтий — червоний
Крезоловий червоний	7,2-8,8	Жовтий — пурпурово-червоний
Крезоловий пурпуровий	7,4-9,0	Жовтий — фіолетовий
Тимоловий синій	8,0-9,6	Жовтий — синій
Фенолфталеїн	8,2-10,0	Безбарвний — яскраво-рожевий
Тимолфталеїн	9,4-10,6	Безбарвний — синій
Малахітовий зелений	11,4-13,0	Зелено-блакитний — безбарвний
Індигокармін	11,6-14,0	Синій — жовтий

Таблиця десяткових логарифмів

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
.00	000	301	447	602	699	778	845	903	954
.05	021	312	484	607	703	782	848	906	957
.10	041	322	491	613	708	785	851	908	959
.15	061	332	498	618	712	789	854	911	961
.20	079	342	505	623	716	792	857	914	964
.25	097	352	512	628	720	796	860	916	966
.30	114	362	519	633	724	799	863	919	968
.35	130	371	525	638	728	803	866	922	971
.40	146	380	531	643	732	806	869	924	973
.45	161	389	538	648	737	810	872	927	975
.50	176	398	544	653	740	813	875	929	978
.60	204	415	556	663	748	820	881	935	982
.70	230	431	568	672	756	826	886	940	987
.80	255	447	580	681	763	833	892	944	991
.90	279	462	591	690	771	839	898	949	996

Примітка:

Таблиця дає змогу визначити приблизне значення логарифмів з точністю до другого знаку. Для більш точних обчислень користуйтеся таблицями Брадїса.

Як знайти логарифм числа?

1. Якщо число знаходиться в інтервалі від 1 до 10, логарифм його можна знайти в таблиці.

Наприклад: значення $lg\ 5,50$ знаходиться на перетині вертикалі „5.” і горизонталі „0.50”; $lg\ 5,50 = 0,74$.

2. Якщо число не входить в інтервал $1 \dots 10$, його беруть у вигляді двох співмножників, один із яких лежить в даному інтервалі (від 1 до 10).

Наприклад: значення $lg\ 0,55$ знаходять так:

$$lg\ 0,55 = lg(5,5 \cdot 10^{-1}) = lg5,5 + lg10^{-1} = 0,74 + (-1) = -0,26$$

Як знайти число за його логарифмом?

1. Якщо логарифм – позитивне число, його беруть у вигляді суми цілої та дробової частини. Далі, число, значення логарифма якого дорівнює дробовій частині, знаходяться за таблицею.

Наприклад: $lgX = 2,618 = 2 + 0,618$

Число, логарифм якого дорівнює 0,618, становить 4,15.

Число, логарифм якого дорівнює 2, це 10^2

$$X = 4,15 \cdot 10^2 = 415$$

2. Якщо логарифм числа від’ємний, наприклад $lgX = -2,372$

Тоді, значення -2,372 беруть у вигляді суми цілого негативного числа і дробового позитивного.

$$-2,372 = -3 + 0,618 \text{ (додайте } -3 + 0,618)$$

Далі розв’язують так, як приклад 1.

$$lgX = -2,372 = -3 + 0,618 = 10^{-3} \cdot 4,15 = 0,0042$$

Список рекомендованої літератури

1. Біла Т.А. Термінологічний словник з дисципліни «Хімія» (неорганічна, аналітична, органічна, фізколоїдна) для студентів факультету рибного господарства та природокористування. – Херсон: РВЦ «Колос». – 2018. – 104 с.
2. Гречанюк В.Г. Фізична хімія і хімія силікатів. К.: Кондор. 2006. – 312 с.
3. Басов В.П. Хімія 3-е вид. – К.: Каравела, 2003. – 276 с.
4. Стрельцов О.А., Мельничук Д.О., Снітинський В.В., Федевич Є.В., Вовкотруб М.П., Мельникова Н.М. Фізична і колоїдна хімія. – Л.: Ліга. – Прес. 2011. – 456 с.
5. http://www.ph4s.ru/books_himiya.html
6. http://www.fptl.ru/Chem%20block_Biblioteka.html

Навчальне електронне видання

**Біла Т.А.
Богадьорова Л.М.**

ХІМІЯ

(фізична та колоїдна)

ISBN 978-617-7941-61-2 (електронне видання)

Навчальний посібник

Підписано до видання 13.12.2021 р. Формат 60×90/16.

Гарнітура Times New Roman.

Ум. друк. арк. 8,87. Обл.-вид. арк. 9,54.

Наклад 300 прим. Замовлення № 3028.

Книжкове видавництво ФОП Вишемирський В. С.
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів
видавничої справи: серія ХС № 48 від 14.04.2005 р.
видано Управлінням у справах преси та інформації
73000, Україна, м. Херсон, вул. Соборна, 2,
тел. (050) 133-10-13, e-mail: printvvs@gmail.com, vish_sveta@rambler.ru