

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ**

Г. В. Скиба, О. Л. Герасимчук

ФІЗИЧНА ХІМІЯ ТА ХІМІЯ СИЛКАТІВ

Навчально-методичний посібник для виконання лабораторних
робіт та самостійної роботи студентів

Житомир
Вид. О. О. Євенок
2016

УДК 541.1
ББК 24.5
С52

Рекомендовано Вченою радою
Житомирського державного технологічного університету як посібник для
студентів напряму підготовки «Машинобудування та металообробка»
Протокол № 7 від 29.02.2016 р.

Рецензенти: **П. П. Москвін**, д-р фіз.-мат. наук, професор
(Житомирський державний технологічний
університет)
О.С. Заблоцька, д-р пед. наук, професор
(Житомирський національний агроекологічний
університет)
В. В. Чумак, канд. хім. наук, доцент
(Житомирський державний університет імені
Івана Франка)

Скиба Г. В., Герасимчук О. Л.

С52 **Фізична хімія та хімія силікатів:** Навчально методичний
посібник для виконання лабораторних робіт та самостійної
роботи студентів. Житомир : Вид. О. О. Євенок, 2016. – 272 с.

ISBN 978-617-7265-73-2

Посібник містить лабораторні роботи, контрольні питання і задачі з основних розділів курсу «Фізична хімія та хімія силікатів». Перед кожною лабораторною роботою є коротка теоретична частина, наведена методика проведення експерименту та обробки отриманих даних, передбачено декілька варіантів роботи проведення дослідження.

У посібнику зібрано близько 300 задач з основних розділів фізичної хімії, більшість із яких мають певну фахову спрямованість. У кожній главі наведені приклади розв'язування задач з даної теми. До задач наведені відповіді. Додатки містять всю необхідну для рішення задач і проведення лабораторних робіт інформацію.

Рекомендується студентам технічних вищих навчальних закладів, а також для студентів спеціальності: 05050315 «Обладнання хімічних виробництв і підприємств будівельних матеріалів». Посібник може бути корисним викладачам, аспірантам, а також практичним працівникам.

УДК 541.1
ББК 24.5

ISBN 978-617-7265-73-2

© Скиба Г. В., 2016
© Герасимчук О. Л., 2016
© О. О. Євенок, видання, 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	6
ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ І СКОРОЧЕННЯ	7
ЧАСТИНА I. ОРГАНІЗАЦІЯ ТА ПРОВЕДЕННЯ	
ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ	8
1. ЗАГАЛЬНІ ПОРАДИ ДО ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ ТА ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ В ЛАБОРАТОРІЇ	8
2. ПЕРША ДОПОМОГА ПОТЕРПІЛОМУ В ЛАБОРАТОРІЇ	9
3. РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ОФОРМЛЕННЯ ЗВІТІВ ПРО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ	10
3.1. <i>ОЦІНКА ТОЧНОСТІ ВИМІРУ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЕЛИЧИН</i> ..	10
3.2. <i>ПРАВИЛА СКЛАДАННЯ ТАБЛИЦЬ І ПОБУДОВИ ГРАФІКІВ</i>	14
3.3. <i>МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО НАПИСАННЯ РЕФЕРАТУ</i>	15
РОЗДІЛ 1. ТВЕРДІ ТІЛА І РІДИНИ	17
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1 КЛАСИФІКАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ	17
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2 КРИСТАЛІЧНИЙ СТАН РЕЧОВИНИ КРИСТАЛОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МІНЕРАЛІВ	24
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3 ОДЕРЖАННЯ РЕЧОВИН В СКЛОВИДНОМУ СТАНІ	38
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4 СИЛКАТИ, БУДОВА ТА КЛАСИФІКАЦІЯ	41
РОЗДІЛ 2. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА	47
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5 КАЛОРИМЕТРІЯ	47
РОЗДІЛ 3. ХІМІЧНА КІНЕТИКА	53
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6 ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ЛУЖНОГО ГІДРОЛІЗУ ЕСТЕРІВ	53
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7 ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИМ МЕТОДОМ ВАНТ-ГОФФА	55
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8 ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РОЗЧИНЕННЯ РЕЧОВИНИ	57
РОЗДІЛ 4. ФАЗОВА РІВНОВАГА	61
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9 ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ ТА ПОБУДОВА ДІАГРАМ ПЛАВКОСТІ СИСТЕМ	61
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10 ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ БІНАРНИХ СИСТЕМ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН ВІЗУАЛЬНИМ МЕТОДОМ	65
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №11 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ	71
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 12 ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯРНОЇ МАСИ НЕЕЛЕКТРОЛІТУ КРІОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ	76
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 13 ВИВЧЕННЯ РОЗПОДІЛУ РЕЧОВИНИ МІЖ ДВОМА РІДКИМИ ФАЗАМИ	80

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 14 ОДНОКРАТНА І БАГАТОКРАТНА ЕКСТРАКЦІЯ	84
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 15 ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯЛЬНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ ТА ОСМОТИЧНОГО ТИСКУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ І НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ	88
РОЗДІЛ 6. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	90
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 16 ВИЗНАЧЕННЯ ІЗОТОНІЧНОГО КОЕФІЦІЄНТА ВАНТ-ГОФФА І СТУПЕНЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ ЕЛЕКТРОЛІТУ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ КРІОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ.....	90
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 17 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ. ВИЗНАЧЕННЯ pH	91
РОЗДІЛ 7. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ	99
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 18 ЕЛЕКТРОРУШІЙНІ СИЛИ	99
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 19 ВИЗНАЧЕННЯ СТАНДАРТНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ОКИСНЮВАЛЬНО-ВІДНОВНОГО ЕЛЕКТРОДА... ..	104
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 20 ПРЯМА ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ (КАТІОНОМЕТРІЯ, АНІОНОМЕТРІЯ)	108
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 21 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ. ЕЛЕКТРОЛІЗ	113
РОЗДІЛ 8. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА	117
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 22 ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ	117
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 23 ВИВЧЕННЯ АДСОРБЦІЇ ПОВЕРХНЕВО АКТИВНИХ РЕЧОВИН ТВЕРДИМ АДСОРБЕНТОМ ІЗ РОЗЧИНУ. ..	123
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 24 ХРОМАТОГРАФІЧНЕ РОЗДІЛЕННЯ СУМІШІ СУЛЬФАНІЛАМІДНИХ ПРЕПАРАТІВ МЕТОДОМ РОЗПОДІЛЬНОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ.....	126
РОЗДІЛ 9. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ	132
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 25 ОТРИМАННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	132
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 26 ГРУБОДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ (СУСПЕНЗІЇ). СЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ	138
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 27 СИНТЕЗ ГІДРОЗОЛЮ ФЕРУМ(III) ГІДРОКСИДУ, ВИВЧЕННЯ ЙОГО КОАГУЛЯЦІЇ	144
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 28 ОДЕРЖАННЯ ЕМУЛЬСІЙ ТА ВИВЧЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	147
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 29 ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ЗОЛІВ МЕТОДОМ МАКРОЕЛЕКТРОФОРЕЗУ	150
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 30 ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ РЕЧОВИН ВІСКОЗИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ.....	154

ЧАСТИНА ІІ. ЗАДАЧІ ТА ВПРАВИ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ	
РОБОТИ СТУДЕНТІВ	159
РОЗДІЛ 1. ТВЕРДІ ТІЛА І РІДИНИ	159
РОЗДІЛ 2. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА	168
РОЗДІЛ 3. ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА РІВНОВАГА	174
РОЗДІЛ 4. ФАЗОВА РІВНОВАГА.....	182
РОЗДІЛ 5. РОЗЧИНИ. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗБАВЛЕНИХ	
РОЗЧИНІВ	191
РОЗДІЛ 6. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	200
РОЗДІЛ 7. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ	210
РОЗДІЛ 8. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА.....	223
РОЗДІЛ 9. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ	232
ДОДАТКИ	239
ВІДПОВІДІ ДО ЗАДАЧ	263
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	268
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК	270

ПЕРЕДМОВА

Хімія силіцію й фізична хімія силікатів є базовою для технологічних дисциплін, що охоплює такі питання, як вивчення фазової рівноваги полікомпонентних систем, будови та властивостей силікатних матеріалів при різних температурах, термодинаміки силікатів, процесів спікання керамічних мас, взаємодії силікатів у твердому стані.

У наш час використання сучасних наукових знань дозволяє одержувати високоякісні матеріали зі спеціальними властивостями, які використовують як у будівництві, так й в інших галузях, промисловості: спеціальне скло, оптичне волокно, металокераміка (має властивість надпровідності за температур 60 °С) тощо.

Пропонований посібник має за мету розвиток у студента інтересу до даної дисципліни, практичне відпрацьовування питань теоретичного курсу при рішенні завдань. Самостійне опрацювання пропонованих завдань дозволить студенту науково обґрунтовано підходити до вибору параметрів технологічних процесів виробництва силікатних матеріалів.

Мета створення навчального посібника – навчити студентів застосовувати теоретичний матеріал до конкретних практичних задач, оскільки розв'язання задач допомагає активному вивченню і глибокому розумінню теоретичних положень. Задачі, наведені у посібнику, можуть бути використані як для проведення аудиторних занять, так і поточного або підсумкового контролю, а також для організації самостійної роботи студентів різних форм навчання.

Посібник складається з двох частин, кожна з яких містить дев'ять розділів. До кожного розділу входять лабораторні роботи, приклади розв'язування задач і задачі для самостійного розв'язання. Посібник містить 30 лабораторних робіт. Кожна робота складається з короткого теоретичного вступу (інформаційної частини), опису методики дослідження, послідовності виконання роботи і обробки експериментальних даних. Виконання лабораторних робіт допоможе студентам опанувати експериментальні методи дослідження. Питання і задачі повинні допомогти студенту та викладачу перевірити засвоєння поданого теоретичного матеріалу. Зміст навчального посібника відповідає діючим навчальним програмам з курсу фізичної хімії.

Автори висловлюють вдячність рецензентам за уважний перегляд рукопису, цінні зауваження і детальне рецензування.

ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ І СКОРОЧЕННЯ

A – абсолютна адсорбція	x – питома адсорбція, моль/г
a – активність	z – заряд іона
C – теплоємність	Γ – гіббсівська адсорбція, моль/м ²
C_p – теплоємність при $p = const$	Γ_∞ – гранична адсорбція
C_V – теплоємність при $V = const$	α – ступінь дисоціації
D – коефіцієнт дифузії	ε – діелектрична проникність
E_a – енергія активації	ε_0 – діелектрична стала
E – електрорушійна сила; енергія	ζ – електрокінетичний потенціал (дзета-потенціал)
F – число Фарадея	θ – крайовий кут
G – енергія Гіббса	η – коефіцієнт корисної дії; в'язкість
g – поверхнева активність	κ – питома електропровідність
H – ентальпія	λ – молярна електрична провідність; довжина хвилі
I – іонна сила розчину	μ – хімічний потенціал
f – коефіцієнт активності	ν – число частинок
I – сила струму	π – осмотичний тиск
i – ізотонічний коефіцієнт	ρ – густина
K – константа рівноваги	σ – поверхневий натяг
k – константа швидкості реакції	τ – час; період напівперетворення
M_r – молярна маса	φ – електродний потенціал
N_A – число Авогадро	φ_d – дифузійний потенціал
m – маса	БАР – біологічно активна речовина
C_m – молярна концентрація, моль/кг	ВМР – високомолекулярна речовина
n, ν – кількість речовини, моль	ЕРС – електрорушійна сила
p – тиск	ІЕТ – ізоелектрична точка
P – стеричний фактор	ККМ – критична концентрація міцелоутворення
Q – кількість теплоти; кількість електрики	ПАР – поверхнево активна речовина
Q_p – тепловий ефект при $p = const$	ПЕШ – подвійний електричний шар
Q_V – тепловий ефект при $V = const$	
R – газова стала	
S – ентропія	
T – температура шкали Кельвіна	
t° – температура шкали Цельсія	
U – внутрішня енергія; напруга	
V – об'єм	
W – робота	
W' – корисна робота	

ЧАСТИНА І. ОРГАНІЗАЦІЯ ТА ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

1. ЗАГАЛЬНІ ПОРАДИ ДО ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ ТА ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ В ЛАБОРАТОРІЇ

Робота в хімічній лабораторії потребує відповідальності та усвідомленої поведінки, охайності. Необхідно чітко дотримуватися і виконувати правила роботи в лабораторії, щоб уникнути нещасних випадків.

1. Робоче місце тримати чистим, без зайвих предметів. Ощадливо витрачати реактиви, берегти посуд і лабораторне обладнання.

2. Сухі реактиви набирати шпателем або спеціальною ложечкою.

3. Рідкі реактиви наливати так, щоб не облили етикетку. Пробки від склянок з реактивами класти на лабораторний стіл зовнішньою поверхнею до низу. Надлишок реактиву не виливати назад у склянку, в якій зберігається реактив.

4. Розчини, добуті після проведення дослідів, а також залишки кислот та лугів, зливати в спеціальну тару (не виливати в раковину).

5. Обережно поводитись з пальниками, газовими кранами й електронагрівальними приладами.

6. Роботу з твердими лугами проводити в захисних окулярах. Луги брати лише шпателем. При розведенні концентрованих кислот потрібно вливати кислоту у воду, а не навпаки.

7. При нагріванні розчинів в пробірці потрібно тримати її в затискачі так, щоб отвір пробірки був направлений в сторону від працюючого та його сусідів по столу. Для рівномірного кипіння в пробірку чи склянку часто поміщають кипілки – шматочки фарфору чи скла.

8. Всі досліді з отруйними речовинами і з речовинами, що мають неприємний запах, а також випарювання розчинів кислот проводити тільки у витяжній шафі.

9. При роботі з лужними металами слід оберігатися води. Залишки цих металів здають лаборанту та ні в якому разі не викидають у каналізацію. Потрібна особлива обережність у роботі із ртуттю та порошкоподібними металами.

10. Хімічні реактиви слід використовувати в мінімальних кількостях, достатніх для проведення дослідів.

11. Для надання першої медичної допомоги в лабораторії повинна бути аптечка.

12. Після закінчення роботи потрібно прибрати своє робоче місце, помити посуд, закрити всі газові та водопровідні крани, вимкнути електроприлади.

13. На час занять призначається черговий, який слідкує за порядком та чистотою в лабораторії, виконанням студентами правил техніки безпеки. Лабораторію студенти залишають з дозволу викладача.

2. ПЕРША ДОПОМОГА ПОТЕРПІЛОМУ В ЛАБОРАТОРІЇ

1. При отруєнні газами потерпілого треба винести (вивезти) на чисте повітря, а в разі втрати свідомості зробити штучне дихання.

2. Якщо займеться рідина, посудину треба накрити скляними, фарфоровими або навіть дерев'яними дощечками. У випадку, коли рідина, що зайнялася, розлилася по столу або підлозі, її засипають піском. Якщо у працюючого зайнявся одяг, треба швидко закутати його ковдрою. В цьому випадку потерпілому категорично забороняється бігати в приміщенні.

3. До обпечених місць слід прикласти клаптик тканини (марлі), змочений спиртом. Дуже обпечені місця змочують концентрованим розчином $KMnO_4$.

4. При опіках фенолом або бромом обпечене місце треба обмити спиртом або бензолом, а потім змастити гліцерином.

5. Якщо кислота потрапить на шкіру або одяг, треба це місце промити великою кількістю води, а потім 3 %-вим розчином гідрокарбонату натрію. При потраплянні лугу – вражені ділянки промивають 10 %-вим розчином оцтової кислоти.

6. Якщо кислота потрапила в очі, треба насамперед промити їх великою кількістю води, а потім 3 %-вим розчином гідрокарбонату натрію. При потраплянні лугу в очі слід промити їх розчином борної кислоти, а потім водою. В обох випадках потерпілого слід відправити в найближчий медичний пункт.

3. РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ОФОРМЛЕННЯ ЗВІТІВ ПРО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

3.1. ОЦІНКА ТОЧНОСТІ ВИМІРУ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЕЛИЧИН

Лабораторний практикум з фізичної хімії та хімії силікатів повинен сприяти міцному засвоєнню студентами основних розділів курсу. Крім того, у процесі проходження практикуму студенти вдосконалюють навички користування апаратами й приладами, вміння обробки результатів фізико-хімічного експерименту за допомогою аналітичних і графічних методів, оформлення експериментальних даних у вигляді наочних цифрових і графічних матеріалів.

Систематичні похибки можуть бути викликані недосконалістю конструкції, обмеженою чутливістю або дефектом вимірювального приладу (так звана «приладова похибка»), недоліками застосовуваної методики вимірів тощо. Величина систематичної похибки в серії повторних вимірів залишається постійною. Систематичні похибки експерименту шляхом ретельного аналізу їх причин можуть бути враховані й, отже, усунуті.

Випадкові похибки можуть бути викликані багатьма факторами, що не піддаються обліку (оскільки неможливо забезпечити сталість всіх зовнішніх умов при виконанні вимірів); при повторних вимірах величина випадкової помилки коливається. Внесок випадкових похибок зростає зі збільшенням чутливості вимірювальних приладів. Повністю позбутися випадкових похибок неможливо, але їх кількість можна зменшити шляхом багаторазового повторення вимірів. При цьому вплив факторів, що приводять до завищення й заниження результатів вимірів, може частково компенсуватися. Точність виміру деякої величини можна визначити, зробивши розрахунок випадкової похибки на основі теорії ймовірностей; однак завдяки своїй громіздкості даний розрахунок незручний для застосування в практичних цілях. Нижче будуть розглянуті найбільш прості способи орієнтовної оцінки точності вимірів.

1. Обробка результатів прямих вимірювань

При прямому вимірюванні деякої фізичної величини A виконуються такі дії:

- 1) Проводять вимір даної фізичної величини n разів.
- 2) Як результат виміру фізичної величини приймають середнє арифметичне $A_{\text{ср}}$ із n вимірів:

$$A_{cp} = \frac{1}{n} \sum A_i.$$

- 3) Знаходять середню абсолютну похибку серії вимірів ΔA_{cp} :

$$\Delta A_{cp} = \frac{1}{n} \sum |A_{cp} - A_i| = \frac{1}{n} \sum \Delta A_i.$$

- 4) Результат виміру фізичної величини можна представити у вигляді:

$$A = A \pm \Delta A.$$

За A приймають звичайно найбільшу із середньої абсолютної й приладової похибки (приладову похибку при цьому приймають такою, що дорівнює не менш ніж половині ціни найменшої поділки шкали приладу). Абсолютна похибка результату округлюється до двох значущих цифр, якщо перша з них 1 або 2, і до однієї значущої цифри у всіх інших випадках. Середнє значення вимірюваної величини округлюється до розряду, що залишився в абсолютній похибці після округлення.

- 5) Підраховують відносну похибку визначення δA :

$$\delta A = \frac{\Delta A}{A_{cp}}.$$

2. Обробка результатів непрямих вимірів

Часто значення фізичної величини A не вимірюється безпосередньо, а розраховується як функція інших наближених величин (експериментально виміряних), кожна з яких має свою абсолютну похибку:

$$A = F(A_1, A_2, \dots, A_k).$$

Визначення величини A в такому випадку називають непрямим виміром. Результат для побічно виміряної величини A одержують за наступною схемою:

- 1) середнє значення A_{cp} підраховують за середнім значенням величин, від яких залежить величина A :

$$A_{cp} = F(A_{cp,1}, A_{cp,2}, \dots, A_{cp,k}).$$

Якщо для розрахунку величини A поряд з експериментально виміряними використовуються табличні значення фізичних величин, то останні беруть із такою точністю, щоб їхні відносні похибки були менші відносних похибок інших величин;

- 2) за видом функціональної залежності величини A від безпосередньо виміряних величин розраховують відносну δA й абсолютну ΔA похибки побічно обумовленої величини. При цьому похибка результату визначається похибками вихідних даних. Формули

для розрахунку похибок побічно вимірюваної величини A з величин похибок результатів безпосередніх вимірів для найбільш простих і функціональних залежностей, що часто зустрічаються, наведені в табл. 1;

3) остаточний результат визначення величини A можна представити у вигляді:

$$A = A_{cp} \pm \Delta A.$$

Таблиця 1

Формули для розрахунку похибок побічно вимірної величини A

Функціональна залежність	Відносна похибка δA	Абсолютна похибка ΔA
$A = A_1 + A_2$	$\frac{\Delta A_1 + \Delta A_2}{A_1 + A_2}$	$\Delta A_1 + \Delta A_2$
$A = A_1 - A_2$	$\frac{\Delta A_1 + \Delta A_2}{A_1 - A_2}$	$\Delta A_1 + \Delta A_2$
$A = A_1 \cdot A_2$	$\frac{\Delta A_1}{A_1} + \frac{\Delta A_2}{A_2}$	$A_2 \Delta A_1 + A_1 \Delta A_2$
$A = \frac{A_1}{A_2}$	$\frac{\Delta A_1}{A_1} + \frac{\Delta A_2}{A_2}$	$\frac{\Delta A_1}{A_2} + \frac{A_1 \Delta A_2}{A_2^2}$
A_1^n	$n \frac{\Delta A_1}{A_1}$	$n A_1^{n-1} \Delta A_1$
$A = \ln A_1$	$\frac{1}{\ln A_1} \frac{\Delta A_1}{A_1}$	$\frac{\Delta A_1}{A_1}$

Зазначеним вище способом може бути оцінена гранична похибка виміру, тобто величина, що свідомо перевищує величину реальної похибки. При обчисленні граничної похибки передбачається, що помилки виміру різних величин підсумовуються таким чином, що вони взаємно підсилюють одна одну. На практиці іноді може мати місце часткова взаємна компенсація похибок.

3. Обчислення без точного обліку похибок

При масових обчисленнях часто не враховують похибку кожного окремого результату й судять про похибку наближеного значення величини (числа), зазначаючи кількість вірних значущих цифр у цьому числі. Якщо число A має n вірних значущих цифр, то його відносна похибка визначається нерівністю:

$$\delta A \leq (z \cdot 10^{n-1})^{-1},$$

де z – перша значуща цифра числа A .

У числа A з відносною похибкою δA вірні n значущих цифр, де n – найбільше число, що задовольняє нерівності:

$$(1 + z) \cdot \delta A \leq 10^{n-1}.$$

Виконуючи різні математичні дії з наближеними числами, користуються правилами підрахунку значущих цифр:

1. При додаванні й відніманні наближених чисел у результаті слід зберігати стільки десяткових знаків після коми, скільки їх у наближеному даному з найменшим числом.

2. При множенні й діленні в результаті слід зберігати стільки значущих цифр, скільки їх має наближене дане з найменшим числом значущих цифр.

3. При піднесенні до ступеню у результаті слід зберігати стільки значущих цифр, скільки їх має піднесене до ступеню наближене число.

4. У всіх проміжних результатах варто зберігати на одну цифру більше, ніж рекомендують попередні правила; в остаточному результаті ця "запасна цифра" відкидається.

5. Якщо деякі дані мають більше десяткових знаків після коми або значущих цифр, чим інші, їх попередньо варто округлити, зберігаючи тільки одну зайву цифру.

6. Якщо деякі дані (зазвичай табличні) можна брати з довільною точністю, то для одержання результату з n цифрами ці дані варто брати з $n+1$ цифрами.

При дотриманні цих правил можна вважати, що в середньому отримані результати будуть мати всі знаки вірними, хоча іноді можлива помилка в кілька одиниць останнього знака. Якщо наближене число містить зайві (або невірні) знаки, його варто округлити. При округленні зберігаються тільки вірні знаки; зайві знаки відкидаються, якщо відкинути першу цифру, що, більше 4, то остання збережена цифра збільшується на одиницю. Якщо відкинути частину, що складається тільки з однієї цифри 5, то округлення виконується так, щоб остання цифра залишалася парною. При округленні виникає додаткова похибка, що не перевищує половини одиниці розряду останньої значущої цифри округленого числа. Тому, щоб після округлення всі знаки були вірні, похибка до округлення не повинна перевищувати половини одиниці того розряду, до якого передбачається робити округлення.

3.2. ПРАВИЛА СКЛАДАННЯ ТАБЛИЦЬ І ПОБУДОВИ ГРАФІКІВ

Результати будь-якого експерименту, у тому числі і лабораторної роботи, повинні бути зареєстровані в лабораторному журналі; при цьому необхідно прагнути до сполучення стислості записів з їхньою вичерпною повнотою. Результати вимірів і розрахунків доцільно наводити у вигляді таблиць і графіків.

Таблиця обов'язково повинна мати назву. Експериментальні дані послідовно заносяться у відповідні стовпці таблиці; у верхній частині стовпця обов'язково вказується найменування й одиниця виміру наведеної величини. При занесенні в таблицю чисельних величин виду $y = x \cdot 10^n$ у рядках таблиці проставляється тільки величина x , а позначення фізичної величини записується у верхній частині стовпця як $y = x \cdot 10^{-n}$ (аналогічно подібні величини наносять і на осі координат графіків). Кожне число в таблиці повинне містити не більше й не менше значущих цифр, чим дозволяє точність експериментальних даних.

Графічне зображення результатів експерименту й розрахунків дозволяє більш наочно уявити характер зміни досліджуваної величини – наявність екстремумів, точок перегину, граничних значень, періодичність і т. д.; за допомогою графіків можна робити диференціювання та інтегрування, навіть не знаючи аналітичного вираження графічно представленої залежності. При побудові графіків варто керуватися наступними правилами:

1. Графік будується на міліметровому папері або в комп'ютерній програмі.

2. Значення незалежної змінної (аргументу) відкладають по осі абсцис, значення функції – по осі ординат графіка.

3. Осі координат графіка обов'язково повинні бути позначені (назва й одиниця виміру величини, що відкладаються по даній осі). Варто прагнути до того, щоб графік залежності розташовувався в першій чверті Декартової системи координат; якщо величини функції Y або аргументу X негативні, осі координат при необхідності позначають як Y або X .

4. Нанесені на графік експериментальні точки повинні бути добре помітні. Велике значення при побудові графіків має вибір масштабу. Будуючи графік необхідно прагнути, по можливості, до більш повного використання його площі, тому перетинання осі абсцис й осі ординат може мати будь-які координати (рис. 1). З метою підкреслення характерних ознак зміни функції (наявність екстремумів, точок перегину й т. д.) іноді необхідно відносно збільшити масштаб функції й зменшити масштаб аргументу.

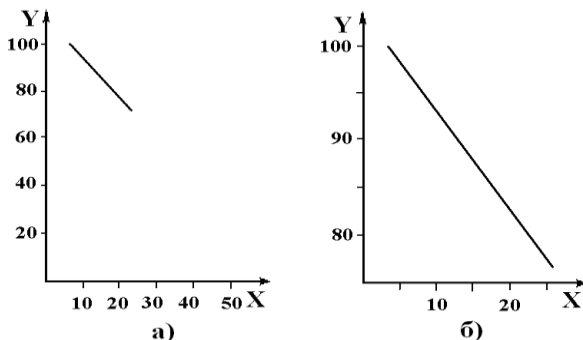


Рис. 1. Побудова графіка: а – неправильно, б – правильно

Крива, що виражає залежність $y = f(x)$, повинна бути плавною, хоча можливі й перегини, що відповідають порушенню безперервності функції. В останньому випадку необхідно достатнє число експериментальних точок, що підтверджують наявність стрибка. Лінія графіка залежності (пряма або крива) повинна проходити наскільки можливо близько до експериментальних точок, однак не обов'язково через кожну з них; число точок по обидві сторони лінії повинно бути приблизно однаковим. Згідно графіку залежності за допомогою графічної екстраполяції або інтерполяції можна знайти значення функції й аргументу, які не визначалися експериментально. *Інтерполяцією* називають визначення значення функції, що перебуває між її вимірними значеннями. *Екстраполяцією* називають визначення значення функції, що відповідає деякому значенню аргументу, що лежить за межами експериментальних даних. Точність екстраполяції, особливо при значному її інтервалі, звичайно невелика.

3.3. МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО НАПИСАННЯ РЕФЕРАТУ

Реферат є важливою складовою частиною самостійної роботи студента. При написанні реферату студент набуває навичок наукового викладення матеріалу та умінь узагальнювати факти, робити на їх основі теоретичні і практичні висновки. В майбутньому ці навички та вміння знадобляться студенту при написанні курсових і дипломних робіт.

Студент повинен чітко усвідомлювати мету написання реферату. Головною метою написання реферату є набуття більш глибокого розуміння заданої проблеми на основі теоретичних знань, одержаних

при вивченні фізичної хімії, і набуття досвіду володіння науковим стилем.

Реферат є невеличким науковим дослідженням, що дозволяє виявити різноманітність підходів до тієї чи іншої проблеми. При підготовці до написання студент повинен вивчити необхідну літературу з предмету даного дослідження, коротко і чітко викласти думки різних науковців і, по можливості, дати своє розуміння заданої проблеми.

Написання реферату включає наступні етапи підготовки:

- Пошук літератури за темою.
- Вибіркове читання і конспектування літератури за темою.
- Написання плану реферату і складання списку використаних літературних джерел.
- Написання вступу.
- Написання основної частини реферату.
- Написання висновків.
- Оформлення реферату.

Реферат повинен мати наступну структуру:

Титульний лист.

Зміст реферату із зазначенням сторінок.

Вступ – (1,5 – 2 стор.).

Основна частина – один, два або три параграфи – (12 – 15 стор.).

Висновки – (1 – 2 стор.).

Список літератури (не менше 8 – 10 найменувань).

Об'єм реферативного дослідження повинен складати 15 – 20 сторінок друкованого тексту (1800 знаків на сторінці) формату А4 (210x297 мм). Всі поля – 20 мм, шрифт «Times New Roman» – 14, інтервал рядків – 1,5.

У вступі повинно бути наведено обґрунтування теми дослідження, його мета, задачі, дана характеристика використаних досліджень. В основній частині реферативного дослідження повинна бути висвітлена позиція вітчизняних і зарубіжних авторів за досліджуваною проблемою, теоретичне викладення суті проблеми.

Студент повинен продемонструвати вміння користуватися методами наукового аналізу, чітко дотримуватись збереження єдиного стилю. Зміст і структура реферату повинні відображати логіку викладу матеріалу (посилка – доведення – висновок).

У висновках потрібно узагальнити матеріал, викладений в основній частині. Необхідно також висловити та обґрунтувати особисту позицію з досліджуваної теми. Тематика реферативних досліджень наведена в додатку А.

Розділ 1. ТВЕРДІ ТІЛА І РІДИНИ

Лабораторна робота № 1 КЛАСИФІКАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

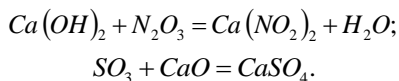
Короткі теоретичні відомості

Найважливішими класами неорганічних сполук за функціональними ознаками є: оксиди, кислоти, основи, амфотерні гідроксиди, солі.

Оксидами називаються бінарні оксигеновмісні сполуки, в яких Оксиген виявляє негативний ступінь окиснення -2 . Отже, до оксидів належать майже всі бінарні сполуки елементів з Оксигеном, крім сполуки Оксигену з Флуором OF_2 . Ця сполука відноситься до флуоритів, оскільки Оксиген в ній має ступінь окиснення $+2$. За хімічними властивостями оксиди поділяються на солетворні і несолетворні. Солетворні в свою чергу поділяються на основні, кислотні та амфотерні.

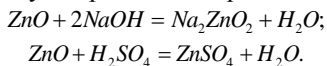
Основними оксидами називаються оксиди, гідрати яких є основами. До основних оксидів належать оксиди металів (не всі): Li_2O , Na_2O , K_2O , MnO , CrO , BaO , CaO та інші. Основні оксиди здатні реагувати з ангідридами кислот та кислотами і не реагують з основними оксидами та основами.

Кислотними оксидами називаються оксиди, які з водою утворюють кислоти. Тому кислотні оксиди часто називають ангідридами кислот. До кислотних оксидів належать V_2O_5 , CrO_3 , MnO_3 , SO_3 , CO_2 тощо. Кислотні оксиди не взаємодіють між собою і з кислотами, вступають у реакції з основними оксидами та основами. Наприклад:



В результаті таких реакцій утворюються солі.

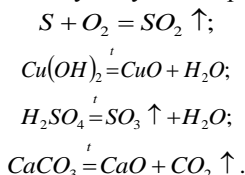
Амфотерні оксиди одночасно виявляють властивості кислотних і основних оксидів: у разі дії на них кислот або ангідридів вони ведуть себе як основні, а в разі дії основних оксидів або основ – як кислотні. Наприклад, амфотерний оксид цинку ZnO з гідроксидом натрію і сульфатною кислотою реагує за рівняннями реакцій:



До амфотерних оксидів належать: Al_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3 , BeO , SnO , Sb_2O_3 тощо. Амфотерні оксиди у воді не розчиняються.

Якщо метал утворює декілька оксидів, то основними, як правило, бувають ті, в яких метал виявляє нижчий ступінь окиснення. Оксиди, в яких метал знаходиться в проміжному ступені окиснення здебільшого амфотерні, а оксиди, в яких метали виявляють ступені окиснення 5, 6, 7 майже завжди кислотні.

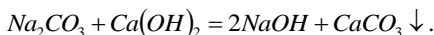
Найпростіші оксиди добувають безпосереднім окисненням елементів киснем, термічним розкладанням основ, кислот і солей, які містять Оксиген. Прикладами можуть бути такі реакції:



Згідно з номенклатурними правилами ІЮПАК, якщо елемент утворює кілька оксидів, то в їх назвах зазначають ступінь окиснення електропозитивного елемента римською цифрою в дужках після назви сполуки. Наприклад: FeO – ферум(II) оксид, Fe_2O_3 – ферум(III) оксид, CuO – купрум(II) оксид, Cu_2O – купрум(I) оксид.

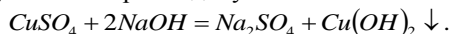
Основами називаються сполуки, до складу яких входять атом металу і гідроксильні групи – OH . Число гідроксильних груп у молекулі основи відповідає валентності металу і визначає кислотність основи. Наприклад, $NaOH$ – однокислотна основа; $Ca(OH)_2$ – двокислотна основа.

Добувають основи декількома способами. Розчинні основи (луги) у виробництві добувають електролізом водних розчинів їх солей ($NaCl$, KCl тощо), а також дією на розчини їх карбонатів гашеним вапном:

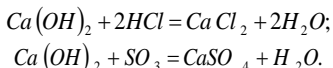


У лабораторних умовах луги можна добути також дією води на лужні і лужноземельні метали або їхні оксиди.

Нерозчинні основи добувають дією розчинних основ на солі того металу, основу якого потрібно добути:



Основи взаємодіють з кислотами та кислотними оксидами з утворенням солей:



За номенклатурними правилами ІЮПАК речовини, які містять ОН-групи називаються гідроксидами. Якщо елемент утворює декілька гідроксидів, то в його назві позначають ступінь окиснення металу римською цифрою в дужках після назви гідроксиду: $Cu(OH)_2$ – купрум(II) гідроксид, $Fe(OH)_2$ – ферум(II) гідроксид, $Fe(OH)_3$ – ферум(III) гідроксид. Існують також інші назви гідроксидів: $Fe(OH)_2$ – ферум дигідроксид тощо.

Кислотами називаються сполуки, що містять у молекулах атоми Гідрогену, здатні заміщуватись на атоми металу з утворенням солей. За кількістю таких атомів Гідрогену у кислоті визначається основність кислоти: HCl – одноосновна кислота, H_2SO_4 – двохосновна кислота, H_3PO_4 – трьохосновна тощо.

За міжнародною номенклатурою назви безоксигеновмісних кислот складаються з назви елемента чи групи атомів, які утворюють кислоту та слова «гідроген» з додаванням суфікса -ід або -ид. HCl – гідроген хлорид, HBr – гідроген бромід, H_2S – дигідроген сульфід.

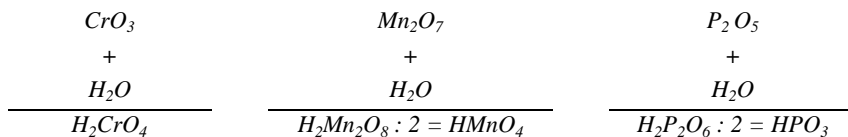
За міжнародною номенклатурою назви оксигеновмісних кислот утворюють від кореня латинської назви кислотоутворювального елемента з додаванням:

- при найменшому ступені окиснення додається префікс гіпо- та суфікс -ід або -ид ;
- при дещо більшому ступені окиснення -ит або -іт;
- при вищому ступені окиснення – суфікс –ат;
- закінчення – на та слова кислота.

Наприклад:

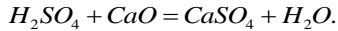
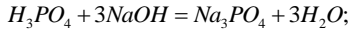
HNO_2	нітритна кислота;	HNO_3	нітратна кислота;
H_2SO_4	сульфатна кислота;	H_2SO_3	сульфітна кислота;
H_2CrO_4	хроматна кислота;	H_2CO_3	карбонатна кислота;
HCl	хлоридна кислота;	H_2S	сульфідна кислота;
HPO_3	метафосфатна кислота;	H_3PO_4	ортофосфатна кислота;
H_3PO_3	ортофосфітна кислота;	$HMnO_4$	перманганатна кислота;
$HClO$	гіпохлоритна кислота;	$HClO_2$	хлоритна кислота;
$HClO_3$	хлоратна кислота;	$HClO_4$	перхлоратна кислота.

Для складання формули кислоти із відповідного ангідриду (оксиду), необхідно до формули ангідриду додати воду:

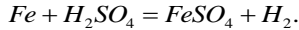


Хімічні властивості кислот:

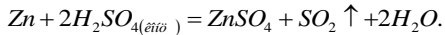
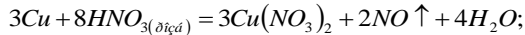
1. Кислоти реагують з основами, вступаючи в реакцію нейтралізації і з основними оксидами. Наприклад:



2. Водні розчини розбавлених кислот (крім нітратної) реагують з металами, які стоять в ряду активностей лівіше водню, з витісненням H_2 та з утворенням солей. Наприклад:



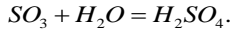
3. З концентрованою H_2SO_4 та HNO_3 (розбавленою та концентрованою) метали взаємодіють без виділення H_2 . Наприклад:



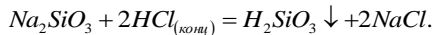
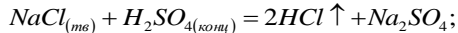
4. Розчини кислот кислі на смак, змінюють колір індикаторів: синього лакмусу – на червоний, метилоранжевого – на червоний.

Способи одержання кислот:

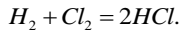
1. Взаємодія ангідридів кислот з водою. Наприклад:



2. Взаємодія солей з кислотами. Діючи на розчинні солі сильними кислотами (як правило сульфатною), одержують слабкі чи леткі кислоти. Наприклад:

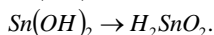
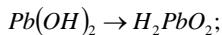


3. Синтез із простих речовин. Цим способом одержують водень елементні сполуки, водні розчини яких є кислотами. Наприклад:

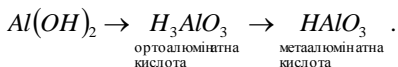


Амфотерні гідроксиди є продуктами хімічного приєднання води до амфотерних оксидів. Їх одночасно можна розглядати і як кислоти, і як основи, тобто такі сполуки, в яких Гідроген може заміщуватись на атоми металу, а гідроксильна група – на кислотний залишок. Тому амфотерні гідроксиди виявляють подвійні властивості і в хімічних реакціях можуть виступати як основою так і кислотою. Загальні формули амфотерних гідроксидів можуть бути записані і як формули кислот і як формули основ. Загальна формула амфотерних гідроксидів $R(OH)_n$, де n – ступінь окиснення елемента ($n = +2; +3$; інколи $+4$). До складу амфотерних гідроксидів можуть входити дві, три, чотири гідроксильні групи.

Для складання формул амфотерних гідроксидів як кислот необхідно розкрити дужки у формулі основи. Наприклад:



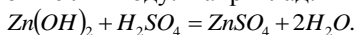
При цьому деякі амфотерні гідроксиди, у яких ступінь окиснення +3; +4, можуть існувати як у формі ортокислоти, так і у формі метакислоти. Наприклад:



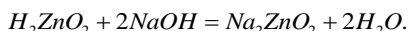
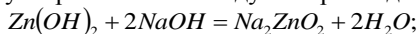
В хімічних реакціях амфотерні гідроксиди реагують, як правило, у формі метакислоти.

Хімічні властивості амфотерних гідроксидів:

1. При взаємодії з кислотами амфотерні гідроксиди поведуть себе як основи, утворюючи сіль і воду. Наприклад:



2. При взаємодії з основами амфотерні гідроксиди поведуть себе як кислоти утворюючи сіль і воду. Наприклад:



Солі – це складні речовини, до складу яких завжди входять атоми металу (катіони) і кислотні залишки (аніони). Винятком є катіон амонію.

Солі поділяються на середні, кислі, основні, подвійні та змішані.

Середні солі є продуктами повного заміщення атомів Гідрогену в кислоті на атоми металу.

При складанні загальних формул середніх солей необхідно сполучити атоми металу та кислотні залишки в молекулу солі так, щоб сумарний заряд атомів металу був рівний за величиною сумарному заряду кислотних залишків.

В назвах солей найбільш широко використовується міжнародна номенклатура, згідно якої назви середніх солей складаються із назви металу та кислотного залишку. Якщо метал має змінну валентність, то її вказують у дужках римськими цифрами після назви металу. Наприклад: $CaSO_4$ – кальцій сульфат; $Fe_2(SO_4)_3$ – ферум(III) сульфат тощо.

Кислі солі є продуктами неповного заміщення атомів Гідрогену в багатоосновній кислоті на атоми металу. Одноосновні кислоти (HCl , HNO_3 та інші) містять тільки один атом Гідрогену, здатний

заміщуватись на метал. Тому такі кислоти кислих солей не утворюють. Приклади кислих солей та їх назв: $KHSO_4$ – калій гідроген сульфат; KH_2PO_4 – калій дигідроген фосфат, K_2HPO_4 – дикалій гідрогенфосфат тощо.

Основні солі є продуктами неповного заміщення гідроксильних груп в основах на кислотні залишки. Однокислотні основи ($NaOH$, KOH) містять лише одну гідроксильну групу, яка може заміщуватись на кислотний залишок. Тому такі основи не утворюють основних солей.

Заряд катіону основної солі дорівнює алгебраїчній сумі зарядів металу та незаміщених гідроксильних груп. Наприклад: $Mg(OH)_2$ – основа, $MgOH^+$ ($[Mg^{+2}(OH)^{-1}]^+$) – катіон.

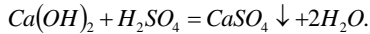
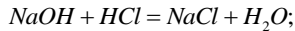
Приклади основних солей та їх назв: $Fe(OH)_2Cl$ – ферум дигідроксохлорид, $FeOHCl_2$ – ферум гідроксодихлорид, $(MgOH)_2SO_4$ – димагній дигідроксосульфат і т.д.

Подвійні солі містять два катіони різних металів, зв'язані з однаковим кислотним залишком. Їх формули записують або у вигляді двох солей через крапку: $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ або, разом $KAl(SO_4)_2$.

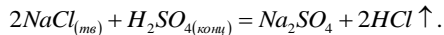
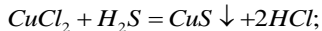
Змішані солі містять два аніони різних кислот та катіон одного металу. Наприклад: $Cl - Ca - OCl$ або $CaOCl_2$.

Способи одержання солей:

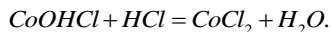
1. Взаємодія кислот з основами. Наприклад:



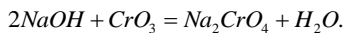
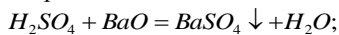
2. Взаємодія кислот з солями. Для здійснення цієї реакції необхідно, щоб сіль, яка утворюється випадала в осад, або щоб нова кислота була більш легкою, ніж вихідна. Наприклад:



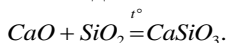
При дії надлишку кислоти на середні солі цим методом одержують кислі солі, переводять основні солі в середні. Наприклад:



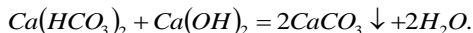
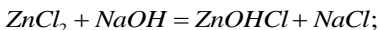
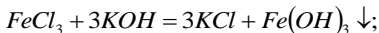
3. Взаємодія кислот з основними оксидами та лугів з кислотними оксидами. Наприклад:



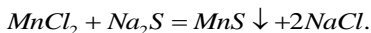
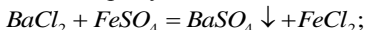
4. Взаємодією основних оксидів з кислотними. Наприклад:



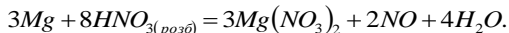
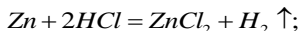
5. Взаємодія основ з солями. Цим методом одержують середні солі, нерозчинні основи, основні солі, переводять кислі солі в основні. Наприклад:



6. Взаємодія між двома солями. Ці реакції протікають до кінця в тому випадку, якщо один із продуктів випадає в осад. Наприклад:



7. Взаємодією металів з кислотами. Метали, які стоять в ряду активностей лівіше Гідрогену реагують з розбавленими кислотами з утворенням солей. Наприклад:



Експериментальна частина

Дослід 1. Добування купрум(II) оксиду розкладанням купрум(II) гідроксиду.

Діючи на розчин купрум(II) сульфату надлишком лугу, добудьте купрум(II) гідроксид. Нагрійте його. Спостерігайте за зміною кольору. Напишіть рівняння реакцій одержання купрум(II) гідроксиду та його розкладу. Поясніть зміну кольору осаду.

Дослід 2. Добування солей та основ.

До купрум(II) оксиду (добутого в попередньому досліді, додайте 2 мл H_2SO_4 (2 Н) і нагрійте до повного розчинення. (Яка сполука утвориться?). Зверніть увагу на колір добутого розчину. Розлийте цей розчин у дві пробірки. У першу насипте трохи залізних ошукрок та збовтайте. Спостерігайте, як змінюватиметься колір розчину та ошукрок. У другу додайте розчину лугу ($NaOH$). Спостерігайте колір утвореного осаду. Напишіть послідовно всі рівняння реакцій і дайте належне пояснення всім змінам, які спостерігали.

Дослід 3. Добування солі за допомогою обмінної реакції.

Потрібно добути 5 г $BaSO_4$, виходячи з $BaCl_2$ та $MgSO_4$. За рівнянням реакції розрахуйте потрібну кількість обох солей. Проведіть

дослід. Спостерігайте, як випадатиме осад. Напишіть рівняння реакції, яку спостерігали, поясніть зміни.

Дослід 4. Одержання малорозчинної основи алюміній гідроксиду та вивчення його хімічного характеру.

В дві пробірки помістити по чотири краплі розчину алюміній сульфату і додати по чотири краплі розчину амоній гідроксиду. Спостерігайте утворення осаду. В одну пробірку з утвореним осадом додайте чотири краплі розчину сульфатної кислоти, а в іншу чотири краплі розчину натрій гідроксиду. Спостерігайте зміни, що відбуваються. Напишіть рівняння реакцій, які спостерігали, поясніть зміни. Зробіть висновок про хімічний характер добутого алюміній гідроксиду.

Запитання для контролю знань

1. Як класифікують кислоти за їх окиснювальною здатністю, за складом та за силою?
2. Перерахуйте способи одержання оксидів.
3. Перерахуйте способи одержання кислот.
4. Перерахуйте способи одержання розчинних та нерозчинних основ.
5. Перерахуйте способи одержання середніх солей.
6. Перерахуйте способи одержання подвійних та змішаних солей.
7. Класифікація солей.
8. Класифікація оксидів.

**Лабораторна робота № 2
КРИСТАЛІЧНИЙ СТАН РЕЧОВИНИ
КРИСТАЛОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МІНЕРАЛІВ**

Короткі теоретичні відомості

В земній корі та на її поверхні в результаті різноманітних геологічних процесів сформувалося і продовжує формуватися велика кількість мінералів певного хімічного складу. Цей склад неоднаковий не тільки для окремих груп мінералів і їх різновидностей, він різноманітний і для різних регіонів планети, глибин, а також для способів їх формування. Отже, в залежності від фазового стану

мінералоутворюючого середовища, його хімічного складу, температури і тиску в земній корі чи на її поверхні, утворюється велика кількість мінеральних видів, різновидностей та індивідів з певним хімічним складом, кристалоструктурними, кристалохімічними, фізичними, морфологічними та іншими особливостями.

До складу мінералів в тій чи іншій кількості входять практично всі хімічні елементи таблиці Д. І. Менделєєва. Залежно від вмісту і ролі в побудові мінералу всі хімічні елементи діляться на дві основні групи: головні структуроутворюючі елементи і другорядні елементи-домішки.

Головні структуроутворюючі елементи визначають самостійність того чи іншого мінерального виду і заповнюють в кристалічній структурі структурні вузли. Вміст основних хімічних елементів складає від декількох до десятків відсотків. До таких елементів відносяться *O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Mn, K, Na* та інші. Серед перерахованих елементів найбільше значення, як структуроутворюючі, мають *O, Si, Al, Mg, Fe*. Вони, як структуроутворюючі, входять до складу більшості відомих мінералів.

Елементи-домішки містяться в мінералах в незначних кількостях і складають долі відсотка або декілька відсотків.

Якщо головні структуроутворюючі елементи розміщуються у вузлах просторових ґраток, то роль елементів-домішок подвійна. По-перше, вони можуть розміщуватись у вузлах просторової ґратки, заміщуючи головні структуроутворюючі елементи, і, по-друге – в пустотах між окремими структуроутворюючими елементами або ж їх групами (рис. 2). Як видно з рисунка, головні структуроутворюючі елементи O^{2-} , Si^{4+} , Al^{3+} і Be^{2+} в берилі розміщуються в просторових вузлах, а другорядні Na^+ , H_2O – в пустотах. При цьому Cr^{3+} розміщується в просторових вузлах структури, заміщаючи Al^{3+} .

Залежно від хімічного складу всі мінерали поділяють на:

– *гомоатомні мінерали* – прості мінеральні речовини, складені одним хімічним елементом (*Au, Ag, Cu, Pt, Os, Ir, C, S*), і ті, які утворюють тверді розчини: електрум (*Au, Ag*), поліксен (*Pt, Fe*) та інші;

– *гетероатомні мінерали* – складні сполуки, які мають різноманітний хімічний склад. Серед них виділяють:

Бінарні сполуки – часто це середні солі, до складу яких входять – катіон і аніон (галеніт – PbS , флюорит – CaF_2), хоча в подвійних солях на один аніон припадає декілька катіонів (халькопірит – $CuFeS_2$, перовскіт – $CaTiO_3$).

Комплексні солі – це похідні різних кислот, в яких гідроген заміщується металом. Для цього типу мінералів характерна наявність так званих комплексних аніонів ($[SiO_4]^{4-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[CO_3]^{2-}$, $[SO_4]^{2-}$ та ін.),

з'єднання яких в кристалічній структурі відбувається через найближчі атоми оксигену сусідніх аналогічних груп, або ж через різні катіони і, частково, через додаткові аніони.

Подвійні солі – мінерали, в яких є два або більше типів катіонів, які розміщуються у відповідних місцях кристалічної ґратки. При цьому кислотний залишок в обох солях однаковий (доломіт – $Ca[CO_3] \cdot Mg[CO_3]$), хоча бувають і подвійні солі з різними кислотними залишками (*каїніт* – $K[Cl]Mg[SO_4] \cdot 3H_2O$).

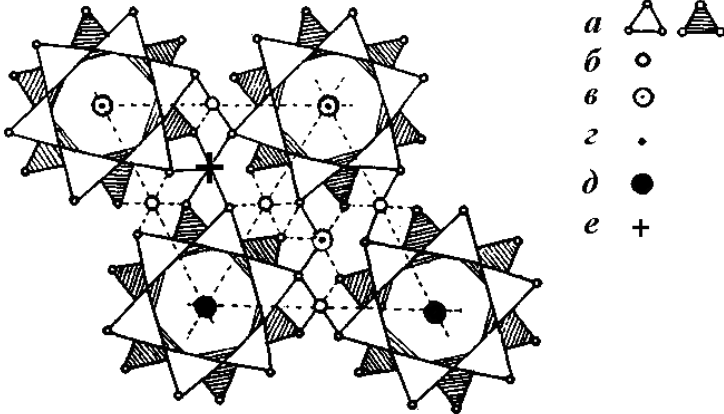


Рис. 2. Характер розміщення хімічних елементів в кристалічній ґратці берилу: а – силіційоксигені тетраедри $[SiO_4]^{4-}$; б – катіони Be^{2+} ; в – катіони Al^{3+} ; г – додаткові катіони Na^+ ; д – вода H_2O ; е – Cr^{3+} , який ізоморфно заміщає Al^{3+}

Особлива роль відводиться вивченню хімічного складу мінералів, які належать до карбоновмісних молекулярних сполук (бурштин, парафін). Незважаючи на те, що вони також є похідними різних кислот (в основному органічних), їх склад, кристалічна ґратка, типи зв'язку між структуроутворюючими вузлами мають свою специфіку.

При визначенні і вивченні хімічного складу мінералів необхідно звернути увагу на так званий закон П. Грота. Статистично зіставляючи хімічний склад мінералів з їх зовнішньою формою, особливо з симетрією кристалів мінералів, П. Грот сформулював наступний закон: «Чим простіший хімічний склад кристалічної речовини, тим вища симетрія його кристалів, і, навпаки, чим складніший хімічний склад кристалічної речовини, тим нижча симетрія його кристалів». Однак, враховуючи, що закон статистичний, в ньому є і ряд своїх винятків (наприклад, кристали сірки, графіту та ряд ін.).

1. Ізоморфізм та ізоморфні заміщення в мінералах

При вивченні хімічного складу мінералів та їх кристалохімічних особливостей належна роль відводиться явищам ізоморфізму. *Ізоморфізм* – це властивість хімічних елементів заміщати один одного в кристалічних ґратках, не порушуючи їх будови (рис. 3). Явища ізоморфізму властиві як головним структуроутворюючим елементам, так і елементам-домішкам.

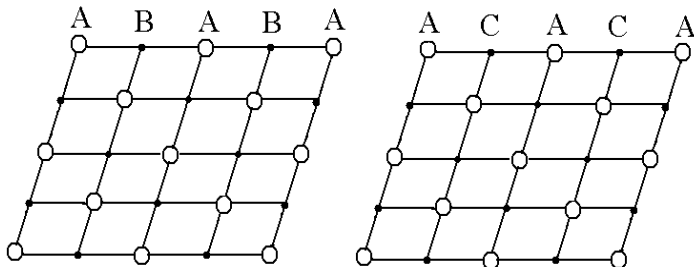


Рис. 3. Схема ізоморфного заміщення хімічних елементів в площинній сітці кристалічної ґратки

В мінералах виділяють два основні типи ізоморфізму: а – ізовалентний і б – гетеровалентний.

При *ізовалентному* ізоморфізмі в кристалічній ґратці заміщують один одного елементи однакової валентності: $K^+ \leftrightarrow Rb^+$, $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg^{2+}$, $Sr^{2+} \leftrightarrow Ba^{2+}$, $Y^{3+} \leftrightarrow La^{3+}$, $Zr^{4+} \leftrightarrow Hf^{4+}$, $Nb^{5+} \leftrightarrow Ta^{5+}$ та інші.

Наочно це показано на рис. 3, на якому відтворена схема плоских сіток ізоморфних сполук типу AB і AC . При рівності іонних радіусів B і C відбувається їх повна заміна без геометричної зміни чи деформації площинної сітки і структури в цілому.

Типовим прикладом ізовалентного ізоморфізму є мінерали групи олівіну: форстерит – $Mg_2[SiO_4]$, олівін – $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, гортоноліт – $(Fe,Mg)_2[SiO_4]$, фаяліт – $Fe_2[SiO_4]$, в яких ізоморфно заміщуються Fe^{2+} і Mg^{2+} , утворюючи безперервний ізоморфний ряд. В цьому випадку ферум заміщує магній від 0 до 100 %.

Другий приклад ізовалентного ізоморфізму – циркон – $Zr[SiO_4]$, в якому чотирьохвалентний циркон Zr^{4+} ізоморфно заміщається чотирьохвалентним гафнієм Hf^{4+} . При цьому вміст в цирконі гафнію складає доли відсотка, тобто, по суті, він є розсіяним елементом. Як встановив В.І. Вернадський, при ізовалентному ізоморфізмі такі ізоморфні заміщення одних елементів іншими тісно пов'язані з термодинамічними умовами утворення мінералів. Згідно з цим висновком ним виведені відповідні ізоморфні ряди (рис. 4).

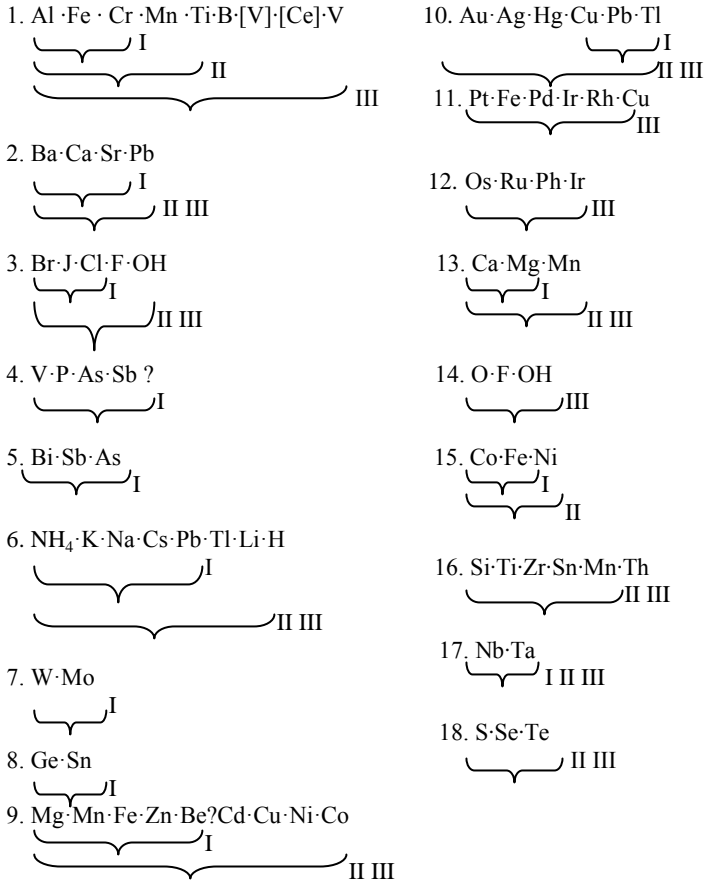


Рис. 4. Ізоморфні ряди хімічних елементів за В. І. Вернадським:
 I – низькі температури і тиски (кора вивітряння);
 II – високі тиски і середні температури (зона метаморфізму);
 III – високі температури і тиски (зона магматизму)

Крім термодинамічних умов (температура, тиск), можливість ізоморфних заміщень визначається також властивостями самих елементів, які заміщуються (іонний радіус, тип іонів), а також типом з'єднання (гратка, координаційне число та ін.). Однак при ізовалентному ізоморфізмі головна роль належить величині іонних радіусів елементів, які заміщуються. Згідно закону Гріма-Гольдшмідта: «Ізоморфна заміщувальність найбільш досконало проявляється тоді, коли

різниця іонних радіусів, які взаємозаміщуються, коливається в межах не більше 15 %».

Конкретизуючи закон Гріма-Гольдшміда, В. С. Соболев встановив, що «Здатність іонів до взаємозаміщення в кристалічних ґратках при однаковій валентності і типі іонів зменшується із збільшенням різниці іонних радіусів». Згідно з цим висновком, В. С. Соболевим було виділено три типи ізовалентного ізоморфізму:

- досконалий: $\frac{R_1 - R_2}{R_2} = 10 - 15\%$;
- безперервні змішані кристали в розплаві: $\frac{R_1 - R_2}{R_2} = 15 - 40\%$;
- заміщуваність недосконала і при високій температурі:
 $\frac{R_1 - R_2}{R_2} > 40\%$,

де R_1, R_2 – це іонні радіуси взаємозаміщуваних іонів.

При *гетеровалентному* ізоморфізмі в кристалічній ґратці мінералів заміщують один одного іони різної валентності, при цьому кількість ізоморфних елементів може бути однаковою ($Na^+ Si^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+} Al^{3+}$), а може бути різною ($Si^{4+} \leftrightarrow Na^+ Al^{3+}$, $2Al^{3+} \leftrightarrow 3Mg^{2+}$, $2Na^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$ та інші).

Як типовий приклад гетеровалентного ізоморфізму, нижче наведено ізоморфний ряд плагіоклазів, в яких одновалентний іон Na^+ заміщується двохвалентним іоном Ca^{2+} . При цьому надлишковий один заряд Ca^{2+} компенсується входженням в комплексний аніонний радикал трьохвалентного Al^{3+} замість чотирьохвалентного Si^{4+} , тобто два Si^{4+} заміщаються двома Al^{3+} з відповідною компенсацією через Ca^{2+} :

альбіт – (100–90 %) $Na[AlSi_3O_8]$ · (0–10 %) $Ca[Al_2Si_2O_8]$;
 олігоклаз – (90–70 %) $Na[AlSi_3O_8]$ · (10–30 %) $Ca[Al_2Si_2O_8]$;
 андезин – (70–50 %) $Na[AlSi_3O_8]$ · (30–50 %) $Ca[Al_2Si_2O_8]$;
 лабрадор – (50–30 %) $Na[AlSi_3O_8]$ · (50–70 %) $Ca[Al_2Si_2O_8]$;
 бітовніт – (30–10 %) $Na[AlSi_3O_8]$ · (70–90 %) $Ca[Al_2Si_2O_8]$;
 анортит – (10–0 %) $Na[AlSi_3O_8]$ · (90–100 %) $Ca[Al_2Si_2O_8]$.

Деякі закономірності гетеровалентного ізоморфізму були визначені О. Є. Ферсманом. Як видно з рис. 5, взаємозаміщення одних елементів іншими відбувається за відповідними діагоналями таблиці Д. І. Менделєєва.

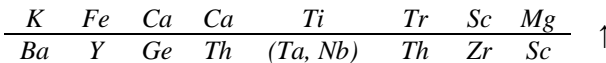
При формуванні мінералів зустрічаються випадки, коли в мінералотворному середовищі не вистачає головного структуротворчого хімічного елемента для утворення мінералу. В таких випадках пустуючі структурні вузли заповнюються іншими хімічними елементами. Таке

заміщення одержало назву *компенсаційного ізоморфізму*. Як приклад, можна навести часткове заміщення Ca^{2+} в апатиті $(Ca,Tr)[PO_4]_3(OH,F,Cl)$ рідкісними землями – Tr^{3+} .

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li 0,78	Be 0,34	B 0,15				
Na 0,98	Mg 0,78	Al 0,57	Si 0,39			
K 1,33	Ca 1,06	Sc 0,83	Ti 0,64			
Rb 1,49	Sr 1,27	Y 1,06	Zr 0,87	Nb 0,69	Mo 0,68	
Cs 1,65	Ba 1,43	Tr 1,22-0,99	Hf 0,86	Ta 0,69	W 0,68	Re 0,68

Рис. 5. Схема рядів спрямованого гетеровалентного ізоморфізму за О. С. Ферсманом

В мінералах досить часто буває, що один іон заміщує інший. В зворотньому порядку вони не заміщуються. Такий ізоморфізм має назву *спрямованого (полярного)*. Можливість ізоморфної заміни одного хімічного елемента на інший наведена на нижче поданій схемі, де показано, що елементи, розміщені в нижньому ряді, можуть заміщати елементи, які розміщені у верхньому, але не в зворотньому порядку.



Як приклад, можна навести заміну в польових шпатах Ba^{2+} на K^+ . Однак в барієвих мінералах K^+ ніколи не заміщує Ba^{2+} .

2. Додаткові іони і вода в мінералах

При вивченні хімічного складу мінералів, поряд з основними структуроутворюючими і другорядними елементами, в них можуть бути присутні так звані додаткові іони і вода.

Роль додаткових іонів полягає в тому, що вони компенсують відсутність валентностей як катіонної, так і аніонної груп. До додаткових іонів належать Cl^- , F^- , S^{2-} , OH^- , Na^+ , K^+ та деякі інші, які розміщуються в порожнинах або інших місцях кристалічної ґратки мінералу. При цьому додаткові іони часто змінюють як хімічні, так і фізичні властивості мінералу, до складу якого вони входять. Як приклад, можна навести входження в структуру апатиту таких додаткових аніонів як OH^- , Cl^- і F^- . Входження цих аніонів в структуру апатиту призводить до того, що утворюються три його різновидності: гідроксилапатит, фторапатит і хлорапатит із специфічними властивостями.

Вода, що входить в структуру мінералів, відіграє значну роль в їх будові і часто змінює фізичні та інші властивості. За характером зв'язування води в кристалічних ґратках виділяють три основні типи води: конституційну, кристалізаційну і адсорбційну.

Конституційна вода входить в кристалічні ґратки мінералів як структуроутворююча у вигляді іонів OH^- , H^+ і H_3O^+ . Вона виділяється з мінералу при високих температурах з наступним розпадом кристалічної структури. Як приклад, можна навести мусковіт $K(Al)_2(OH)_2[AlSi_2O_{10}]$.

Кристалізаційна вода входить в кристалічну ґратку не як структуроутворююча, а розміщується у вільному просторі – пустотах, між окремими іонами або ж їх групами у вигляді молекул H_2O . Її виділення з мінералу відбувається при порівняно невисоких температурах (до $600^\circ C$) і без порушення кристалічної структури. Типовими прикладами мінералів з кристалізаційною водою є гіпс – $Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$, гідроборацит – $Ca, Mg[B_6O_{11}] \cdot 6H_2O$ та ряд інших мінералів.

Адсорбційна вода присутня в мінералах у тріщинах, порах та інших пустотах у вигляді плівки і утримується механічними силами поверхневого натягу. Отже, в кристалічну структуру мінералу вона не входить і виділяється при температурі до $105^\circ C$.

3. Формули мінералів і методика їх виведення

Хімічний склад кожного мінералу визначається його хімічною формулою, яка показує які елементи входять до його складу і які між ними кількісні співвідношення. Існують два типи хімічних формул мінералів: емпіричні (молекулярні) і кристалохімічні (структурні).

Емпірична формула показує хімічний склад мінералу, виражений в оксидах, наприклад, як у форстериті $2MgO \cdot SiO_2$. Як видно, емпірична формула не відображає взаємозв'язків між окремими хімічними елементами цих груп, наявності чи відсутності додаткових аніонів, типів води тощо.

Кристало-хімічна формула мінералу показує не тільки якісний склад мінералу, але й дає уяву про тип хімічної сполуки, наявність відповідних додаткових іонів, ізоморфних домішок тощо. Числові коефіцієнти в кристалохімічній формулі відповідають атомним або молекулярним кількостям хімічних елементів в розрахунку на одну структурну комірку. Наприклад, кристалохімічна формула вказаного раніше форстериту має вигляд $Mg_2[SiO_4]$. Отже, з цієї формули видно, що Силіцій і Оксиген утворюють комплексні аніони $[SiO_4]^{4-}$, які з'єднуються між собою в кристалічній структурі через катіони Mg^{2+} .

Як емпіричні, так і кристалохімічні формули мінералів виводяться за даними їх валового хімічного складу з додатковими даними кількісного рентгеноспектрального аналізу, які подаються в атомних або молекулярних вагових відсотках.

При виведенні кристалохімічних формул мінералів використовують два способи визначення кількісних коефіцієнтів.

Перший спосіб – ґрунтується на відношенні між кількостями моль атомів головних структуроутворюючих елементів. Цей спосіб застосовується в основному для виведення хімічних формул бінарних сполук типу сульфідів, оксидів, деяких галоїдів та ін.

Задача 1. За одержаними результатами валового хімічного складу (табл. 1.1) вивести кристалохімічну формулу мінералу.

Таблиця 1.1

Приклад розрахунку кристалохімічної формули сульфідів (бурноніту)

Елементи	Кількість в %	Атомні кількості		Пропорційні числа	Формула і назва мінералу
		розрахунок	результат		
<i>Pb</i>	42,75	$\frac{42,75}{207,2}$	0,204	1	(Pb,Fe)CuSbS₃ бурноніт
<i>Fe</i>	0,22	$\frac{0,22}{56}$	0,004	–	
<i>Cu</i>	12,77	$\frac{12,77}{63,6}$	0,201	1	
<i>Sb</i>	24,76	$\frac{24,76}{121,8}$	0,206	1	
<i>S</i>	19,4	$\frac{19,4}{32}$	0,606	3	
	99,90				

Другий спосіб – ґрунтується на визначенні кількостей моль аніонів (O^{2-} , SO_4^{2-} , Cl , OH , F) в типовій формулі мінерального виду. Цей метод одержав назву оксигенного. Він застосовується для мінералів типу солей оксигеновмісних кислот (силікати, борати, фосфати та ін.).

Після визначення кількісних коефіцієнтів кристалохімічна формула мінералу записується в наступному порядку. Катіонна група ставиться перед аніонними або комплексними аніонами. Останні беруться в квадратні дужки. Додаткові іони (OH , F , Cl , O^{2-} , SO_3^{2-} та ін.) ставляться між катіонами і комплексними аніонами. Близькі атоми, які ізоморфно взаємозаміщуються, беруться в круглі дужки. При цьому елемент, який міститься в більшій кількості, ставиться на першому місці. Якщо таких елементів декілька, то їх вписують послідовно у міру зменшення їх вагової кількості в мінералі.

При визначенні ізоморфних пар необхідно керуватися геохімічними рядами В. І. Вернадського і О. Є. Ферсмана (рис. 4 і 5).

Враховуючи, що в результаті кількісного хімічного аналізу одержано валовий склад у відсотках окремих елементів, кристалохімічна формула виводиться через атомні кількості. При цьому, як видно з табл. 1.1, одержані дані хімічного аналізу кожного елемента діляться відповідно на його атомну масу (згідно з таблицею Д. І. Менделєєва). Пропорційні атомним кількостям числа і будуть числовими коефіцієнтами елементів в кристалохімічній формулі.

Задача 2. За одержаними результатами валового хімічного аналізу необхідно вивести кристалохімічну формулу мінералу класу силікатів наступного складу (табл. 1.2). Валовий склад представлений у відсотках окремих оксидів елементів.

Таблиця 1.2

Приклад розрахунку кристалохімічної формули силікатів (берилу)

Компоненти	Вміст в %	Молекулярні кількості	Молекулярні кількості ×1000	Молекулярні кількості в перерахунку на аніони	Молекулярні кількості в перерахунку на катиони	Результат ділення 3370/18=187,2	Кінцева операція	Кінцевий результат
1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	65,20	1,086	1086	2172		11,55	:2×1	5,77
Al_2O_3	16,12	1,156	1156	468		2,50	:3×2	1,66
Fe_2O_3	1,72	0,011	11	33		0,16	:3×2	0,10
BeO	13,08	0,523	523	523		0,79	:1×1	0,79
FeO	0,28	0,004	4	4		0,01		0,01
CaO	сл.							
MgO	1,04	0,026	26	26		0,13		0,13
MnO	сл.							
K_2O	0,16	0,002	2		1	0,01	×2:1	0,02
Na_2O	0,90	0,015	15		7	0,03	×2:1	0,06
Li_2O	0,18	0,006	6		3	0,02	×2:1	0,04
Rb_2O	сл.							
Cs_2O	сл.							
H_2O	2,40	0,133	133	133		0,71	×2	1,42
	99,08			3359	11			
				3370				

Виходячи з наявності BeO , вміст якого відповідає теоретичному, а також згідно інших методів дослідження (кристалооптичних, морфологічних, фізичних) встановлено, що проаналізований силікат – це берил з теоретичною кристалохімічною формулою $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$.

Аналізуючи вміст в хімічному складі цього берилу досить великого спектру різноманітних домішок, можна передбачити, що його кристалохімічна формула буде складною.

Для розрахунку кристалохімічної формули даного берилу найбільш раціональним є метод В. С. Соболева або так званий оксигеновий метод (табл. 1.2). Згідно з цим методом необхідно виконати наступні розрахункові операції:

1. Для одержання молекулярних кількостей кожного з оксидів їх відсотковий склад необхідно розділити на молекулярну масу (сума атомних мас), кожного з них відповідно (стовпчик 3).

2. Одержані молекулярні кількості для зручності арифметичних операцій помножити на 1000 (стовпчик 4).

При умові, що на кожний катіон (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Be^{2+}) припадає n Оксигену, одержані молекулярні кількості помножити на n (стовпчик 5). Наприклад: SiO_2 має 2 атоми Оксигену, тому значення стовпчика 4 помножити на 2: $1086 \cdot 2 = 2172$ і т. д.

3. За умови, що на один Оксиген припадає декілька катіонів, молекулярні кількості оксиду діляться на кількість катіонів (стовпчик 6).

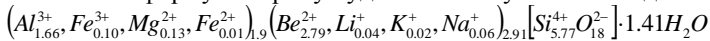
4. Обчислена молекулярна кількість всіх оксидів сумується (стовпчик 5 + стовпчик 6 = 3370) і ділиться на загальну кількість оксигену ($3370 : 18 = 187,2$) без врахування води (вода не є структуроутворюючою).

5. Молекулярні кількості кожного оксиду перераховуються на аніон або катіон (стовпчик 7) і діляться на 187,2.

6. Одержані результати множаться на первинне число катіонів і аніонів (стовпчик 8).

7. Кінцева цифра і є числовим індексом кожного з елементів, які входять до складу даного берилу (табл. 1.2).

Враховуючи правила ізоморфних замін головних структуроутворюючих елементів відповідними другорядними і взаємозв'язок між катіонною і аніонною групами, кінцева кристалохімічна формула берилу буде мати наступний вигляд:



Як видно з наведених розрахунків (табл. 1.2), хімічний склад кожного мінералу можна виразити кристалохімічною формулою, яка і дає уявлення не тільки про його хімічний склад, але й про хімічний тип мінералу, взаємозв'язок між структуроутворюючими елементами чи їх групами, а також додатковими іонами та ряд інших особливостей.

Експериментальна частина

Вивчення хімічного складу мінералів базується на кількісному і якісному визначенні хімічних елементів, які входять до їх складу. Серед методик, за якими визначається хімічний склад мінералів, найбільш поширеними є класичні хімічні методи, які дозволяють одержати кількісні валові відсотки вмісту окремих хімічних елементів або їх оксидів. Існують також якісний і кількісний, спектральний і рентгеноспектральний методи та ряд інших.

Для визначення домішок в кристалічних структурах, характеру взаємодії окремих елементів та інших кристалохімічних особливостей в останні роки використовуються методи ядерно-резонансної спектроскопії, оптичної електроскопії, ядерного парамагнітного резонансу, електронного парамагнітного резонансу та ряд інших методів. Однак ці методи визначення хімічного складу мінералів проводяться в спеціальних лабораторіях на спеціальному лабораторному обладнанні.

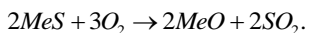
Для визначення якісного хімічного складу мінералів або при необхідності швидкого експрес-аналізу для попередньої діагностики використовується ряд методик, характеристика яких наведена нижче.

Дослід 1. Визначення окремих хімічних елементів в мінералах методом їх спалювання.

Для визначення у зразку мінералу певних хімічних елементів або їх сполук, які здатні горіти, достатньо парафінової свічки. Для цього досліджуваний зразок пінцетом вноситься в полум'я свічки. Так, при наявності у зразку вуглеводнів, вони спочатку починають розплавлятися, а потім загораються жовтим полум'ям з виділенням чорної кіптяви. Сам процес визначення вуглеводневих мінералів продовжується 3 – 4 хв. При визначенні в мінералі сірки (самородної) зразок також пінцетом вноситься в полум'я свічки. При наявності сірки вона також спочатку розплавляється, пухириться, а потім загоряється синім полум'ям, виділяючи дигідроген сульфід з різким запахом. Весь процес визначення сірки також не перевищує 3 – 4 хв.

Дослід 2. Визначення окремих хімічних елементів в мінералах, методом одержання нальотів на деревному вугіллі.

Багато хімічних реакцій застосовуються для якісного визначення в сульфідах окремих елементів за схемою:



Для цього подрібнений мінерал насипають в заглиблення, зроблене у шматку деревного вугілля, і спрямовують на нього потік полум'я за допомогою паяльної трубки або газового пальника. При

нагріванні зерна мінералу розжарюються і розкладаються, виділяючи леткі оксиди, які у вигляді нальоту осідають навколо заглиблення. Цей метод дозволяє за декілька хвилин встановити в мінералі оксиди арсену As_xO_y та деяких інших елементів і відповідно провести попередню діагностику мінералу.

Дослід 3. Визначення окремих хімічних елементів в мінералах методом одержання перлів.

Ряд мінералів – оксидів при їх сплавленні з бурою ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) або фосфорною сіллю ($NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O$) утворюють кольорові сплави – перли. Практично перли одержують наступним способом: на кінці платиного дроту діаметром 0,5 мм скручується петля діаметром 2 – 4 мм. Розпечена до червоного кольору петелька занурюється в порошок бури або фосфорну сіль, яка, розплавляючись, утворює в петельці прозору краплю, якою доторкаються до зерен досліджуваного мінералу і нагрівають їх у високотемпературному полум'ї. Зерна мінералу розплавляються (метали окиснюються або відновлюються) і забарвлюють, крапельку-перл у відповідний колір, характерний для того чи іншого елемента (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Кольори перлів хімічних елементів залежно від середовища

Елемент	Окиснювальне середовище	Відновлювальне середовище
<i>Fe</i>	Безбарвний	Блідо-зелений
<i>Mn</i>	Червонувато-фіолетовий	Безбарвний
<i>Cu</i>	Блакитний	Червоний
<i>Mo</i>	Безбарвний	Бурий
<i>Ni</i>	Червоно-бурий	Сірий
<i>Ti</i>	Безбарвний	Буро-фіолетовий
<i>Cr</i>	Жовто-зелений	Світло-зелений
<i>Co</i>	Синій	Синій

Дослід 4. Визначення окремих хімічних елементів (металів) в мінералах шляхом одержання з них металічних кульок.

Цей тип мікрореакцій проводиться методом відновлення металів в полум'ї паяльної трубки або газового пальника. Для одержання металеві кульки невелика (0,5 г) кількість подрібненого мінералу змішується з двома частинами соди і однією частиною вугільного порошку. Одержана суміш засипається в заглиблення деревного вугілля, змішується з декількома крапельками води і нагрівається в сильному полум'ї паяльної трубки або газового струменя. При інтенсивному нагріванні в суміші через 2 – 3 хв. утворюється кулька відповідного металу. Таким методом легко вдається одержати

металічні кульки свинцю (*Pb*), олова (*Sn*), сурми (*Sb*), цинку (*Zn*), бісмуту (*Bi*) та деяких інших металів.

Дослід 5. Визначення окремих хімічних елементів в мінералах за характером забарвлення полум'я.

Цей тип мікрореакцій базується на тому, що деякі хімічні сполуки в полум'ї розкладаються, їх пари іонізуються і забарвлюють полум'я в характерний колір.

Так, переважна більшість натрійвміщуючих мінералів, внесених в полум'я паяльної трубки, газового пальника або іншого джерела, забарвлюють його в жовтий колір. Так, мідьвміщуючі мінерали забарвлюють полум'я в зеленуватий колір. Це відноситься і до самородної міді.

Дослід №6. Визначення в мінералах присутності води.

Для визначення в мінералах води береться невелика кількість подрібненого мінералу (до 10 г) насипається у чисту і суху пробірку, яка закривається корком. Утримуючи пробірку похило, нагрівають її в полум'ї свічки або газового пальника. При наявності в мінералі води вона виділяється (випаровується), після чого конденсується і осідає на стінках пробірки в верхній її частині у вигляді крапель.

Дослід №7. Визначення мінералів-карбонатів.

Для визначення мінералів-карбонатів необхідно на поверхню мінералів нанести 2 – 3 краплі 10 % хлоридної кислоти (*HCl*). Якщо в мінералі присутні карбонатні іони, то під дією *HCl* утворюється карбонатна кислота, яка розкладається з виділенням газоподібного *CO₂*, тобто мінерал «закипає». Деякі мінерали виділяють карбонатну кислоту тільки в підігрітому стані.

Запитання для контролю знань

1. Від чого залежить різноманітність мінеральних видів, різновидностей та індивідів.
2. Структуроутворюючі елементи та елементи-домішки, їх характеристика та значення.
3. Класифікація мінералів залежно від хімічного складу.
4. Ізоморфізм, його типи: ізовалентний ізоморфізм, гетеровалентний ізоморфізм.
5. Умови, які визначають можливість ізоморфних заміщень (закон Гріма-Гольдшміда).

6. Типи ізовалентного ізоморфізму.
7. Гетеровалентний ізоморфізм, його закономірності.
8. Компенсаційний та полярний ізоморфізм.
9. Роль додаткових іонів та води в складі мінералів.
10. Способи виведення кристалохімічних формул мінералів.

Лабораторна робота № 3 ОДЕРЖАННЯ РЕЧОВИН В СКЛОВИДНОМУ СТАНІ

Короткі теоретичні відомості

Здатність розплаву до склоутворення залежить від ряду факторів. Вона визначається за швидкістю утворення центрів (ШУЦ) кристалізації та лінійною швидкістю росту кристалів (ШРК). У склоутворюючих речовин максимумами (ШУЦ) і (ШРК) не співпадають. Здатність речовини до склоутворення обумовлена міцністю єдиного зв'язку катіон-оксиген. У склоутворюючих оксидів міцність такого зв'язку складає 80 – 120 ккал/моль (330 – 500 кДж/моль). Крім того, за сучасними уявленнями, у склоутворюючих речовинах велике значення має характер хімічного зв'язку.

На основі кристалохімічних уявлень були сформульовані наступні правила для склоутворення, яким повинні відповідати оксиди:

- кожний іон оксигену повинен бути зв'язаний не більш ніж з двома позитивними іонами з високим зарядом і малим іонним радіусом;
- число іонів оксигену, які оточують позитивний іон, не повинно бути ні дуже великим, ні дуже малим (3 або 4);
- оксигенні поліедри, що розташовані поруч повинні сполучатися один з одним спільними вершинами, проте ні ребрами, ні гранями;
- кожний поліедр повинен мати з сусіднім не менше трьох спільних іонів оксигену.

Таким вимогам відповідають оксиди типу R_2O_5 , RO_2 , R_2O_3 з радіусом катіона, що не перевищує 0,055 нм. Вони здатні утворювати трьохмірну просторову структурну сітку і називаються склоутворюючими. Наприклад: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 .

Оксиди типу R_2O , RO , RO_3 не відповідають таким вимогам і самостійно не повинні утворювати скло, хоча в присутності склоутворювачів можуть входити до складу скла. Такі оксиди називають модифікаторами. Наприклад: Na_2O , CaO , BaO , MoO_3 та інші.

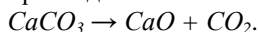
Із відповідних оксидів складається шихта для варіння скла. Для одержання забарвленого скла до складу шихти вводять оксиди-барвники. Промислове скло варять при температурі 1350 – 1450 °С. В табл. 1.4 наведено приклади різних складів легкоплавкого скла з максимальною температурою варки 750 – 800 °С.

Таблиця 1.4

Склад легкоплавкого скла

Оксиди	Масова частка оксиду в складі скла, %							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
SiO_2	20	20	20	30	25	25	30	30
B_2O_3	10	10	15	40	15	15	25	30
Na_2O	35	35	30	15	35	30	20	25
ZnO	–	–	10	–	10	15	–	–
CaO	–	35	–	15	–	15	10	15
BaO	35	–	25	–	15	–	15	10

Для введення до складу скла різних оксидів застосовують наступні компоненти сировини: борна кислота (H_3BO_3), сода (Na_2CO_3), крейда або вапняк ($CaCO_3$), кристалогідрат гідроксиду барію ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$), оксид цинку (ZnO), пісок (SiO_2). Необхідну кількість сировинних компонентів розраховують за реакціями розкладу відповідних компонентів. Наприклад:



Якщо до складу скла необхідно ввести 10 % CaO , кількість необхідного $CaCO_3$ знаходять із пропорції ($Mr(CaCO_3) = 100$ г/моль, $Mr(CaO) = 56$ г/моль):

$$\begin{aligned} CaCO_3 &\rightarrow CaO \\ 100 \text{ г/моль} &- 56 \text{ г/моль} \\ x \text{ г} &- 10 \text{ г} \\ x &= \frac{100 \cdot 10}{56} = 17,8 \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Таким чином розраховують всі компоненти.

При розрахунку складу шихти виходять із заданого хімічного складу скла, який виражений у відсотках за масою, а також хімічного складу сировинних матеріалів, які застосовують для варки скла. При розрахунку шихти допускають, що при варінні скла оксиди відповідних кислот і вода в результаті термічного розкладу повністю перетворюються в газоподібні продукти. Як правило шихту розраховують на 100 частин скломаси.

Сировинні матеріали, які застосовують для варіння скла повинні бути попередньо підготовлені: сипучі матеріали просіяні, кускові подрібнені, а потім просіяні. Підготовлені сировинні компоненти, які взяті згідно складу шихти, ретельно перемішують. Ретельне перемішування

робить якісним варіння скла, забезпечує одержання скла однорідного складу. При поганому перемішуванні скло буде мати непровар, пухирці. В лабораторних умовах шихту сплавляють у тиглях. Для варки використовують фарфорові чи шамотні тиглі. Температура і термін варки залежать від складу скла.

Експериментальна частина

1. Написати реакції розкладу сировинних компонентів, виходячи із складу скла, заданого викладачем.

2. Зробити розрахунок необхідної кількості сировинних компонентів. Розрахунок проводити на 100 частин скломаси. Для приготування шихти зважити сорокову частину розрахованої кількості сировинних компонентів.

3. Сировинні компоненти підготувати і ретельно перемішати у фарфоровій ступці. При перемішуванні ввести в шихту барвники.

4. Приготовлену шихту висипати у фарфоровий тигель і поставити в піч, яка була попередньо нагріта до 200 – 300 °С.

5. Нагріти піч до 800 °С, періодично, через 10 – 15 хв., заміряти температуру в печі.

6. Витримати скломасу при максимальній температурі 40 – 60 хв. для повного проварювання шихти.

7. Витягнути фарфоровий тигель з печі, вилити зварене скло на керамічну плитку. Здійснити ретельний візуальний огляд звареного і охолодженого скла.

Запитання для контролю знань

1. Від чого залежить здатність розплаву до склоутворення?
2. Сформулюйте правила склоутворення, яким повинні відповідати оксиди.
3. Які компоненти сировини застосовують для введення до складу скла різних оксидів?
4. Як проводити розрахунок необхідної кількості сировинних компонентів?
5. Які закономірності використовують при розрахунку складу шихти?
6. Яка попередня підготовка сировинних матеріалів, що використовують для варіння скла?
7. Які оксиди називають модифікаторами?
8. Які оксиди називають склоутворюючими?

Лабораторна робота №4 СИЛКАТИ, БУДОВА ТА КЛАСИФІКАЦІЯ

Короткі теоретичні відомості

Кристалічний SiO_2 знаходиться у земній корі у вигляді мінералів кварцу, які є основною складовою частиною гранітів, гнейсів, піщаників і морського піску. Кристали кварцу, часто з домішками, які його забарвлюють, представляють собою наступні мінерали:

- гірський криштал (білий, прозорий);
- димчатий кварц, або раухтопаз (від сірого до коричневого);
- рожевий кварц;
- моріон (чорний);
- аметист (фіолетовий);
- цитрин (жовтий).

Крім того, до різновидів кварцу відносять водовмісні мінерали: опал, халцедон і кремій. Кристали SiO_2 містяться в деяких рослинних і тваринних організмах (злаки, бамбук, водорості).

Властивості SiO_2 :

- білий порошок або білі кристали;
- розплавлений SiO_2 затвердіває в аморфну склоподібну масу (кварцове скло);
- руйнується тільки гідроген фтородною кислотою;
- з розплавленими лугами і карбонатами лужних металів при нагріванні силіцій оксид утворює різні силікати.

Інші сполуки Силіцію

Силани – це гідрогенні сполуки Силіцію, наприклад моносилан (SiH_4), дисилани (Si_2H_6). Майже всі силани малостійкі і самозаймаються на повітрі.

Силіциди – сполуки Силіцію з металами. Силіцид магнію (Mg_2Si) утворюється при нагріванні SiO_2 з порошкоподібним магнієм. При обробці хлоридною кислотою утворюються силани.

Силікатна кислота (H_2SiO_3) утворюється при безпосередній взаємодії SiO_2 і H_2O , а при підкисленні водних розчинів силікатів.

Силікати та їх класифікація

Силікати являють собою велику групу мінералів на поверхні земної кори і складають одну третину її у мінералогічному і близько у 85 % масовому відношенні. Дослідження кристалічної будови різних

силікатів показали, що їх кристалічна ґратка побудована, в основному, із простих і складних іонів.

Силікати – це особливий клас неорганічних сполук основною структурною одиницею яких є ізольовані чи зв'язані один з одним силіційоксигенні тетраедри $[SiO_4]^+$.

Тетраедри з'єднуються один з одним, утворюючи складні комплекси, які називаються радикалами. Ковалентні зв'язки $Si-O$ мають значну полярність і відіграють головну роль у силікатах. Як SiO_2 , так і в силікатах, іони O^{2-} розташовуються у вершинах тетраедра навколо центрального іону Si^{4+} , використовуючи свою одну валентність на зв'язок з силіцієм, а другу або на зв'язок з іншим атомом силіцію, або на зв'язок з атомом металу.

Всі силікати за класифікацією Махачки-Брегга і В. С. Соболева можуть бути розподілені на ряд груп. До першої групи відносяться силікати кінцевих розмірів: ізольовані, диортосилікати, острівні.

Структура силікатів з ізольованими одиничними тетраедрами $[SiO_4]^+$. В даних структурах мотиви – тетраедри $[SiO_4]^+$ не зв'язані безпосередньо з іншими подібними тетраедрами через атоми кисню, а сполучаються через катіони металів, які входять до структури силікатів. Чотири вільні валентності має іон $[SiO_4]^+$ і їх він використовує для приєднання 1, 2, 3, 4 валентних металів. Представниками острівних (ортосилікатів) силікатів є:

- фенакіт – $Be_2[SiO_4]$ – кристалічна структура складається із відособлених силіційоксигенних тетраедрів, зв'язаних між собою іонами берилію таким чином, що утворюються в свою чергу берилієвооксигенні тетраедри; безбарвні, інколи червоні чи коричневі кристали; рідкісні, зустрічаються в пегматитових жилах,
- вілеміт – $Zn_2[SiO_4]$ – кристалічна структура подібна до фенакіту; колір білий, зеленувато-жовтий, червонуватий; зустрічається в родовищах цинкових руд, а також на поверхні; використовується для одержання цинку;
- форстерит – $Mg_2[SiO_4]$ – мінерал групи олівінів;
- олівін – $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$;
- альмандин – $Fe_3Al_2[SiO_4]$ – група гранату.

До складу групи силікатів кінцевих розмірів входять силікати, в структурі яких містяться групи кінцевих розмірів із тетраедрів $[SiO_4]^+$, які зв'язані між собою через загальні (місткові) атоми кисню. Валентності не загальних атомів кисню нейтралізується катіонами металів, які зв'язують силіційоксигенні радикали між собою.

Величина заряду кожного окремо радикалу визначається числом атомів оксигену, які містяться в ньому і зв'язані лише з одним атомом силіцію.

До мінералів групи олівіна з загальною формулою $Me_2[SiO_4]$ належить форстерит $Mg_2[SiO_4]$. Його структура складається із відособлених тетраедрів $[SiO_4]^{4-}$ і іонів Mg^{2+} , розміщених між тетраедрами на однаковій відстані від найближчих шести аніонів оксигену, які належать найближчим тетраедрам.

До силікатів кінцевих розмірів також відносять диортосилікати, які відрізняються від ізольованих тим, що в їх структурі спостерігаються відособлені пари силіційоксигенних тетраедрів, що мають по одному спільному атому оксигену $[Si_2O_7]^{6-}$. Представниками цього підкласу є:

група тортвейтита – каламіна:

- тортвейтит – $(Sc, Y)_2[Si_2O_7]$;
- каламін – $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$;

група епідота:

- епідот – $Ca_2(Al, Fe)_3O[SiO_4][Si_2O_7](OH)$;
- орит – $(CeCa)_2(Al, Fe)_3O[SiO_4][Si_2O_7](OH)$.

До силікатів кінцевих розмірів відносять також силікати з кільцевими аніонами, які утворюються шляхом сполучення декількох силіційоксигенних мотивів в кільце. Можуть утворюватись одинарні трьох-, чотирьох-, п'яти-, шестичленні кільця із тетраедрів, кожний з яких має два спільні атоми оксигену з сусідніми тетраедрами. Їх радикали відповідно мають склад: $[Si_3O_9]^{6-}$, $[Si_4O_9]^{8-}$, $[Si_5O_{10}]^{10-}$, $[Si_6O_{18}]^{12-}$. Можливі здвосні шестичленні кільця $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$, (тоді між тетраедрами три спільні оксигени). Представники:

- аршит – $Cu_6[Si_6O_{18}] \cdot H_2O$;
- берил – $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$;
- кордієрит – $(Mg, Fe)_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$;
- турмалін – $(Na, Ca)(Li, Mg, Al)_3(Al, Fe, Mn)_6[BO_3]_3[Si_6O_{18}](OH)_4$.

До другої групи силікатів відносять силікати нескінченних розмірів, які поділяють на підгрупи: ланцюжкові, стрічкові, шаруваті, каркасні.

Ланцюжкові силікати. Тетраедри з'єднуючись між собою вершинами можуть утворювати одинарні ланцюжки нескінченні в одному напрямку. Кожний тетраедр в ланцюжку буде мати два спільних атоми оксигену з двома сусідніми тетраедрами і дві вільні валентності через які катіони металів будуть з'єднувати ланцюжки в ґратку. Оскільки ланцюжкова структура належить до групи нескінченних структур, то для позначення радикала, визначають

структуру, яка характеризується тим, що всі наступні угруповання, являють собою точне повторення даного. Склад силіційоксигенного тетраедру, що повторюється, записують в квадратних дужках – $[SiO_3]^{2-}$, тобто того структурного елемента, який нескінченно повторюючись утворює силіційоксигенний мотив.

До мінералів з ланцюжковими структурами належить велика група мінералів – *піроксени*:

- енстатит – $Mg_2[Si_2O_6]$;
- гіперстен – $(Fe, Mg)_2[Si_2O_6]$;
- діопсид – $Ca, Mg[Si_2O_6]$;
- жадеїт – $Na, Al[Si_2O_6]$;
- егірин – $NaFe[Si_2O_6]$;
- родоніт – $CaMn[Si_2O_6]$.

Якщо два нескінченні ланцюжки сполучаються через вершини тетраедрів разом, утворюються нескінченні в одному напрямку стрічки (*стрічкові структури*). При цьому можуть утворюватись різні за складом та конфігурацією мотивів стрічки, наприклад здвоєний ланцюжок у вигляді чотирьохчленних кілець.

Стрічкові силікати, являють собою з'єднання двох ланцюжків, що складаються із тетраедрів $[SiO_4]^{4-}$. Ці ланцюжки з'єднуються між собою за допомогою спільних для суміжних тетраедрів іонів кисню. Стрічкова структура розділяється паралельно площині, утвореній шестичленними кільцями. Деякі з них утворюють тонковолокнисті маси амфіболового азбесту.

До стрічкових силіційоксигенних силікатів відносять мінерали групи *амфіболів*, сполуки складного складу, схожі з піроксенами, проте на відміну від них мають групу OH^- .

Представники:

- тремоліт – $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$;
- актиноліт – $Ca_2(Mg, Fe)_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$.

Структури з двомірними шарами із тетраедрів $[SiO_4]^{4-}$ – шаруваті силікати. Якщо тетраедри $[SiO_4]^{4-}$ сполучаються трьома своїми вершинами з сусідніми тетраедрами, то можуть утворюватись нескінченні в двох вимірах шари (листки, сітки). Кожний тетраedr має одну вільну валентність, за допомогою якої шари сполучаються між собою, тому силікати легко розшаровуються по площині. Формула радикала такої структури має вигляд: $[Si_4O_{10}]^{4-\infty}$.

Силікати листової структури широко розповсюджені в природі у вигляді слюд (мусковіт, біотит), тальку, каолініту, тощо. Вони мають пластинчасту будову, легко розколюються, утворюючи тонкі пластинки або листи.

Окремі представники:

група тальку:

- тальк – $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$;
- пірофіліт – $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$;

група слюд:

- мусковіт – $KAl[AlSi_3O_{10}](OH)_2$;
- біотит – $K(Fe,Mg)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$;

група хлоритів:

- пенін – $(Mg, Fe)_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8$;

група серпантину – каолініту:

- серпантин – $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$;
- каолініт – $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$;

група галаузиту:

- галаузит – $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$;
- гарнієрит – $Ni_4[Si_4O_{10}](OH)_4 \cdot 4H_2O$;

група монтморилоніту:

- монтморилоніт – $Mg[Si_4O_8(OH)_2](OH)_4 \cdot n H_2O$.

Вони легко розколюються по паралельним площинам силіційокисигенних тетраедрів. Для шаруватих силікатів характерне ізоморфне заміщення силіцію на алюміній, інколи воно досягає 25-30 %. Склад шаруватих силікатів досить складний, завдяки різноманітним заміщенням.

Структури з трьохмірним каркасом із тетраедрів $[SiO_4]^{4-}$ – каркасні структури. В таких силікатах всі чотири атоми кисню кожного тетраедру є загальними спільними для чотирьох сусідніх тетраедрів. В результаті такого усупільнення всіх чотирьох вершин тетраедра утворюється нескінченний в трьох вимірах трьохмірний каркас. Так як атом кисню зв'язаний з сусідніми двома атомами силіцію, то вільних валентностей не лишається, тобто такий каркас є валентно насиченим або електронейтральним. Оскільки на кожний атом силіцію припадає два атоми кисню, то склад радикалу виражається формулою $[SiO_2]^0$. Каркасну структуру мають поліморфні модифікації кремнезему (кварц, тридиміт, кристоболіт), польові шпати, цеоліти, тощо.

Каркасні структури не підпорядковуються принципу щільних структур і мають вигляд «рихлої» структури, що містять великі структурні пустоти. Якщо чотирьохвалентний силіцій замінити ізоморфно в такому каркасі на трьохвалентний алюміній, то каркас приймає від'ємний заряд. Подібна структура буде складатись з тетраедрів такого складу: $[SiO_4]^{4-}$ та $[AlO_4]^{5-}$, причому всі тетраедри будуть мати спільні вершини, такий склад виражається загальною

формулою $[(SiAl)_nO_2]^n$. Від'ємний заряд може компенсуватись за рахунок приєднання до системи, а саме в пустоти, рівноцінної кількості іонів K^+ , Na^+ , або меншої в два рази кількості двовалентних іонів лужноземельних металів Ca^{2+} , Ba^{2+} .

Встановлено, що в нейтральних каркасних структурах можлива заміна до 50 % атомів силіцію атомами алюмінію, оскільки вони мають близькі радіуси.

Так утворюються каркасні структури багатьох поширених мінералів.

Основні представники:

польові шпати:

- альбіт – $Na[AlSi_3O_8]$;
- анортит – $Ca[Al_2Si_2O_8]$;
- ортоклаз – $K[AlSi_3O_8]$;

фельдшпати:

- анальцим – $Na[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$;
- нефелін – $KNa_3[AlSiO_4]_4$;

цеоліти:

- натроліт – $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$;
- сколецит – $Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$;
- десмін – $(Na_2, Ca)[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 6H_2O$.

Запитання для контролю знань

1. Яка поширеність Si у земній корі?
2. Дайте визначення силікатів, як неорганічних сполук.
3. Як класифікуються силікати?
4. Дайте характеристику структур силікатів з ізольованими одиничними тетраедрами $[SiO_4]^{4-}$. Наведіть приклади.
5. Порівняйте властивості ізольованих та острівних силікатів. Наведіть приклади відповідних силікатів.
6. Дайте характеристику силікатів кінцевих розмірів та наведіть приклади.
7. Порівняйте силікати ланцюжкової та стрічкової структур. Наведіть приклади силікатів відповідних структур.
8. Охарактеризуйте структури з двомірними шарами із тетраєдрів (*шаруваті силікати*).
9. Охарактеризуйте структури з трьохмірним неперервним каркасом із тетраєдрів (каркасні силікати).

Розділ 2. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Лабораторна робота № 5 КАЛОРИМЕТРІЯ

Короткі теоретичні відомості

Хімічні реакції, процеси розчинення, зміни агрегатного стану речовин супроводжуються виділенням чи поглинанням тепла.

Тепловий ефект розчинення кристалічної речовини у воді або в іншому розчиннику складається з ендотермічного ефекту руйнування кристалічної ґратки та екзотермічного ефекту гідратації (в загальному випадку – сольватації) іонів. Тому, якщо речовина легко гідратується, то її розчинення проходить з виділенням теплоти (наприклад: $CuSO_4$, $BaCl_2$), а якщо гідратація незначна, то з поглинанням теплоти (наприклад: KCl , K_2SO_4). Розчинення кристалогідратів також супроводжується поглинанням теплоти.

Інтегральною теплотою розчинення називається кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при розчиненні одного моля речовини в такій кількості розчинника, при якій утворюється розчин певної концентрації. Інтегральна теплота розчинення залежить від концентрації одержаного розчину та температури розчинення.

Теплові ефекти визначають за допомогою калориметрів. Найпростіший калориметр – це склянка, яка повністю або частково теплоізолювана від навколишнього середовища. В склянку поміщається термометр та скляна паличка-мішалка.

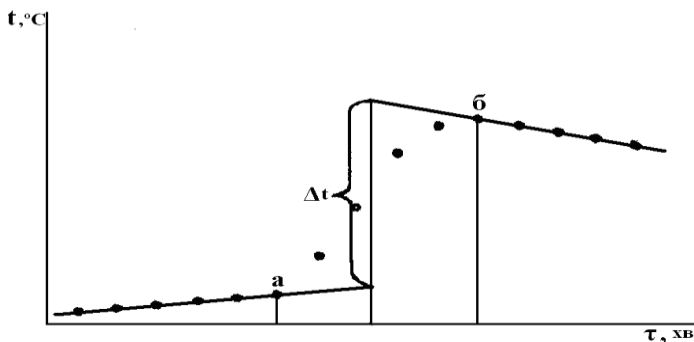
Тепловий ефект процесу, який проходить в калориметрі, можна розрахувати за допомогою рівняння:

$$\Delta H = -C_k \cdot \Delta t, \quad (5.1)$$

де C_k – теплоємність калориметра;

Δt – зміна температури, що сталася в результаті розчинення.

Теплоємність калориметра розраховується як сума теплоємностей його окремих частин, тобто склянки, мішалки, термометра та розчину.

Рис. 6. Графічне визначення Δt

Зміна температури в результаті процесу визначається за графіком температура – час (рис. 6), який враховує можливий теплообмін калориметра з навколишнім середовищем. При перемішуванні води в склянці роблять декілька вимірювань температури через рівні проміжки часу (0,5 чи 1 хв.) протягом 5 – 7 хвилин. Ця частина експерименту називається попереднім періодом. Після цього у воду всипають сіль і енергійно перемішують розчин до повного розчинення солі, продовжуючи виміри температури (головний період), і вимірюють температуру протягом 5 – 6 хвилин (заклучний період).

Тривалість головного періоду визначається крайніми точками *a* і *б*; зміна температури Δt – екстраполяцією на вертикаль, проведену через середину головного періоду.

Експериментальна частина

Дослід 1. Визначення теплового ефекту розчинення солі калій хлориду.

На технічних терезах зважують склянку, паличку (це необхідно для розрахунків їх теплоємності) і 10 г розтертої в ступці солі калій хлориду. Наливають в склянку калориметра 100 мл води. Підвішують термометр, відмічають глибину його занурення у воду і за допомогою мензурки визначають об'єм витісненої ним води, який дорівнює об'єму зануреної частини термометра. Розраховують теплоємність калориметра, перемножуючи масу його частин в грамах і теплоємність матеріалів в Дж/(г·К) (об'єм зануреної частини термометра множать на

середню об'ємну теплоємність скла та ртуті), а потім підсумовують теплоємність складових частин калориметра.

Питомі теплоємності:

- скла – 0,79 Дж/(г·К);
- поліетилену – 2,3 Дж/(г·К);
- води – 4,18 Дж/(г·К).

Об'ємна теплоємність скла та ртуті (середня) – 1,9 Дж/(см³·К).

Проводять виміри температури, як було сказано вище; будують графік і визначають за ним Δt (рис 6).

Розраховують теплоту розчинення солі калій хлориду за рівнянням, Дж/моль:

$$\Delta H = -\frac{Mr}{g} C_k \Delta t, \quad (5.2)$$

де Mr – молярна маса солі, г/моль;

g – маса наважки солі, г;

C_k – теплоємність калориметра, Дж/К.

Отримане значення ΔH солі порівнюють із табличною величиною питомої теплоти розчинення при середній температурі досліду й знаходять по формулі відносну помилку визначення питомої теплоти розчинення δ (ΔH):

$$\delta(\Delta H) = 100 \cdot \frac{|\Delta H_{\text{експ}} - \Delta H_{\text{теор}}|}{\Delta H_{\text{теор}}}, \% \quad (5.3)$$

де $\Delta H_{\text{експ}}$ й $\Delta H_{\text{теор}}$ – експериментально знайдена й таблична величини питомої теплоти розчинення солі відповідно.

Дослід 2. Визначення питомої теплоти гідратування.

Визначають аналогічно питомі теплоти розчинення мідного купоросу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ і безводного купрум(II) сульфату $CuSO_4$. Різниця теплоти розчинення безводної солі і кристалогідрату буде рівна теплоті гідратування:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H(CuSO_4) - \Delta H(CuSO_4 \cdot H_2O).$$

Оскільки в даній роботі визначається інтегральна теплота розчинення, кількості води, безводної солі й кристалогідрату необхідно підбирати таким чином, щоб концентрація $CuSO_4$ в обох розчинах, що утворюються, була однаковою, тому для визначення теплоти розчинення кристалогідрату наважку мідного купоросу масою 2,5 г розчиняють в 99,1 мл дистильованої води (0,9 г води утримується в кристалогідраті). Для визначення теплоти розчинення безводного сульфату купруму в 100 г води розчиняють наважку $CuSO_4$ масою 1,6 г.

Дослід 3. Калориметричне визначення молярної теплоти нейтралізації.

Молярну теплоту нейтралізації кислоти лугом визначають за зміною температури в процесі нейтралізації в калориметрі розчину кислоти невеликим надлишком розчину лугу.

У калориметр, постійна якого визначена раніше (дослід 1), поміщають 48 мл 0,25 Н розчину хлоридної кислоти (або іншої кислоти за вказівкою викладача). У другий калориметр наливають 52 мл 0,25 Н розчину *NaOH*; невеликий надлишок лугу необхідний для того, щоб при зливанні розчинів відбулася повна нейтралізація кислоти. Вичікують близько 10 хвилин для вирівнювання температури всіх частин калориметрів.

Включивши секундомір і рівномірно помішуючи вміст калориметрів мішалкою, протягом 4 хвилин кожні 30 секунд фіксують температуру обох розчинів. Після цього, не вимикаючи секундомір, швидко виймають пробірку з розчином лугу з калориметра, доливають до розчину кислоти, що перебуває в іншому калориметрі, й інтенсивно перемішують вміст. Через 2 хвилини після зливання розчинів (з початку дослідів $\tau = 6$ хв.) знову фіксують температуру кожні 30 секунд ще протягом 4 хвилин.

Для розрахунку зміни температури в процесі нейтралізації будують на міліметровому папері (або за допомогою ПК) графік залежності температури від часу (рис. 7).

Оскільки температури розчинів кислоти й лугу в ході попереднього періоду вимірювалися різними термометрами, перед побудовою графіка необхідно зрівняти показання «кислотного» й «лужного» термометрів і при необхідності внести у величину температури розчину лугу виправлення на різницю показів термометрів (перерахувати температуру розчину лугу на покази «кислотного» термометра).

З цією метою термометри скріплюють один з одним гумкою, закріплюють у штативі й поміщають у склянку об'ємом 1 л наповнену водою, температура якої повинна бути приблизно на 1 °С нижчою, ніж найнижча з температур кислоти й лугу до їхнього зливання. При постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки воду нагрівають зі швидкістю нагрівання близько 0,1 град/хв.; при цьому через кожну хвилину фіксують показання обох термометрів. Порівняння термометрів проводиться до температури, приблизно на 1 °С перевищуючу найвищу температуру, зареєстровану в ході калориметричного процесу.

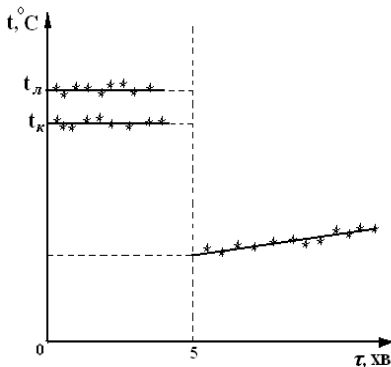


Рис. 7. Графічне визначення зміни температури в ході процесу нейтралізації

Для розрахунку молярної теплоти нейтралізації температуру кислоти й лугу на момент зливання визначають графічно, екстраполюючи залежності температур від часу в ході попереднього періоду на середину головного періоду ($\tau = 5$ хв).

Якщо розчини кислоти й лугу в момент зливання мали різні температури, за початкову температуру дослід приймають обчислену за правилом аддитивності температуру t_1 , що встановилася б при змішуванні розчинів кислоти й лугу, якби змішування не супроводжувалося тепловим ефектом:

$$t_1 = \frac{m_k t_k + m_l t_l}{m_k + m_l} \quad (5.4)$$

Кінцеву температуру дослід t_2 знаходять звичайним способом, екстраполюючи на середину головного періоду залежність температури від часу в ході заключного періоду. Молярну теплоту нейтралізації кислоти лугом розраховують за рівнянням (2.5):

$$\Delta H = \frac{1000 C_k (t_2 - t_1)}{V_k C_{M_k}} \quad (5.5)$$

де C_k – теплоємність калориметра, Дж/К;

V_k – об'єм розчину кислоти;

C_{M_k} – концентрація розчину кислоти, моль/л.

Отримане значення ΔH порівнюють із табличною величиною молярної теплоти нейтралізації й знаходять за формулою (2.3) відносну похибку визначення δ (ΔH).

Обробка експериментальних даних

1. Вивчити залежність температури від часу в ході калориметричних процесів. Побудувати графіки залежностей, графічно визначити зміну температури (досліди 1, 2, 3).

2. Зробити порівняння (компарування) термометрів у необхідному інтервалі температур; побудувати графік залежності показників термометрів від часу в ході компарування; і якщо буде потреба виправити покази термометра, який використовували для виміру температури розчину луку (дослід 3).

3. Розрахувати: питомі теплоти розчинення солі (дослід 1), гідроутворення (дослід 2), теплоту нейтралізації (дослід 3).

4. Розрахувати відносні похибки визначення питомої теплоти розчинення солі і питомої теплоти нейтралізації.

Запитання для контролю знань

1. Які особливості теплового ефекту розчинення кристалічної речовини у воді або в іншому розчиннику?

2. Що називається інтегральною теплотою розчинення та від чого вона залежить?

3. Описати будову калориметра.

4. Як можна розрахувати тепловий ефект процесу, який проходить в калориметрі?

5. Пояснити суть попереднього періоду експерименту, при визначенні теплових ефектів?

6. Пояснити суть головного періоду експерименту. Як визначається його тривалість?

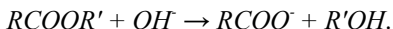
7. Пояснити, як за графіком температура – час визначається зміна температури в результаті проведення експерименту?

Розділ 3. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Лабораторна робота № 6 ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ЛУЖНОГО ГІДРОЛІЗУ ЕСТЕРІВ

Короткі теоретичні відомості

Специфічний гідроліз естерів, що здійснюється в присутності лугів, перебігає згідно зі схемою:



Швидкість реакції зручно контролювати за зміною концентрації OH^- у відібраній пробі. Реакція лужного гідролізу естеру перебігає дуже швидко і для її гальмування пробу виливають не в воду, а у визначений об'єм кислоти і надлишок кислоти відтитрують лугом (зворотне титрування).

Залежно від співвідношення концентрацій естеру і лугу реакція може бути або псевдопершого порядку або другого порядку. Вигляд кінетичного рівняння реакції другого порядку залежить від співвідношення концентрацій вихідних реагентів. Припустимо, що a і ϵ – початкові концентрації естеру і лугу, а A і B – їх поточні концентрації. Тоді:

для $a = \epsilon$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{a} \right); \quad (6.1)$$

для $a \neq \epsilon$

$$k = \frac{1}{t(\epsilon - a)} \ln \frac{aB}{\epsilon A}; \quad (6.2)$$

(у досліді завжди $\epsilon > a$).

Початкові концентрації естеру (a) і лугу (ϵ) розраховують за рівняннями:

$$a = \frac{1000 \cdot q \cdot \rho}{M_r(200 + q)[1 + 0,0004(t - t_\epsilon)]}, \quad (6.3)$$

де q – об'єм естеру, мл;

ρ – густина естеру, г/мл;

M_r – молярна маса ефіру;

t і t_ϵ – температури досліді і кімнатна;

$$\epsilon = \frac{(V_0 - 15) \cdot C_{HCl}}{10}, \quad (6.4)$$

де C_{HCl} – концентрація кислоти.

Поточні концентрації естеру і лугу (А і В) обчислюють за рівняннями:

$$B = \frac{10 \cdot C_{HCl} - V_t \cdot \hat{a}}{15}, \quad (6.5)$$

$$A = B - (\varepsilon - a). \quad (6.6)$$

Експериментальна частина

У колбу місткістю 150 мл наливають 100 мл розчину $NaOH$, закривають її пробкою і ставлять на 20 – 25 хв. у термостат. Поки розчин термостатується, визначають точну концентрацію розчину $NaOH$. Для цього необхідно приготувати дві бюретки, заповнивши одну стандартним розчином HCl , другу – розчином $NaOH$. У три колби відміряють бюреткою по 10 мл розчину HCl , додають декілька крапель фенолфталеїну і титрують розчином $NaOH$. Від середнього значення об'єму лугу, витраченого на титрування, віднімають 15 мл (об'єм проби в досліді) і одержують V_0 – об'єм титранту, що відповідає початку реакції ($\tau = 0$). Потім готують реакційну суміш: у колбу швидко доливають з піпетки 0,2 – 0,4 мл естеру, закривають пробкою та старанно перемішують і ставлять у термостат. Момент початку перемішування відмічають як початок реакції. Через певні проміжки часу відбирають проби по 15 мл, вливають їх в колби з 10 мл розчину HCl і титрують лугом (при відборі проб колбу з термостата не виймають). Усього треба відібрати 5 – 7 проб. Отримані дані заносять у таблицю.

Увага! Кількість естеру, концентрацію кислоти, лугу і проміжок часу між відбором проб указує викладач.

Температура досліді, $^{\circ}C$...

Концентрація кислоти, C_M , моль/л

Об'єм естеру, мл...

V_0 , мл...

Проміжок часу від початку реакції τ , хв	V_t , мл	k , л·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	$k_{сер}$, л·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують початкові концентрації естеру (a) і лугу (ε) за рівняннями (6.3) і (6.4).

2. Обчислюють поточні концентрації естеру (А) і лугу (В) за рівняннями (6.5) і (6.6).

3. Порівнюють розраховані значення початкових концентрацій естеру (a) та луку (b) і в залежності від їх співвідношення розраховують константу швидкості реакції:

– для $b = a$ за рівнянням (6.1);

– для $b > a$ за рівнянням (6.2).

4. Обчислюють енергію активації за рівнянням:

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

де R – універсальна газова стала;

k_1, k_2 – константи швидкості відповідно при температурах T_1 і T_2 .

Запитання для контролю знань

1. За якою схемою відбувається гідроліз естеру, що каталізується лугом?

2. Як контролюють швидкість реакції гідролізу естеру в присутності лугу?

3. Як розраховують початкові концентрації естеру та лугу?

4. Як розраховують поточні концентрації естеру та лугу?

5. Пояснити, як експериментально визначити точну концентрацію лугу?

6. Як готують реакційну суміш?

7. Як визначають момент початку реакції?

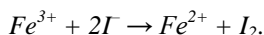
8. Пояснити як розрахувати константу швидкості реакції?

9. Як обчислити енергію активації?

Лабораторна робота № 7 ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИМ МЕТОДОМ ВАНТ-ГОФФА

Короткі теоретичні відомості

У водному розчині реакція окиснення йодид-іонів іонами Fe^{3+} перебігає за схемою:



Кінетичне рівняння реакції:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = k_{Fe^{3+}}^{n_1} \cdot C_{I^-}^{n_2}, \quad (7.1)$$

де n_1 і n_2 – частинні порядки за Fe^{3+} і I^- – відповідно.

Загальний порядок реакції дорівнює сумі частинних порядків $n = n_1 + n_2$.

Швидкість реакції контролюють за збільшенням концентрації йоду в одиницю часу. Для визначення порядку реакції використовують диференціальний метод Вант-Гоффа, згідно з яким:

$$n = \frac{\ln \frac{\Delta C_1}{\Delta \tau_1} - \ln \frac{\Delta C_2}{\Delta \tau_2}}{\ln \frac{C_1}{C_2}}, \quad (7.2)$$

де C_1 і C_2 – концентрації реагенту в першому та другому досліді;

ΔC_1 і ΔC_2 – зміни концентрації реагенту за проміжки часу $\Delta \tau_1$ і $\Delta \tau_2$.

Якщо умови дослідів підібрати так, що в розчинах утворюється однакова кількість вільного йоду (тобто виконується умова $\Delta C_1 = \Delta C_2$) і концентрації реагенту в обох дослідіх відрізняються вдвічі

($C_2 = C_1/2$), то рівняння (7.2) набуває вигляду:

$$n = \frac{\ln \frac{\tau_2}{\tau_1}}{\ln 2}, \quad (7.3)$$

де t – час від початку реакції до появи вільного йоду.

Дотримання умови $\Delta C_1 = \Delta C_2$ досягається шляхом додавання до реакційної суміші однакової для обох дослідів кількості тіосульфату натрію, що застосовується для зв'язування I_2 . Як тільки весь $Na_2S_2O_3$ прореагує, надлишковий йод забарвить крохмаль, доданий як індикатор, у синій колір.

Для визначення частинних порядків у даній роботі використовують метод ізолювання Оствальда. Сутність його полягає в тому, що реакцію проводять декілька раз. Кожного разу вивчають вплив на швидкість реакції зміни концентрації тільки однієї з вихідних речовин, тоді як інші речовини беруть з великим надлишком і їх концентрації вважаються сталими. Проводячи в такий спосіб реакції з усіма вихідними речовинами, визначають частинний порядок за кожною з вихідних речовин.

Досліджувану реакцію спочатку проводять із надлишком першого реагенту Fe^{3+} , при цьому визначають частинний порядок за другим реагентом I^- , а потім створюють надлишок другого реагенту I^- і знаходять частинний порядок за Fe^{3+} .

Експериментальна частина

У колбах готують реакційні суміші у відповідності до таблиці.

Увага! Концентрації робочих розчинів вказує викладач. Зазначені об'єми води та крохмалю відміряють мірними циліндрами, об'єми розчинів $FeCl_3$, KI і $Na_2S_2O_3$ – бюретками.

Номер досліду	Номер колби	Об'єми реагентів, мл					Час реакції τ , с
		$FeCl_3$	KI	$Na_2S_2O_3$	крохмаль	H_2O	
1	1	20	-	-	-	-	
	2	-	20	10	10	-	
2	1	10	-	-	-	10	
	2	-	20	10	10	-	
3	1	20	-	-	-	-	
	2	-	20	10	10	10	

Вміст обох колб першого досліду швидко зливають, одночасно включаючи секундомір. Реакційну суміш інтенсивно перемішують і спостерігають за її забарвленням. При появі синього забарвлення секундомір зупиняють і записують час перебігу реакції. Аналогічно проводять другий і третій досліди.

Обробка експериментальних даних

1. Використовуючи дані першого і другого дослідів за рівнянням (7.3) розраховують частинний порядок за Fe^{3+} іонами.
2. Використовуючи дані першого і третього дослідів за рівнянням (7.3) обчислюють частинний порядок за I^- іонами.
3. Розраховують загальний порядок реакції.

Запитання для контролю знань

1. За якою схемою відбувається реакція окиснення йодид-іонів?
2. Як обчислити загальний порядок реакції?
3. Пояснити диференціальний метод Вант-Гоффа для визначення порядку реакції.
4. Як експериментально дотриматись умова $\Delta C_1 = \Delta C_2$?
5. Як визначити частинні порядки реакції?
6. Пояснити сутність методу ізолювання Оствальда.

Лабораторна робота № 8 ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РОЗЧИНЕННЯ РЕЧОВИНИ

Короткі теоретичні відомості

Процес розчинення твердої речовини у воді відбувається на межі поділу фаз, тобто належить до гетерогенних процесів. Виділяють декілька стадій гетерогенної реакції: дифузія реагуючих речовин до поверхні; хімічна реакція на поверхні; десорбція продуктів реакції; дифузія їх від поверхні в об'єм фази. В залежності від того, яка з

вказаних стадій є лімітуючою, розрізняють кінетичну і дифузійну області гетерогенного процесу. Якщо швидкість дифузії (підведення реагентів і відведення продуктів реакції) значно менша, ніж швидкість хімічної взаємодії, то кінетика гетерогенної реакції описується законами дифузії – у цьому випадку реакція відбувається в «дифузійній області». Якщо лімітуючою стадією є хімічна реакція, тобто її швидкість значно менша, ніж швидкість дифузії, то гетерогенний процес описується законами хімічної кінетики – в цьому випадку реакція здійснюється в «кінетичній області». Існує також проміжна область гетерогенної реакції, коли швидкості хімічної взаємодії і дифузії близькі.

Розчинення твердої речовини є найпростішим прикладом гетерогенного процесу, що перебігає в дифузійній області. Швидкість

дифузії $\frac{dC}{d\tau}$ залежить від різниці концентрацій в об'ємі розчину C і на

межі поділу фаз $C_{\text{нас}}$ і описується рівнянням Щукарева:

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{D \cdot S}{\delta \cdot V} (C_{\text{нас}} - C), \quad (8.1)$$

де D – коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$;

S – площа поверхні контакту твердого тіла з рідиною, м^2 ;

δ – товщина дифузійного шару, м ;

V – загальний об'єм рідини, м^3 .

У випадку, коли об'єм рідини, товщина дифузійного шару і площа поверхні в процесі розчинення залишаються постійними або мало змінюються, рівняння (8.1) набуває вигляду:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k(C_{\text{нас}} - C), \quad (8.2)$$

де k – константа швидкості розчинення.

Інтегруючи рівняння (8.2), маємо:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{нас}}}{C_{\text{нас}} - C}. \quad (8.3)$$

Необхідно звернути увагу на те, що швидкість розчинення хімічних речовин істотно залежить від температури.

Експериментальна частина

Роботу проводять на установці, схема якої наведена на рис. 8. У хімічну склянку (1) наливають 120 мл дистильованої води і ставлять її на плиту магнітної мішалки (2). У воду занурюють циліндрик, відлитий із твердої хімічної речовини (3) і жорстко закріплений у лапці штативу. У склянку занурюють стержень для перемішування (4), вмикають

тумблер електродвигуна (5) і шляхом плавного повороту регулятора обертів (6) підбирають оптимальний режим перемішування.

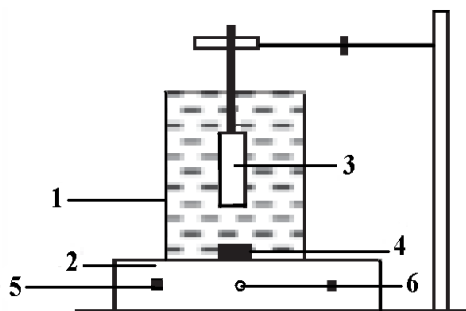


Рис. 8. Схема установки: 1 – хімічна склянка; 2 – магнітна мішалка; 3 – циліндрик із твердої хімічної речовини; 4 – стержень для перемішування; 5 – тумблер електродвигуна; 6 – регулятор обертів.

Якщо стержень у склянці почне «стрибати», необхідно зменшити швидкість перемішування. Через 5 хв. від початку досліду перемішування рідини припиняють, вимикають тумблер електродвигуна, із склянки відбирають дві проби по 50 мл розчину і у кожній визначають концентрацію речовини титруванням розчином *NaOH*. Процес розчинення повторюють декілька разів, відбираючи щоразу проби через різні проміжки часу 5, 10, 15, 20 хв. від початку розчинення. Після кожного процесу розчинення вимірюють температуру розчину. Необхідну для розрахунку константи швидкості розчинення величину $C_{нас}$ при температурі досліду знаходять шляхом інтерполяції даних, наведених нижче у таблиці:

Температура, °С	Концентрація насичення $C_{нас}$, моль/л		
	бензойна кислота	саліцилова кислота	барбітал
10	0,1720	-	-
15	0,2005	0,1158	0,0321
20	0,2380	0,1327	0,0375
25	0,2810	0,1653	0,0429

Результати дослідів заносять у таблицю:

Температура досліду, °С

Концентрація *NaOH*, моль/л

Досліджувана речовина	Час розчинення τ , хв	Об'єм <i>NaOH</i> , витрачений на титрування, мл	Концентрація речовини, моль/л	Константа швидкості k , хв ⁻¹	$k_{сер}$, хв ⁻¹

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують концентрацію розчиненої речовини за рівнянням:

$$C_x = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{50}$$

2. Обчислюють константи швидкості для кожного проміжку часу за рівнянням (8.3) і знаходять $k_{\text{сер}}$.

Запитання для контролю знань

1. Через які стадії протікають гетерогенної реакції?
2. Поясніть, коли гетерогенна реакція перебуває в дифузійній області?
3. Поясніть, коли гетерогенна реакція перебуває в кінетичній області?
4. Наведіть приклад гетерогенного процесу, що перебуває в дифузійній області.
5. Поясніть в яких випадках гетерогенна реакція перебуває в проміжній області?
6. Поясніть, від чого залежить швидкість дифузії?
7. Поясніть рівняння Щукарєва.

Розділ 4. ФАЗОВА РІВНОВАГА

Лабораторна робота № 9 ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ ТА ПОБУДОВА ДІАГРАМ ПЛАВКОСТІ СИСТЕМ

Короткі теоретичні відомості

Речовини, що входять до термодинамічної системи, можуть знаходитись у різних агрегатних станах: твердому, рідкому і газоподібному, утворюючи одну або декілька фаз. *Фазою* називається однорідна у всіх точках за хімічним складом і фізичними властивостями частина системи, яка відділена від інших частин межею (поверхнею) поділу. Будь-яка система, що містить більше однієї фази, є гетерогенною. Рівновага, що встановилася в такій системі, називається фазовою або гетерогенною. Фазова рівновага характеризується рівністю хімічних потенціалів μ_i кожного компонента в усіх фазах при сталих p і T . Основним законом, який описує гетерогенні системи, що знаходяться в стані рівноваги, є закон рівноваги фаз (правило фаз Гіббса):

$$C = K - \Phi + n, \quad (9.1)$$

де C – число ступенів (параметрів) свободи;

K – число незалежних компонентів;

Φ – число фаз;

n – число зовнішніх факторів, що впливають на стан системи.

Для вивчення фазових рівноваг використовують метод фізико-хімічного аналізу, сутність якого полягає у встановленні залежності будь-якої фізичної властивості теплової, електричної, оптичної системи від її складу. Графічним відображенням цієї залежності є діаграми стану (фазові діаграми), побудовані в координатах властивість – склад. Для цього застосовують методи розчинності, термічного аналізу, рентгено-, електронно-, нейтронографії та ін. За допомогою аналізу діаграм стану встановлюють області співіснування й склад рівноважних фаз, з'ясовують характер взаємодії компонентів, наявність сполук, їх склад і відносну стійкість без поділу суміші на складові частини.

Побудову й аналіз фазових діаграм застосовують для вибору оптимального режиму різноманітних технологічних процесів.

Термічний аналіз ґрунтується на вивченні залежності температур початку та кінця плавлення системи від її складу. У цьому методі результати дослідження подають графічно у вигляді діаграм: температура плавлення – склад, які мають назву діаграм плавкості.

Для побудови діаграми плавкості вивчають процес кристалізації розплавлених індивідуальних речовин та їх сумішей різного складу. Якщо помістити в тигель чи пробірку з термометром деяку кількість речовини А, нагріти її вище температури плавлення і потім охолоджувати, записуючи через рівні проміжки часу температуру, то крива охолодження ($T - t$) буде мати вигляд кривої 1 (рис. 9).

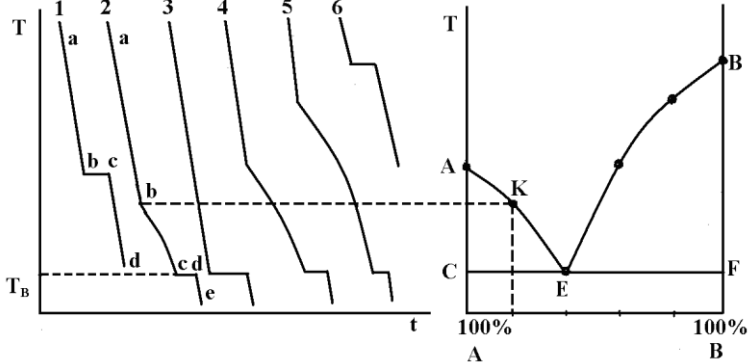


Рис. 9. Криві охолодження і діаграма плавкості системи з евтектикою

Спочатку температура рівномірно знижується (більш чи менш круто залежно від швидкості теплообміну) – ділянка «ab» на кривій 1. В точці «b» починається кристалізація компонента А, яка супроводжується виділенням теплоти. Зниження температури припиняється, бо ця теплота (теплота плавлення або кристалізації) компенсує її відведення, і на кривій охолодження з'являється горизонтальна ділянка «bc» (поріг). Коли затвердіє остання краплина розплавленого А (точка «c» на кривій 1), температура знову почне рівномірно спадати (ділянка «cd»). Аналогічні криві охолодження мають всі чисті речовини.

Якщо спостерігати охолодження рідкої суміші (А + В), яка вміщує відомий відсоток речовини В (наприклад, 20 % В), то зміна температури розплаву відбуватиметься за кривою 2. Як відомо, розплави мають температуру початку кристалізації більш низьку, ніж чисті речовини, і чим більша концентрація речовини в розплаві, тим нижча температура початку його кристалізації. Відрізок «ab» кривої 2 відповідає охолодженню рідкої речовин А і В. В точці «b» спад температури уповільнюється внаслідок того, що починається кристалізація речовини А, яка супроводжується виділенням його теплоти плавлення. Розплав стає насиченим відносно компонента А. Кристалізація речовини А

проходить при змінній температурі (ділянка «bc» на кривій 2), тому що під час кристалізації А зростає концентрація В в розплаві і, відповідно, знижується його температура затвердіння. При температурі T_e розплав стає насиченим по відношенню до компонента В (точка «с»), внаслідок чого починається сумісна кристалізація речовин А і В. Склад розплаву при цьому не змінюється, і тому процес відбувається при сталій температурі. Розплав, який має сталу температуру кристалізації T_e , називається евтектичним, чи евтектикою, T_e – евтектична температура. Відрізок кривої «cd» відповідає кристалізації евтектики; «de» – охолодженню кристалів А і В.

Кристалізація розплаву евтектичного складу проходить при постійній температурі T_e (крива 3). Крива охолодження має один поріг і за виглядом схожа на криву охолодження чистої речовини.

Аналогічний ряд кривих можна одержати, якщо за розчинник взяти речовину В і додавати до неї все більшу кількість речовини А (криві 4, 5). Якщо перенести температури початку та кінця кристалізації з кривих охолодження на діаграму температура – склад, то одержимо діаграму плавкості системи, яка утворює евтектику (рис. 9).

На діаграмі плавкості АЕВ – лінія ліквідусу, вище якої система перебуває в рідкому стані, СЕВ – лінія солідусу, нижче якої система перебуває в твердому стані, Е – евтектична точка. Поле АСЕ відповідає системам, які складаються з рідких розчинів різного складу в рівновазі з кристалами А, поле ВЕВ – відповідає розплавам різного складу в рівновазі з кристалами В. Діаграму з евтектикою утворюють речовини, які взаємно нерозчинні в твердому стані. Якщо речовини А і В утворюють хімічну сполуку або твердий розчин, діаграма матиме інший вигляд. Форми діаграм плавкості дають можливість робити висновки про те, які процеси проходять в складних системах, а їх дослідження має велике значення для теорії і практики технології переробки матеріалів (виділення речовин з розчинів, перекристалізація, одержання чистих речовин, металургійні процеси тощо).

Експериментальна частина

Дослід 1. Побудова діаграми плавкості системи нафталін – бензойна кислота

Експеримент проводиться з набором сумішей різного складу (А – нафталін, В – бензойна кислота):

Номер суміші	1	2	3	4	5	6	7
Вміст А, %	100	90	70	50	40	20	0

Загальна маса суміші в кожній пробірці становить 5 г. В кожну пробірку вставлена термопара, кінці якої виведені через азбестову пробку. Номер суміші зазначають на пробірці.

Для кожної суміші знімають криву охолодження. Для цього пробірку беруть щипцями і нагрівають на газовому пальнику до температури, що трохи перевищує температуру плавлення (нагрівати потрібно обережно, не допускаючи перегріву речовини в пробірці у зв'язку з можливістю руйнування пробірки та температурної деструкції речовини). Пробірку з розплавом вставляють в більш широку пробірку, яка закріплена в штативі і уповільнює темп охолодження. Термопару підключають до електронного термометра, який перетворює величини електрорушійної сили (ЕРС) термопари на температуру в °С. Виміри і записи температури потрібно проводити з початку охолодження проби до того часу, поки температура не впаде до 35 – 40 °С. Аналогічні експерименти проводять з усіма пробірками, не забуваючи записати склад суміші, взятої для роботи, одержані виміри заносять у таблицю:

Номер суміші	1	τ, с	10	20	30	...	n
		t, °C					
	2	τ, с	10	20	30	...	n
		t, °C					
	3	τ, с	10	20	30	...	n
		t, °C					
	4	τ, с	10	20	30	...	n
		t, °C					

Одержаними температурами охолодження для всіх сумішей будують криві охолодження і діаграму плавкості на одному рисунку з однаковим масштабом за температурами так, як показано на рис. 9.

Запитання для контролю знань

1. Що називають фазою?
2. Що називають фазовою рівновагою?
3. Пояснити закон рівноваги фаз.
4. Пояснити сутність методу фізико-хімічного аналізу. Для чого його використовують?
5. Які методи застосовують для побудови діаграми стану?
6. В чому полягає суть методу термічного аналізу?
7. Пояснити криву охолодження індивідуальної сполуки (крива 1).

8. Пояснити криву охолодження рідкої суміші з відомим вмістом одного з компонентів (крива 2).

9. Пояснити криву кристалізації розплаву евтектичного складу.

10. Пояснити діаграму плавкості системи, яка утворює евтектику.

Лабораторна робота № 10 ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ БІНАРНИХ СИСТЕМ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН ВІЗУАЛЬНИМ МЕТОДОМ

Короткі теоретичні відомості

Для реєстрації температурних змін, що відповідають фазовим переходам, при термічному аналізі бінарних систем можна користуватись візуальним методом: візуальний метод – це метод, при якому вимірюється температура зникнення (появи) кристалів у прозорому розчині.

При візуальному методі аналізу визначають температури початку та кінця плавлення чистих компонентів А і В та їх сумішей різного складу. Отримані дані наносять на графік, де на осі абсцис відкладають склад суміші, а на осі ординат – температуру (рис. 10). Точки t_A^0 і t_B^0 відповідають температурам плавлення (кристалізації) чистих компонентів А і В.

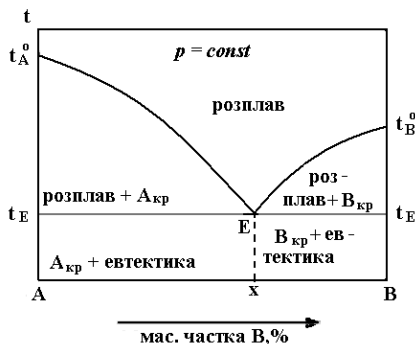


Рис. 10. Діаграма плавкості двокомпонентної системи з простою евтектикою

Суміші з різним вмістом компонентів А і В починають плавитись при однаковій температурі t_E (евтектичній), а закінчують плавитися при різних температурах. При з'єднанні точок, що відповідають температурі початку плавлення всіх сумішей (t_E), отримують пряму

лінію, паралельну осі абсцис, яка називається лінією солідуса. Об'єднавши точки, що відповідають температурам кінця плавлення сумішей різного складу, отримують дві плавні криві t_A^0E і t_B^0E , які називаються лініями ліквідуса. Точка перетину цих кривих із лінією солідуса (точка E) називається евтектичною, а розплав, склад якого відповідає точці x, – евтектичним розплавом. Суміш дрібних кристалів компонентів A і B, що утворюється при охолодженні цього розплаву, називається евтектичною або евтектикою.

З'ясуємо фізичний зміст полів діаграми. Вище кривих t_A^0E і t_B^0E розташована область, яка відповідає однофазній системі – розплаву компонентів A і B. У будь-якій точці, яка називається фігуративною, взятій на цьому полі, система має два ступені свободи згідно з рівнянням:

$$C = K - \Phi + n, \quad (10.1)$$

де C – число ступенів (параметрів) свободи;

K – число компонентів;

Φ – число фаз;

n – число зовнішніх факторів, що впливають на стан системи.

За умови $n = 1$: $C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$. Це означає, що в певних межах можна змінювати одночасно і температуру, і масове співвідношення компонентів, а система буде залишатися однофазною. Кожна точка лінії ліквідуса відповідає рівновазі між розплавом і кристалами одного з компонентів. Такі системи будуть моноваріантними: $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Тобто можна в деяких межах змінювати тільки одну незалежну змінну: або температуру, або концентрацію одного з компонентів.

Поля діаграми $t_A^0Et_E$, $t_B^0Et_E$, t_EEx_3A , t_EEx_3B – це двофазні області. У перших двох із них знаходяться кристали одного з компонентів і розплав цих компонентів, у третьому і четвертому – тверда евтектика і кристали одного з компонентів. У точках t_A^0 , t_B^0 , E число ступенів свободи дорівнює нулю:

$$C_{(t_A^0, t_B^0)} = 1 - 2 + 1 = 0,$$

$$C_{(E)} = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Це означає, що плавлення (кристалізація) компонентів A, B і евтектичної суміші відбувається при постійній температурі, тому що склад розплаву не змінюється. Діаграма стану дозволяє не тільки визначити число рівноважних фаз і їх склад, але й масу кожної фази. Звернемося до діаграми, зображеної на рис. 11. Якщо охолоджувати розплав складу d, у якому масова частка компонента B дорівнює x_1 , то при досягненні температури t_1 (точка c) почнуть виділятися кристали компонента A. По мірі зниження температури кількість кристалів

компонента А буде зростати, а кількість рідкого розплаву – поступово зменшуватись. При температурі t_2 у точці f у рівновазі будуть знаходитися кристали А і розплав складу h , в якому масова частка компонента В дорівнює x_3 . Масу кожної з співіснуючих фаз при температурі t_2 можна визначити за правилом важеля:

$$\frac{\text{маса розплаву}}{\text{маса кристалів}} = \frac{lf}{fh},$$

тобто маси розплаву і кристалічної фази обернено пропорційні довжинам відрізків fh і lf . Точки l і h , що відповідають складам двох рівноважних фаз, називаються сполученими, а відрізок lh подібний до важеля з опорою в точці f .

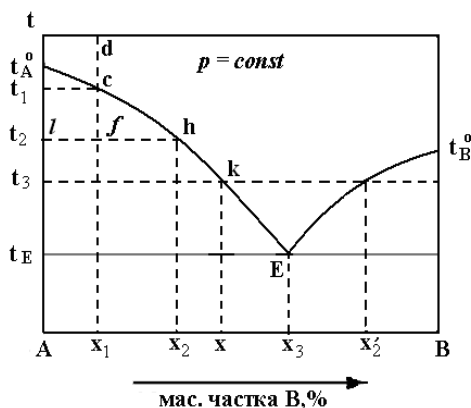


Рис. 11. Визначення складу контрольної суміші за діаграмою плавкості

Побудовану діаграму плавкості використовують для визначення складу контрольної суміші (рис. 11). Для цього після визначення температури кінця плавлення зазначеної суміші відкладають її значення на осі ординат і проводять через цю точку пряму, паралельну осі абсцис. Якщо ізотерма t_1 перетинає тільки одну вітку кривої плавкості, то перпендикуляр, опущений із точки перетину на вісь абсцис, дає склад контрольної суміші x_1 . Якщо ізотерма t_3 перетинає обидві вітки діаграми, то для визначення істинного складу контрольної суміші необхідно порівняти температури кінця плавлення цієї суміші і суміші з додавкою одного з компонентів. Наприклад, у тому випадку, коли додавання компонента А приводить до підвищення температури кінця плавлення контрольної суміші t_3 , істинний склад її визначається точкою перетину прямої, паралельної осі абсцис, із лівою віткою лінії ліквідусу, тобто x_2 .

Експериментальна частина

Дослід 1. Термічний аналіз суміші органічних речовин візуальним методом.

Для легкоплавких систем, що складаються з органічних речовин, термічний аналіз можна провести візуальним методом за допомогою термометра з ціною поділки 1°.

Чисті органічні речовини і їх суміші певного складу ретельно розтирають у ступці і щільно набивають у капіляр (внутрішній діаметр – 1 мм, довжина ~ 2,5 см), запаяний з однієї сторони. Для цього в капіляр набирають невелику кількість порошку, потім його кидають декілька разів у вертикально поставлену скляну трубку (її висота ~ 50 см). Висота шару порошку в капілярі повинна становити 0,7 – 1 см.

Заповнений капіляр прикріплюють гумовим кільцем до термометра з пробкою так, щоб його запаяний кінець був на рівні кульки термометра. Після цього термометр занурюють і фіксують у пробірці, яка служить повітряною сорочкою, потім пробірку поміщають у масляну баню. Останню закріплюють у штативі на відстані декількох сантиметрів від поверхні електроплитки. Швидкість нагрівання регулюють так, щоб температура підвищувалася повільно (4 – 5 °С на хвилину). Спостереження ведуть при інтенсивному освітленні капіляра, фіксуючи температуру початку плавлення (появи першої краплі рідини) і кінця плавлення (повного переходу речовини в рідкий стан).

Отримані результати заносять до таблиці:

Вміст А, %	Температура початку плавлення, °С	Температура кінця плавлення, °С
0		
20		
40		
50		
70		
90		
100		
Контрольна суміш		
Контрольна суміш із добавкою компонента А		

Визначають температуру кінця плавлення контрольної суміші і записують її також в таблицю. Якщо температура кінця плавлення досліджуваної суміші нижча за температуру плавлення обох чистих компонентів, то до частини цієї суміші додають невелику кількість (менше десятої частини об'єму) одного з компонентів, наприклад А, і

після ретельного розмішування та заповнення капіляра визначають температуру кінця її плавлення.

Дослід 2. Візуальний метод термічного аналізу системи нафталін-бензойна кислота.

Якщо приготувати ряд сумішей та знайти їх температури кінця плавлення, то за допомогою цих даних можна провести лінію ліквідації і визначити температуру плавлення евтектики та її склад (рис.11). Для виконання роботи беруть суміші речовин (А – нафталін $t_{пл.} = 80,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, В – бензойна кислота $t_{пл.} = 122\text{ }^{\circ}\text{C}$):

Номер суміші	Вміст А, %	Температура, при якій повністю зникають останні кристали, $^{\circ}\text{C}$			
		1	2	3	ср
1	100				
2	80				
3	60				
4	50				
5	40				
6	30				

Суміші запаюють в тонкі скляні трубки і розміщують в спеціальному штативі, який вставляється у склянку з водою. В цій же склянці має бути мішалка та термометр, занурений на таку глибину, щоб ртутний резервуар був на рівні із скляними трубками, в яких знаходяться суміші. Склянку ставлять на триногу та повільно підігривають на газовому пальнику, здійснюючи неперервне перемішування води мішалкою. Спостерігають за процесом плавлення сумішей і записують для кожної з них температуру, при якій зникають останні кристали. За температурами кінця плавлення і складом системи будують діаграму плавкості.

Обробка експериментальних даних

1. За експериментальними даними побудувати діаграму плавкості в координатах температура – склад (вміст, %). Масштаб вибирають такий: у 1 см – $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вісь у); 1 см – 10 % (вісь х).

2. За діаграмою плавкості визначити евтектичну температуру і склад евтектичної суміші.

3. За діаграмою плавкості визначити склад контрольної суміші.

4. На отриманій діаграмі вибрати декілька фігуративних точок (за вказівкою викладача) і за правилом фаз Гіббса провести аналіз фазового стану кожної системи, що відповідає цим точкам.

5. За діаграмою плавкості для одного кілограма обраного складу вихідної суміші при заданій температурі (фігуративна точка за вказівкою викладача) за правилом важеля розрахувати маси співіснуючих фаз.

Запитання для контролю знань

1. Пояснити сутність візуального методу?
2. Пояснити діаграму плавкості двокомпонентної системи з простою евтектикою.
3. Що називають лінією ліквідуса?
4. Що називають евтектикою?
5. Пояснити фізичний зміст поля діаграми, що відповідає однофазній системі.
6. Пояснити фізичний зміст поля діаграми, що відповідає двофазній системі.
7. Пояснити правило важеля?
8. Як за діаграмою плавкості визначити склад контрольної суміші?

Розділ 5. РОЗЧИНИ. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗБАВЛЕНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ РОЗЧИНІВ

Лабораторна робота №11 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ

Короткі теоретичні відомості

Розчин – це гомогенна, термодинамічна стійка система змінного складу, яка складається з розчиненої речовини, подрібненої до розмірів окремих молекул або іонів, і розчинника.

Розчинена речовина – це індивідуальна сполука, яка може бути виділена із розчину та існувати у вільному стані.

Розчинник – це компонент розчину, який не змінює агрегатного стану при розчиненні або якого в розчині більше ($> 80 - 90\%$ за масою).

Концентрація розчину кількісно характеризує його склад, вміст розчиненої речовини (в певних одиницях) в одиниці маси чи одиниці об'єму розчину. Розчини з малим вмістом розчиненої речовини називають розведеними, а з великим вмістом – концентрованими.

Використовують різні способи виразу концентрації розчинів, як через безрозмірні величини (масові, мольні частки і відповідні їм відсотки), так і через розмірні величини (молярна, нормальна, моляльна, масова концентрації, титр).

Масова частка розчиненої речовини ω – це відношення маси розчиненої речовини $m_{p.p.}$ до маси розчину $m_{p-ну}$:

$$\omega = \frac{m_{p.p.}}{m_{p-ну}}. \quad (11.1)$$

Масова відсоткова концентрація (масові відсотки) виражається масою розчиненої речовини в 100 г розчину і пов'язана з масовою часткою співвідношенням:

$$\omega = \frac{m_{p.p.}}{m_{p-ну}} \cdot 100, \%. \quad (11.2)$$

В дуже розведених розчинах вміст розчиненої речовини характеризують величиною проміле (‰) – тисячною часткою розчиненої речовини, або мільйонною часткою (млн^{-1}), причому $1\% = 10\text{‰} = 10000 \text{млн}^{-1}$.

Мольна частка розчиненої речовини $N_{p.p.}$ – це відношення кількості моль розчиненої речовини $n_{p.p.}$ до суми кількостей моль розчиненої речовини і розчинника $n_{p-ка}$:

$$N_{p.p.} = \frac{n_{p.p.}}{n_{p.p.} + n_{p-ка}} = \frac{m_{p.p.}/M_{p.p.}}{m_{p.p.}/M_{p.p.} + m_{p-ка}/M_{p-ка}}, \quad (11.3)$$

де $m_{p.p.}$ і $m_{p-ка}$ – маси відповідно розчиненої речовини і розчинника;

$M_{p.p.}$ і $M_{p-ка}$ – відповідно їх молярні маси.

Молярна концентрація C_M або молярність M виражається кількістю моль розчиненої речовини в 1 л розчину; має розмірність моль/л або моль/дм³, кмоль/м³.

Молярна концентрація еквівалентна C_n виражається кількістю еквівалентів розчиненої речовини в 1 л розчину; має розмірність моль/л. В хімічній практиці молярну концентрацію еквівалента позначають літерою N .

Моляльна концентрація C_m або моляльність m виражається кількістю моль розчиненої речовини в 1000 г (1 кг) розчинника; має розмірність моль/кг.

Концентрація розчинів, виражена через моляльність, не залежить від температури, оскільки маса розчину при зміні температури залишається сталою. Концентрація розчинів, виражена через молярність або молярну концентрацію еквівалента, залежить від температури, тому що при зміні температури змінюється і об'єм розчину.

Титр розчину T виражається масою розчиненої речовини в 1 мл (1 см³) розчину.

Якщо концентрація розчину виражена через нормальність, то його титр дорівнює:

$$T = \frac{Mr_{ек} \cdot C_n}{1000}, \quad (11.4)$$

а якщо концентрація виражена через молярність, то титр дорівнює:

$$T = \frac{Mr \cdot C_M}{1000}. \quad (11.5)$$

Концентрація розчину може виражатись масою розчиненої речовини в 1 л розчину (г/л).

Експериментальна частина

Дослід 1. Приготування 100 мл розчину натрій хлориду заданої концентрації методом розчинення наважки.

1. Отримайте завдання на приготування розчину з масовою концентрацією $\omega_x = 5 - 15 \%$.

2. В таблиці знайдіть густину розчину заданої концентрації ρ_x , г/см³.

Густина водних розчинів натрій хлориду, г/см³

Концентрація, мас.%	1	2	3	4	5	6	7
Густина, г/см ³	1,0053	1,0125	1,0196	1,0268	1,0340	1,0413	1,0486
Концентрація, мас.%	8	9	10	11	12	13	14
Густина, г/см ³	1,0559	1,0636	1,0707	1,0782	1,0857	1,0933	1,1009

3. Визначте масу даного розчину:

$$m_{p-iv} = V \cdot \rho_x = 100 \cdot \rho_x(\omega).$$

4. Визначте масу розчиненої речовини:

$$m_{NaCl} = m_{p-iv} \cdot \omega / 100, (\omega).$$

5. Визначте масу води для приготування заданого розчину:

$$m_6 = m_{p-iv} - m_{NaCl}, (\omega).$$

6. Зважте на терезах розраховану масу натрій хлориду і перенесіть її в склянку. Циліндром відміряйте необхідний об'єм води (густина води приймаємо рівною 1 г/см³), перелийте її в склянку з сіллю і перемішуйте до повного розчинення солі.

7. Заміряйте густина приготовленого розчину ρ_1 і, користуючись таблицею визначте концентрацію приготовленого розчину ω_1 . Якщо виміряне значення густини ρ_1 в таблиці відсутнє, то концентрацію розчину ω_1 знаходять методом інтерполяції. Інтерполяція – це знаходження проміжного значення величини за двома її найближчими більшим і меншим значеннями.

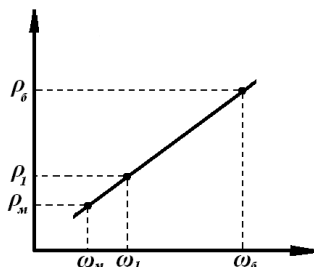


Рис. 12. Знаходження концентрації розчину методом інтерполяції

Прийmemo, що залежність густини розчину від концентрації носить лінійний характер (рис. 12). Тоді густина розчину ρ_1 знаходиться між найближчими меншим ρ_m і більшим ρ_b значеннями, а концентрація ω_1 – між відповідними значеннями ω_m і ω_b . Інтерполяцію

можна виконати графічно, будуючи графік у відповідному масштабі, або аналітично, за формулою:

$$\omega_1 = \omega_i + (\omega_a - \omega_i) \cdot \left(\frac{\rho_1 - \rho_i}{\rho_a - \rho_i} \right).$$

Обчисліть відносну похибку δ при визначенні ω_1 , розрахуйте молярну концентрацію C_M , нормальну концентрацію C_H і титр T приготовленого розчину:

$$C_M = \frac{m_{NaCl} \times 1000}{M_{r_{NaCl}}}, (\text{моль} / \text{л});$$

$$C_H = \frac{m_{NaCl} \times 1000}{M_{r_{еквNaCl}}}, (\text{моль} / \text{л});$$

$$T = \frac{m_{NaCl}}{V_{p-ny}}, (\text{г} / \text{мл});$$

$$\delta = \frac{|\omega_x - \omega_1|}{\omega_x} \times 100, (\%).$$

де $M_{r_{NaCl}}$ – молярна маса натрій хлориду;

δ – відносна похибка визначення ω_1 .

Обробка експериментальних даних

Результати обчислень і вимірювань запишіть в таблицю:

Задана концентрація	ω_x	
Густина, г/см ³	ρ_x	
Розрахункові маси, г	$NaCl$	
	H_2O	
Густина отриманого розчину, г/см ³	ρ_1	
Отримані концентрації	$\omega_1, \%$	
	$C_M, \text{моль/л}$	
	$C_H, \text{моль/л}$	
	$T, \text{г/см}^3$	
Відносна похибка	$\delta, \%$	

Дослід 2. Приготування 100 мл розчину натрій хлориду методом розбавлення.

Вихідний розчин – отриманий в попередньому досліді з концентрацією ω_1 .

1. Отримайте завдання на приготування розчину з концентрацією ω_2 .

2. За попередньою таблицею знайдіть густину заданого розчину ρ_2 , г/см³.

3. Визначте масу розчину, який необхідно приготувати:

$$m_{p-ny2} = V \cdot \rho_2 \cdot (\omega_2).$$

4. Розрахуйте масу вихідного розчину m_{p-ny1} з концентрацією ω_1 , необхідну для приготування заданого розчину:

$$\frac{\omega_2}{\omega_1 - \omega_2} = \frac{m_{p-ny1}}{m_{p-ny2} - m_{p-ny1}}.$$

5. Обчисліть масу води m_{e2} , необхідну для приготування заданого розчину:

$$m_{e2} = m_{p-ny2} - m_{p-ny1}.$$

6. Обчисліть об'єми вихідного розчину з масою m_{p-ny1} і води V_{e2} :

$$V_{p-ny1} = m_{p-ny1} / \rho_1, (\text{см}^3);$$

$$V_{e2} = m_{e2} / \rho_1, (\text{см}^3).$$

7. Налийте в циліндр розрахований об'єм вихідного розчину, перелийте його в склянку, долийте розрахований об'єм води і старанно перемішайте.

8. Виміряйте аерометром густину одержаного розчину ρ_2 і визначте концентрацію ω_2 . Обчисліть масу NaCl в одержаному розчині:

$$m_{\text{NaCl}} = m_{p-ny2} \cdot \omega_2 = V_{p-ny} \cdot \rho_2 \cdot \omega_2.$$

Обчисліть молярну концентрацію, нормальну концентрацію еквівалента і титр одержаного розчину. Результати запишіть в таблицю:

Концентрації	$\omega_2, \%$	
	$C_{Mz}, \text{моль/л}$	
	$C_{Hz}, \text{моль/л}$	
	$T_2, \text{г/см}^3$	
Відносна похибка	$\delta, \%$	

Запитання для контролю знань

1. Що називають розчином?
2. Що називають розчиненою речовиною та розчинником?
3. Що характеризує концентрація розчину?
4. Які способи виразу концентрації вам відомі?
5. Охарактеризуйте масову частку розчиненої речовини.
6. Що характеризує молярність розчину?
7. Що характеризує нормальність розчину?
8. Що характеризує молярність розчину? В чому її особливість?
9. Що називають титром?
10. В чому суть методу інтерполяції?

Лабораторна робота № 12
ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯРНОЇ МАСИ НЕЕЛЕКТРОЛІТУ
КРІОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Короткі теоретичні відомості

Метод дослідження властивостей розведених розчинів, оснований на вимірюванні температури їх замерзання, називається кріометрією (кріоскопією).

Дані кріометричних вимірювань дозволяють визначити молярну масу біополімерів, біологічно активних і лікарських речовин, а також ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа, ступінь електролітичної дисоціації, осмотичну концентрацію та осмотичний тиск розведених розчинів цих речовин.

Кріометричний метод можна застосовувати для вивчення дуже розведених бінарних розчинів неізоморфних речовин. Експериментально було встановлено, що при затвердінні такого розчину спочатку випадають кристали чистого розчинника і розчин стає більш концентрованим, а температура кристалізації – нижчою. Тому при визначенні температури затвердіння розчину слід визначати температуру початку кристалізації розчинника. Фактично температурою замерзання розбавленого розчину є температура, при якій замерзає розчинник у розчині даної концентрації.

Залежність зниження температури замерзання розчинника в розчині від концентрації розчину можна теоретично обґрунтувати за допомогою закону Рауля, згідно з яким відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини N :

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} = N, \quad (12.1)$$

де p_0 і p_1 – тиск насиченої пари над чистим розчинником і над розчином відповідно.

Якщо побудувати діаграму в координатах $p = f(T)$ (рис. 13), то можна показати, що зниження температури замерзання розчину нелеткої речовини порівняно з чистим розчинником пов'язане зі зниженням тиску насиченої пари розчинника над розчином.

Криві 1 і 2 показують залежність тиску насиченої пари над твердою фазою (1) і над рідким розчинником (2) від температури, криві 3 і 4 – залежність тиску насиченої пари розчинника від температури над розчинами з концентраціями C_1 і C_2 відповідно ($C_2 > C_1$). Чим

більша концентрація розчину, тим нижче розміщується крива і тим нижчий тиск насиченої пари розчинника над розчином.

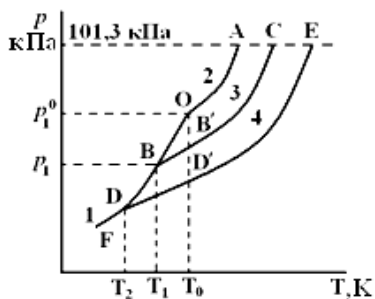


Рис. 13. Залежність тиску насиченої пари над розчинником і над розчинами нелеткої речовини різних концентрацій від температури

Температура замерзання рідини характеризується рівноважним співіснуванням рідкої, кристалічної та газової фаз. Як видно з діаграми, тиски насиченої пари над рідкою та кристалічною фазами стають рівними в точці O, тобто точка перетину кривих OA та OF відповідає температурі замерзання чистого розчинника T_0 . Розчин з концентрацією C_1 замерзає при більш низькій температурі T_1 , що відповідає точці перетину кривої BC із кривою FO (точка B), а розчин із концентрацією C_2 – при температурі T_2 (точка D). Таким чином, як впливає з рис. 13, зниження температури замерзання розчину $\Delta T_{\text{зам.}} = T_0 - T_1$ або $\Delta T_{\text{зам.}} = T_0 - T_2$, $\Delta T_{\text{зам.}}$ зростає зі збільшенням концентрації розчину.

Для розведених розчинів можна вважати дуже малі ділянки кривих OB, BB', OD, DD' лінійними. З подібності трикутників BOB' і DOD' випливає, що зниження температури замерзання прямо пропорційне зниженню тиску пари, яке за законом Рауля пропорційне концентрації розчиненої речовини. Отже, зниження температури замерзання пропорційне моляльній концентрації розчиненої речовини C_m :

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \cdot C_m, \quad (12.2)$$

де K – криоскопічна стала,

C_m – моляльна концентрація, моль/кг.

Як випливає з рівняння (12.2), K чисельно дорівнює зниженню температури замерзання розчину, що містить моль неелектроліту в 1000 г розчинника (за умови, що утворюється ідеальний розчин, у якому розчинена речовина не дисоціює і не асоціює).

Моляльну концентрацію розчину C_m можна виразити через масові частки розчинника ω_1 і розчиненої речовини ω_2 ,

$$m = \frac{\omega_2 \cdot 1000}{M_r \cdot \omega_1}, \quad (12.3)$$

де M_r – молярна маса розчиненої речовини.

Після підстановки виразу (12.3) у формулу (12.2) отримуємо:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \frac{\omega_2 \cdot 1000}{M_r \cdot \omega_1}. \quad (12.4)$$

Із рівняння (12.4) знаходимо M_r :

$$M_r = K \frac{\omega_2 \cdot 1000}{\omega_1 \cdot \Delta T_{\text{зам}}}. \quad (12.5)$$

Рівняння (12.5) дозволяє визначати молярну масу розчиненої речовини (неелектроліту) за зниженням температури замерзання розчину. Точність визначення маси моля кріометричним методом залежить головним чином від точності вимірювання температури. Внаслідок необхідності застосування розведених розчинів ($m < 0,3$ моль/кг) значення зниження температури замерзання не перевищують декількох десятих долей градуса. Тому при виконанні роботи використовують диференціальний термометр Бекмана (точність вимірювання температури 0,002-0,003 °C).

Експериментальна частина

Для визначення температур замерзання розчинника T_0 і розчину T використовують кріоскоп (рис. 14). Посудину (4) заповнюють охолоджуючою сумішшю, яку готують з льоду (або снігу), солі і невеликої кількості води (температура -5 ... -7 °C). При проведенні кріометричних вимірювань зверніть увагу на те, що:

а) термометр Бекмана потрібно налаштувати при температурі 0 °C (у суміші «вода – лід»). При цьому рівень ртуті в капілярі повинен бути у верхній частині шкали;

б) між вимірюваннями термометр Бекмана повинен знаходитися у вертикальному положенні в посудині з льодом (при 0 °C).

У пробірку (1) наливають дистильовану воду і охолоджують до температури, близької до температури замерзання розчинника (контроль за технічним термометром). Після цього в пробірку занурюють попередньо настроений на 0 °C термометр Бекмана (3) (нижній резервуар термометра Бекмана повинен бути цілком зануреним у воду).

Потім пробірку (1) з термометром (3) та перемішувачем (2) опускають у сорочку (5) і занурюють в охолоджуючу суміш. Розчинник перемішують та спостерігають за показами термометра. Внаслідок переохолодження температура падає нижче температури

замерзання розчинника, але після появи кристалів розчинника виділяється теплота кристалізації, ртуть починає швидко підніматися по капіляру термометра Бекмана і встановлюється на постійному рівні. Досягнута максимальна постійна температура приймається за T_0 .

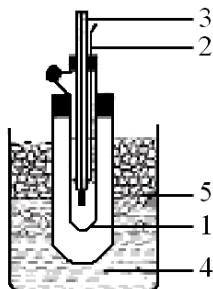


Рис. 14. Прилад для визначення температури замерзання розчинів:
1 – пробірка; 2 – перемішувач; 3 – термометр Бекмана; 4 – посудина із охолоджуючою сумішшю; 5 – повітряна сорочка.

Потім виймають внутрішню пробірку разом із термометром з охолоджуючої суміші, розплавляють кристали, нагріваючи пробірку рукою, і повторюють визначення T_0 декілька разів (не менше трьох) до одержання відтворюваних результатів. Розбіжність між окремими вимірюваннями T_0 не повинна перевищувати $\pm 0,005$ °С. Аналогічно визначають температуру замерзання досліджуваного розчину $T_{\text{зам}}$ (за вказівкою викладача). Отримані значення температур заносять у таблицю:

Розчинник: $\omega_1 = \dots$

Розчинена речовина:

$\omega_2 = \dots$

Температура замерзання		$\Delta T_{\text{зам}}$, °С	Мг, г/моль	Відносна похибка δ , %
розчинника T_0	розчину неелектроліту T_1			

Обробка експериментальних даних

1. На основі експериментальних даних розрахувати зниження температури замерзання розчинника у розчині.

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_0 - T_1.$$

2. За рівнянням (12.5) обчислити молярну масу неелектроліту.

3. Відносну помилку визначення розрахувати за формулою:

$$\delta = \frac{M_{r(v)} - M_{r(a)}}{M_{r(v)}} \cdot 100\%.$$

Запитання для контролю знань

1. Що називають кріоскопією?
2. Де застосовують кріоскопічний метод?
3. Як читається закон Рауля? Привести математичний вираз закону.
4. Пояснити діаграму залежності тиску насиченої пари над розчинником і над розчином від температури?
5. Пояснити закон Рауля щодо температури замерзання розчину?
6. Пояснити закон Рауля щодо температури кипіння розчину?
7. Написати формулу для обчислення молярної маси речовини за зниженням температури замерзання розчину? Пояснити її.

Лабораторна робота № 13 ВИВЧЕННЯ РОЗПОДІЛУ РЕЧОВИНИ МІЖ ДВОМА РІДКИМИ ФАЗАМИ

Короткі теоретичні відомості

Рівноважний розподіл речовини між двома рідинами, що не змішуються, при сталих температурі і тиску, згідно з другим законом термодинаміки, характеризується рівністю її хімічних потенціалів в обох фазах. Рівняння такого вигляду є загальним виразом *закону розподілу*: відношення рівноважних активностей третього компонента в двох взаємно нерозчинних рідинах є постійним при даній температурі і називається коефіцієнтом розподілу:

$$K = \frac{a_3^{(II)}}{a_3^{(I)}}, \quad (13.1)$$

де $a_3^{(I)}$ – рівноважна активність третього компоненту в першому розчиннику;

$a_3^{(II)}$ – рівноважна активність третього компоненту в другому розчиннику;

K – коефіцієнт розподілу.

Для розведених розчинів замість відношення активностей можна використовувати відношення рівноважних концентрацій розчиненої речовини в першому і другому розчинниках:

$$K = \frac{C_3^{(II)}}{C_3^{(I)}}, \quad (13.2)$$

де $C_3^{(I)}$ – рівноважна концентрація третього компонента в першому розчиннику;

$C_3^{(II)}$ – рівноважна концентрація третього компонента в другому розчиннику;

K – коефіцієнт розподілу.

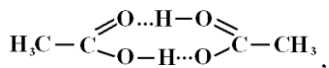
Дане рівняння справджується в тих випадках, коли додавання розчиненої речовини до системи не викликає зміни взаємної розчинності рідких фаз і якщо ця речовина в кожній із фаз знаходиться в однаковому молекулярному стані.

Рівняння (13.1) і (13.2) практично використовують рідко, тому що в більшості випадків молекулярний стан речовини в відповідних розчинниках невідомий. У ряді випадків застосовують інші рівняння, які враховують дисоціацію або асоціацію молекул речовини, наприклад, рівняння Шилова-Лепінь:

$$K = \frac{C_3^{(II)}}{(C_3^{(I)})^m}, \quad (13.3)$$

де m – постійний показник, який характеризується властивостями даних трьох компонентів системи.

Якщо стан молекул речовини, що розподіляється, в обох фазах є відомим, то коефіцієнт розподілу розраховують за відповідним рівнянням. Наприклад, згідно зі спектроскопічними та криометричними даними для карбонових кислот у неполярних розчинниках характерне утворення димерів за рахунок водневих зв'язків. Так, для CH_3COOH в неполярній органічній фазі існує димер:



де трьома крапками зображені водневі зв'язки.

У воді CH_3COOH незначно дисоціює. Якщо прийняти, що в неполярному розчиннику ($CHCl_3$ або інший) відбувається повна асоціація молекул кислоти, та знехтувати її дисоціацією у воді, то $m = 2,31$ і рівняння закону розподілу (13.3) для цього граничного випадку набуває вигляду:

$$K = \frac{C_3^{(II)}}{(C_3^{(I)})^2}, \quad (13.4)$$

де $C_3^{(I)}$ і $C_3^{(II)}$ – рівноважні концентрації кислоти у воді (I) і неполярному розчиннику (II).

Тобто можна вважати, що показник m є співвідношенням середніх молекулярних мас розчиненої речовини в другому та першому розчинниках:

$$m = \frac{Mr_3^{(II)}}{Mr_3^{(I)}}.$$

Частіше невідомо, чи буде молекулярна маса розчиненої речовини однаковою в обох рідких фазах. Тому експериментально визначають ряд рівноважних концентрацій речовини в першому і в другому розчинниках, використовуючи об'ємний метод або фізико-хімічні методи (наприклад, фотоелектроколориметричний метод). Потім підставляють значення $C_3^{(I)}$ і $C_3^{(II)}$ у рівняння Шилова-Лепінь, перетворене на лінійне шляхом логарифмування, і розраховують K та m :

$$\ln C_3^{(II)} = m \ln C_3^{(I)} + \lg K. \quad (13.5)$$

Вивчення розподілу речовини між двома не змішуваними розчинниками можна використовувати для визначення наявності дисоціації, асоціації або хімічних реакцій розчиненої речовини в тому чи іншому розчиннику, активності розчиненої речовини та ін.

Закон розподілу лежить в основі процесу екстракції.

Екстракцією називається процес добування речовини з розчину іншим розчинником (екстрагентом), що не змішується з першим і краще розчиняє цю речовину.

Екстракція може бути *однократною*, коли екстрагент добавляють в один прийом, і *багатократною (дробною)*, коли розчинник додають порціями.

Після однократного екстрагування у вихідному розчині залишається m_1 г недобутої речовини а в екстракт перейде $(m_0 - m_1)$ г речовини:

$$m_1 = m_0 \frac{V_0}{V_0 + KV}, \quad (13.6)$$

де m_0 – маса речовини у вихідному розчині об'ємом V_0 ;

V – об'єм екстрагента;

K – коефіцієнт розподілу.

Після n екстрагувань у вихідному розчині залишиться m_n г речовини:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n, \quad (13.7)$$

а всього буде добуто $m = m_0 - m_n$, тобто:

$$m_n = m_0 \left[1 - \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n \right]. \quad (13.8)$$

Експериментальна частина

Дослід 1. Вивчення розподілу CH_3COOH (або іншої органічної кислоти) між двома рідкими фазами.

У конічну колбу з притертою пробкою наливають за допомогою мірного циліндра 10 мл водного розчину кислоти і додавають рівний об'єм неполярного розчинника (розчини та розчинник беруть за вказівкою викладача). Колбу з приготовленою сумішшю ставлять на магнітну мішалку для перемішування протягом 5 хв. Потім вміст конічної колби переносять у ділительну лійку та залишають до повного розшарування рідин (приблизно протягом 10 хв.). Після встановлення рівноваги відокремлюють водний шар від органічного, відкриваючи спочатку пробку, а потім кран ділительної лійки.

Увага! Неводну фазу виливають у спеціальну склянку.

Точну концентрацію водних розчинів кислоти – вихідного $C_3^{(I)}$ і рівноважного (після розподілу) $C_3^{(II)}$ – визначають методом кислотно-основного титрування. Для цього піпеткою відбирають по 1,00 мл розчинів кислоти, концентрації яких треба визначити, і титрують 0,1 М розчином $NaOH$ у присутності фенолфталеїну (1–2 краплі). Титрування повторюють не менше трьох разів, обчислюють середні значення й отримані дані заносять у таблицю:

Температура дослідів, $^{\circ}C...$

№ пор.	Об'єм $NaOH$, використаний на титрування 1,00 мл водного розчину К-ти, мл		$V_0 - V_1$	Рівноважна концентрація кислоти, моль/л		$lg C_3^{(I)}$	$lg C_3^{(II)}$	К	$K_{сер}$
	Вихідного водного р-ну V_0	Рівноважного водного р-ну V_1		у H_2O $C_3^{(I)}$	у неполярному розчиннику $C_3^{(II)}$				

Обробка експериментальних даних

1. Розрахувати рівноважні концентрації речовини у водній $C_3^{(I)}$ і органічній $C_3^{(II)}$ фазах за законом еквівалентів.

2. Константи К і m (рівняння Шилова-Лепінь) визначити:

а) *алгебраїчним методом*. Для цього рівняння (13.5) записують двічі, підставляючи значення $C_3^{(I)}$ і $C_3^{(II)}$, визначені для будь-яких двох досліджуваних розчинів. Розв'язують отриману систему з двох рівнянь і визначають К і m;

б) *графічним методом*. Використовуючи серію експериментальних даних, будують графік залежності $lg C_3^{(II)} = f(lg C_3^{(I)})$, що має вигляд

прямої, тангенс кута нахилу якої до осі абсцис дорівнює m , а відрізок, що відтинається на осі ординат, $\lg K$ (рис. 15).

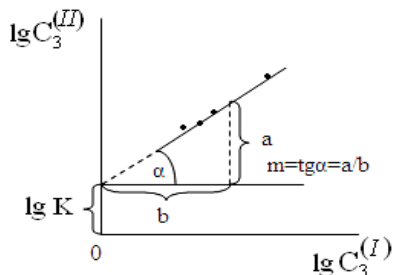


Рис. 15. Графік залежності $\lg C_3^{(II)} = f(\lg C_3^{(I)})$

Константи K і m можна також розрахувати методом найменших квадратів за допомогою засобів обчислювальної техніки.

3. Записати рівняння Шилова-Лепінь із конкретними значеннями констант для даної системи.

4. Розрахувати кількість речовини, яка була екстрагована органічним розчинником за рівнянням (13.8).

5. Зробити висновок про стан молекул речовини в органічній фазі.

Запитання для контролю знань

1. Пояснити закон розподілу.
2. Що називають коефіцієнтом розподілу?
3. Як обчислити коефіцієнт розподілу у розведених розчинах?
4. В яких випадках використовується рівняння Шилова-Лепінь?
5. Які методи можна використовувати для визначення рівноважних концентрацій?
6. Що називають екстракцією?
7. Дайте характеристику однократної екстракції.
8. Охарактеризуйте багатократну екстракцію.

Лабораторна робота № 14 ОДНОКРАТНА І БАГАТОКРАТНА ЕКСТРАКЦІЯ

Короткі теоретичні відомості

При вивченні процесів екстракції йоду з води органічним розчинником (CCl_4 , $CHCl_3$ або іншим) вважають, що молекулярний стан йоду не змінюється при переході йоду з водної фази в органічну.

Тому коефіцієнт розподілу розраховують за даними багатократної екстракції за рівнянням (формула 13.1 робота 13).

Для визначення маси добутого йоду застосовують фотоелектроколориметричний метод. Відомо, що розчини йоду в органічних розчинниках (CCl_4 , $CHCl_3$) мають малинове забарвлення й у досліджуваній області концентрацій підпорядковуються закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot C_M \cdot l, \quad (14.1)$$

де A – оптичне поглинання розчину;

ε – молярний показник поглинання;

l – товщина середовища, що поглинає;

C_M – молярна концентрація розчину.

Таким чином, з рівняння (14.1) випливає, що при постійному значенні l залежність $A = f(C)$ – це пряма лінія, що проходить через початок координат (рис. 16).

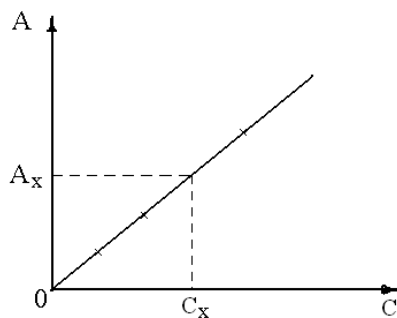


Рис. 16. Калібрувальна пряма

Молярний показник поглинання ε постійною величиною, яка залежить від властивостей розчиненої речовини, довжини хвилі випромінювання, що проходить через розчин, і температури розчину. Показник ε не залежить від товщини шару, що поглинає, і концентрації розчину.

Зважаючи на викладене вище, для визначення концентрації речовини в розчині був запропонований метод калібрувальної прямої. Суть його полягає в побудові калібрувальної прямої $A = f(C)$ за стандартними розчинами відомої концентрації. Потім вимірюють оптичне поглинання досліджуваного розчину і за калібрувальною прямою визначають концентрацію цього розчину (рис. 16).

Знаючи вихідну масу йоду у водному розчині m_0 і визначивши фотоелектроколориметричним методом масу йоду, що перейшла в

органічну фазу при триразовій екстракції $\Sigma m_i^{(II)}$, розраховують рівноважну концентрацію йоду у неводному розчині:

$$C_2^{(II)} = \frac{\Sigma m_i^{(II)}}{V},$$

де $V = 30$ мл – об'єм неводного розчину.

Рівноважна концентрація йоду у водному розчині буде такою:

$$C_2^{(I)} = \frac{m_0 - \Sigma m_i^{(II)}}{V_0},$$

де $V_0 = 100$ мл – об'єм водного розчину.

Звідси коефіцієнт розподілу йоду за результатами триразової екстракції:

$$K = \frac{C_2^{(II)}}{C_2^{(I)}} = \frac{\Sigma m_i^{(II)} \cdot 100}{30 \cdot (m_0 - \Sigma m_i^{(II)})}. \quad (14.2)$$

Експериментальна частина

Для побудови калібрувального графіка готують серію стандартних розчинів йоду в CCl_4 ($CHCl_3$ або іншому неводному розчиннику) послідовним розведенням із вихідного розчину з концентрацією 0,01 моль/л (5 – 6 розчинів за вказівкою викладача). Для цього в мірні колби з пробками на шліфах місткістю 25 мл відміряють певні (точні) об'єми вихідного розчину йоду та доводять до мітки відповідним розчинником. Для зручності подальшого розрахунку маси йоду, що перейшов в органічну фазу, концентрації стандартних розчинів виражають у мг/10 мл.

Світлофільтр підбирають за розчином середньої концентрації (за вказівкою викладача) з такою довжиною хвилі, при якій спостерігається максимальне поглинання світла (λ_{max}). У цій області вимірювання оптичного поглинання проводиться з найбільшою точністю та чутливістю. З вибраним світлофільтром вимірюють оптичні поглинання приготовлених розчинів, починаючи з найбільш розбавленого. Кожне визначення для кожного розчину повторюють не менше трьох разів і обчислюють середнє значення.

Однократна екстракція. 100 мл водного розчину йоду поміщають у колбу на 200 мл із пробкою на шліфі, відміряють циліндром 30 мл тетрахлориду карбону (або $CHCl_3$) і додають його до водного розчину йоду. Колбу закривають пробкою, поміщають на магнітний перемішувач та перемішують протягом 10 хв., періодично відкриваючи пробку, щоб випустити повітря. Потім суміш переливають у ділильну ліжку і залишають стояти протягом 20 хв. для

розшаровування рідин. Ретельно зливають нижній шар (органічну фазу) у колбу на 50 мл, намагаючись, щоб у неї не потрапила вода. Колбу закривають пробкою. Якщо в процесі перемішування утворилася емульсія (шар тетраклориду карбону мутний), то його осушують додаванням кальцій хлориду. Водний шар, що залишився в ділільній лійці, виливають у склянку для відпрацьованих розчинів.

Багатократна екстракція. Нову порцію водного розчину йоду (100 мл) поміщають в колбу на 200 мл із пробкою на шліфі, додають із бюретки 10 мл CCl_4 , суміш перемішують 10 хв., а потім переливають її в ділільну лійку і залишають стояти 20 хв. для розшаровування. Зливають нижній шар CCl_4 у пробірку з пробкою. Водний шар, що залишився в ділільній лійці, знову зливають у колбу з притертою пробкою, додають нову порцію CCl_4 (10 мл) і дослід повторюють. Отриманий у результаті другої екстракції шар CCl_4 зливають в іншу пробірку з пробкою. Дослід повторюють утретє. Вимірюють оптичне поглинання отриманих розчинів йоду в CCl_4 після однократної та багатократної екстракції та за калібрувальним графіком визначають їх концентрації.

Обробка експериментальних даних

1. Експериментальні дані, за допомогою яких був обраний світлофільтр, заносять у таблицю:

№ світлофільтра	Ефективна довжина хвилі λ , нм	Оптичне поглинення А	№ світлофільтра	Ефективна довжина хвилі λ , нм	Оптичне поглинення А	№ світлофільтра	Ефективна довжина хвилі λ , нм	Оптичне поглинення А	№ світлофільтра	Ефективна довжина хвилі λ , нм	Оптичне поглинення А
1	315		3	400		5	490		7	582	
2	364		4	440		6	540		8	800	

Світлофільтр №... $\lambda_{\max} = \dots$

3. Калібрувальну пряму $A = f(C)$ (рис. 16) для визначення концентрації йоду в органічній фазі будують за даними таблиці:

№ розчину	Концентрація розчину йоду С, мг/10мг	Оптичне поглинання			
		A_1	A_2	A_3	$A_{\text{сер}}$

3. Порівнюють ефективність одно- і трикратної екстракції на підставі даних таблиці:

Однократна екстракція			Багатократна екстракція			
А	$A_{\text{сер}}$	$m_i^{(I)}$, мг/10мл	№ екстракції	А	$A_{\text{сер}}$	$m_i^{(II)}$, мг/10мл

$$\sum m_3^{(m)} = \sum m_i^{(m)}$$

4. За рівнянням (14.2), розраховують коефіцієнт розподілу; за рівняннями (13.7) і (13.8) – маси йоду, що залишився недобутим після одно- і трикратної екстракцій.

Запитання для контролю знань

1. В чому полягає суть визначення концентрації речовини фотоелектрокалориметричним методом?
2. Від чого залежить молярний показник поглинання (ε)?
3. Пояснити суть методу калібрувальної прямої.
4. Як підібрати світлофільтр для фотоелектрокалориметричного визначення концентрації речовини у розчині?
5. Як розрахувати рівноважну концентрацію йоду у неводному розчині?
6. Як розрахувати коефіцієнт розподілу йоду за результатами багаторазової екстракції?
7. Як експериментально проводиться багаторазова екстракція?

Лабораторна робота № 15 ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯЛЬНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ ТА ОСМОТИЧНОГО ТИСКУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ І НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Короткі теоретичні відомості

Осмотичний тиск π розведених розчинів визначають за рівнянням Вант-Гоффа:

$$\pi = C_M RT \text{ (для неелектроліту),} \quad (15.1)$$

$$\pi = i C_M RT \text{ (для електроліту),} \quad (15.2)$$

де C_M – молярна концентрація розчину, моль/л;

R – універсальна газова стала, ($R = 8,31$ дж/(моль·К));

T – температура, К.

Для розведених водних розчинів молярну концентрацію C_M можна прийняти такою, що дорівнює моляльності C_m .

З криометричних вимірювань (12.2) маємо:

$$C_M = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K} \approx C_m. \quad (15.3)$$

Після підстановки виразу (15.3) в рівняння (15.1) отримуємо:

$$\pi = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K} RT. \quad (15.4)$$

Експериментальна частина

Експеримент виконується, як описано у роботі 12. Для визначення температур замерзання розчинника T_0 і розчину T використовують криоскоп (рис. 14).

Обробка експериментальних даних

1. За експериментальними даними розрахувати значення: $\Delta T_3 = T_{03} - T_3$ і осмотичний тиск π_0 при температурі досліді (273 К) за рівнянням (15.4).

2. Осмотичний тиск досліджуваного розчину при T (К) (кімнатній температурі) (π_T) розраховують за співвідношенням:

$$\pi_T = \frac{T\pi_0}{273}.$$

Запитання для контролю знань

1. Пояснити рівняння Вант-Гоффа для неелектролітів.
2. Пояснити рівняння Вант-Гоффа для електролітів.
3. Що називають ізотонічним коефіцієнтом?
4. Що таке осмотичний тиск? Як він обчислюється?
5. Що називають моляльною концентрацією?

Розділ 6. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Лабораторна робота № 16
ВИЗНАЧЕННЯ ІЗОТОНІЧНОГО КОЕФІЦІЄНТА ВАНТ-ГОФФА
І СТУПЕНЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ ЕЛЕКТРОЛІТУ
У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ КРІОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Короткі теоретичні відомості

У випадку, коли розчинена речовина дисоціює в розчині на іони, число частинок у розчині збільшується, тому зниження тиску пари і, відповідно, зниження температури замерзання розчину електроліту виявляються більшими, ніж у розчині неелектроліту з тією ж молярною концентрацією.

Якщо прийняти, що ступінь дисоціації електроліту α , число молекул розчиненої речовини n , число іонів ν , на які дисоціює у розчині кожна молекула, то в розчині утвориться $\nu n \alpha$ іонів і залишиться в недисоційованому стані $n(1 - \alpha)$ молекул. Таким чином, загальне число частинок у розчині складає:

$$n(1 - \alpha) + \nu n \alpha = n[1 + \alpha(\nu - 1)] = ni, \quad (16.1)$$

де $i = 1 + \alpha(\nu - 1)$ – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа, що показує, у скільки разів збільшилося число частинок у розчині внаслідок електролітичної дисоціації.

У зв'язку з цим вимірюваний ефект, зокрема зниження температури замерзання, повинен збільшитися в « i » разів порівняно з теоретичним:

$$\Delta T_{\text{зам. експ.}} = i \Delta T_{\text{зам. теор.}} = i K C_m.$$

Знаючи молярну концентрацію розчину C_m і вимірявши $\Delta T_{\text{зам.}}$, можна обчислити ізотонічний коефіцієнт :

$$i = \frac{\Delta T_{\text{зам. експ.}}}{\Delta T_{\text{зам. теор.}}} = \frac{\Delta T_{\text{зам. експ.}}}{K C_m}, \quad (16.2)$$

а потім розрахувати α із (16.1)

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}. \quad (16.3)$$

Експериментальна частина

Вимірюють температури замерзання розчинника і розчину електроліту (за вказівкою викладача). Експеримент виконують, як описано у роботі 12.

Результати досліду заносять у таблицю:

Розчинник ... $\omega_1 = \dots$

Розчинена речовина ... $\omega_2 = \dots$

Температура замерзання				
розчинника, T_{03}	розчину неелектроліту, T_3	ΔT_3	i	α

Обробка експериментальних даних

1. За експериментальними даними розрахувати: $\Delta T_3 = T_{03} - T_3$.
2. Обчислити моляльність розчину за рівнянням (12.3, робота 12).
3. За рівняннями (15.2) і (15.3) розрахувати ізотонічний коефіцієнт і ступінь електролітичної дисоціації електроліту в розчині.

Запитання для контролю знань

1. Чому дорівнює загальне число часток в розчині електроліту?
2. Чим розчини елетролітів відрізняються від неелектролітів?
3. Пояснити суть ізотонічного коефіцієнту.
4. Як розрахувати ізотонічний коефіцієнт?
5. Як розрахувати ізотонічний коефіцієнт криометричним методом?

Лабораторна робота № 17

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ. ВИЗНАЧЕННЯ pH

Короткі теоретичні відомості

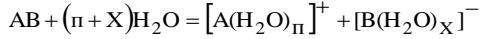
Електроліти – речовини, які в розчинах чи розплавах проводять електричний струм.

Електролітична дисоціація – розпад молекул речовини в розчині чи розплаві на позитивно і негативно заряджені частки.

Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса:

- електроліти при розчиненні розпадаються (дисоціюють) на позитивно і негативно заряджені частинки (іони);
- під дією електричного струму, позитивно заряджені іони рухаються до катоду (катіони), а негативно заряджені – до аноду (аніони);
- дисоціація – процес оборотний.

Причина дисоціації – фізико-хімічна взаємодія розчиненої речовини і розчинника.



Взаємодія між частинами розчиненої речовини і розчинника називається сольватацією (в випадку розчинник вода – гідратацією). Утворені комплекси – сольвати (гідрати).

Шар розчинника навколо молекул чи її частин – сольватна (гідратна) оболонка. Ступінь дисоціації α – відношення числа молекул, (n) що розпалися на іони в розчині чи розплаві, до загальної кількості молекул в розчині (N):

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

Фактори, що впливають на ступінь електролітичної дисоціації:

- природа розчинника (в залежності від діелектричної проникності);
- природа розчиненої речовини (тип хімічного зв'язку в молекулах);
- температура (з підвищенням температури ступінь дисоціації сильних електролітів зменшується, в слабких – проходить через максимум при 60 °C);

- концентрація розчину (обернено пропорційна α);
- наявність одноіонних іонів (зменшується α).

Сильні електроліти – практично повністю дисоціюють на іони:

- всі розчинні солі;
- кислоти: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , ...
- гідроксиди лужних і лужноземельних металів.

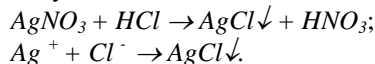
Слабкі електроліти – дисоціюють на іони лише частково:

- органічні кислоти;
- слабкі мінеральні кислоти H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 , $HClO$, ...;
- деякі солі CdI_2 , $HgCl_2$, $Fe(CNS)_3$;
- гідроксиди NH_4OH ;
- феноли, аміни;
- вода.

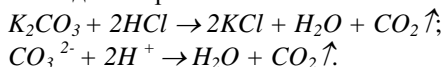
Для сполук, що дисоціюють ступенево, дисоціація проходить в основному за першим ступенем.

Іонні рівняння реакцій: рівняння реакцій між електролітами в розчині.

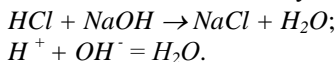
Умови протікання реакцій до кінця між електролітами в розчині:
а) випадання осаду:



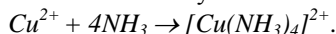
б) утворення газоподібних речовин:



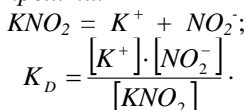
в) утворення малодисоційованих молекул:



г) утворення комплексного іону:



Використання закону діючих мас до розчинів слабких електролітів. *Слабкі електроліти.*



K_D – константа дисоціації – відношення добутку концентрації іонів в розчині електролітів до концентрації електроліту в розчині.

Константа дисоціації деяких слабких електролітів:

- Нітритна кислота – $4 \cdot 10^{-4}$.
- Амоній гідроксид – $1,7 \cdot 10^{-5}$.
- Ацетатна кислота – $1,86 \cdot 10^{-5}$.
- Вода – $1,8 \cdot 10^{-16}$.
- Сульфитна кислота – I ступінь – $1,3 \cdot 10^{-2}$; II-й ступінь – $6 \cdot 10^{-8}$.
- Фторидна кислота – $7,4 \cdot 10^{-4}$.

Сильні електроліти не підлягають дії закону діючих мас!

Добуток розчинності – добуток концентрації іонів в насиченому розчині малорозчинного електроліту.



$$DP_{A_n B_m} = [A^+]^n \cdot [B^-]^m$$

Добуток розчинності деяких речовин:

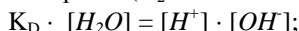
$$DP(Al(OH)_3) = 1,9 \cdot 10^{-33} \quad DP(CaCO_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

$$DP(AgCl) = 1,6 \cdot 10^{-10} \quad DP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$DP(CuS) = 8,5 \cdot 10^{-45}$$

Електролітична дисоціація води і іонний добуток води.

Вода – слабкий електроліт ($H_2O = H^+ + OH^-$).



$K_D \cdot [H_2O] = K_B$ – іонний добуток води;

$$[H^+] [OH^-] = 10^{-14}, \text{ при } t = 25^\circ C;$$

$$\text{Звідси, } [H^+] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Водневий показник (рН) – десятковий логарифм молярної концентрації іонів Гідрогену в водному розчині, взятий з протилежним знаком. Виражає характер середовища розчину.

$$pH = - \lg [H^+]$$

Гідроксильний показник (рОН) – десятковий логарифм концентрації іонів гідроксиду, взятий з протилежним знаком.

$$pOH = - \lg [OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

- $0 \leq pH \leq 7$ – кисле середовище,
- $pH = 7$ – нейтральне середовище,
- $7 \leq pH \leq 14$ – лужне середовище.

рН деяких розчинів: соку огірків – 6,92; соку яблука «антонівки» – 2,5; крові – 7,4; сліз – 7; шлункового соку – 1,7.

Водневий показник можна визначати якісно і кількісно. Якісно визначають кислотність середовища за допомогою індикаторів.

Індикатори – речовини, за допомогою яких якісно визначають середовище розчину, залежно від зміни їх забарвлення.

Індикатор	Забарвлення в середовищі		
	кислому	нейтральному	лужному
лакмус	червоний	синій	синій
метиловий оранжевий	червоний	оранжевий	жовтий
фенолфталеїн	безбарвний	безбарвний	малиновий
метиловий червоний	червоний	жовтий	жовтий
бромтимоловий блакитний	жовтий	блакитний	блакитний

Для точного кількісного вимірювання рН розчинів широко використовується потенціометричний метод із застосуванням спеціальних приладів – рН-метрів.

Потенціометричний метод визначення рН порівняно з індикаторами має низку переваг: високу точність вимірювання рН (0,02 – 0,05 одиниць), можливість визначення рН багатокомпонентних систем та розбавлених розчинів.

Для визначення рН потрібно скласти гальванічний елемент з двох електродів: перший – *стандартний (електрод порівняння)* із сталим значенням електродного потенціалу; другий – *електрод визначення (індикаторний)*, потенціал якого залежить від концентрації (активності) іонів Гідрогену. Найбільшого поширення в потенціометричному вимірюванні рН як електрод порівняння набув хлорсрібний, а як індикаторний – скляний електрод з водневою функцією.

Хлорсрібний електрод складається з корпусу, контактного електрода – срібної дротинки з нанесеним на неї шаром аргентум хлориду, розчину KCl і контакту. Цей електрод схематично записують так:



Електродний потенціал виникає на поверхні контакту срібної дротинки з розчином йонів аргентум хлориду і може бути виражений таким рівнянням:

$$\varphi_{xc} = \varphi_{xc}^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \lg a(Cl^{-})$$

або за температури 298 К:

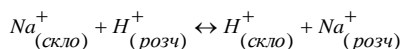
$$\varphi_{xc} = \varphi_{xc}^{\circ} - 0,059 \lg a(Cl^{-})$$

Потенціал в хлорсрібного електрода в насиченому розчині KCl дорівнює 0,222 В і є величиною сталою, тому цей електрод і використовують як електрод порівняння.

Скляний електрод із скляного корпусу, який має мембрану кулястої форми, виготовлену із спеціального електродного скла.

Мембрану таких електродів виготовляють з натрієвого або літєвого скла. У корпусі електрода знаходиться розчин HCl з певною концентрацією іонів H^{+} , в який занурений допоміжний електрод, найчастіше хлорсрібний. Винятково висока селективність скляних електродів до іонів Гідрогену зумовлена хімічною природою скла.

На межі поділу скло – розчин відбувається обмін йонів за схемою:



Стан цієї рівноваги визначає величину потенціалу скляного електрода відносно розчину, який відображають рівнянням:

$$\varphi_{xc} = \varphi_{xc}^{\circ} - \frac{2,303RT}{nF} \lg a(H^{+}_{роз})$$

З рівняння видно, що потенціал скляного електрода залежить від активності іонів Гідрогену в розчині. Такі електроди називають скляними електродами з водневою функцією, їх використовують для потенціометричного визначення рН розчинів.

Величина стандартного потенціалу скляного електрода залежить від хімічного складу електродного скла і змінюється з часом, тому перед застосуванням їх калібрують за стандартними буферними розчинами.

Для вимірювання рН складають гальванічне коло із скляного електрода з водневою функцією (індикаторного) і хлор срібного (електрода порівняння).

$(-)/Ag/AgCl, KCl$ скляний електрод	Скляна мембрана	Досліджуваний розчин з невідомим рН	$KCl, AgCl/Ag^{(+)}$ Хлорсрібний електрод
--	--------------------	--	--

ЕРС (електрорушійну силу) такого елемента вимірюють спеціальними приладами – потенціометрами, які дістали назву рН-метрів.

Промисловість випускає значну кількість різних типів рН-метрів, найпоширеніші серед них такі: рН – 150 М, П – 261, ОР – 110, ОР – 113, іономери ЕВ – 74, І – 160, І – 130 М тощо. Шкалу цих приладів залежно від типу проградуєвано в одиницях рН або вимірювання рН здійснюється в цифровому вираженні.

Методика визначення рН розчинів рідин така:

1. Готують рН-метр до роботи за інструкцією з експлуатації приладу і відкалібровують скляний електрод за серією стандартних буферних розчинів.

2. Перед зануренням електродів (скляного і хлор срібного) у досліджуваний розчин їх промивають дистильованою водою і висушують фільтрувальним папером. У деяких рН-метрах, наприклад Н-150 М, ці електроди сполучені в один – електроди ЄСК – 10601, ЄСК – 10301 та інші.

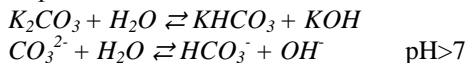
3. Вибирають на приладі відповідний режим роботи і вимірюють величину рН.

4. Після закінчення вимірювань електроди зберігають зануреними в дистильовану воду або в 0,1 М розчин *HCl*.

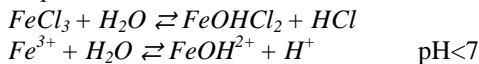
Гідроліз солей – реакції обмінного розкладу солей водою, в результаті чого з іонів розчиненої солі і гідрогену чи гідроксиду води утворюються молекули слабких електролітів і змінюється водневий показник середовища розчину.

Типові випадки гідролізу:

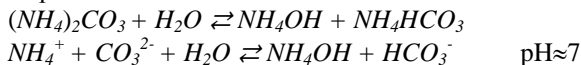
а) сіль, утворена сильною основою і слабкою кислотою:



б) сіль, утворена слабкою основою і сильною кислотою:



в) сіль, утворена слабкою основою і слабкою кислотою:



Солі, утворені сильною кислотою і сильною основою не гідролізують !!!

Ступінь гідролізу – відношення числа молекул, що піддалися гідролізу (*n*) до загального числа розчинених молекул (*N*).

Експериментальна частина

Дослід 1. Визначення рН розчинів потенціометричним методом.

Підготуйте рН-метр до роботи згідно інструкцій по експлуатації. Стандартний і індикаторний електроди промийте дистильованою водою і осушіть фільтрувальним папером. В стакан налейте досліджуваний розчин HCl і опустіть в нього електроди. Виміряйте рН розчину. Вийміть електроди з розчину, промийте їх водою, осушіть і в промитий дистильованою водою стакан налейте досліджуваний розчин $NaOH$ і виміряйте рН. Обчисліть рН розчинів HCl і $NaOH$ даної концентрації. Результати запишіть в таблицю:

Розчин	Концентрація, моль/л	рН	
		Виміряне	обчислене
HCl			
$NaOH$			

Дослід 2. Залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації розчину.

В три стакани на 50 мл налейте відповідно 10, 5, 1 мл 0,1 М розчину NH_4OH . В другий стакан долийте 5 мл води, в третій – 9 мл води; тоді концентрації розчинів в стаканах складуть: 1-ий – 0,1 М; 2-ий – 0,05 М; 3-ій – 0,01 М. Виміряйте рН розчинів за допомогою рН-метра.

Обчисліть концентрацію OH^- іонів в розчинах NH_4OH . Для цього за знайденою величиною рН визначіть концентрацію іонів H^+ і далі – концентрацію OH^- :

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{H^+}, \text{ моль/л.}$$

Обчисліть дослідне значення ступеня дисоціації розчинів NH_4OH з різною концентрацією C_M :

$$\alpha_{\text{досл}} = \frac{[OH^-]}{C_M}.$$

Знайдіть теоретичну величину ступеня дисоціації розчинів NH_4OH різної концентрації:

$$\alpha_{\text{теор}} = \sqrt{\frac{K_D}{C_m}},$$

де K_D – константа дисоціації NH_4OH , ($K_D = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

Результати запишіть в таблицю:

Концентрація, моль/л	рН	[OH], моль/л	Ступінь дисоціації	
			$\alpha_{\text{досл}}$	$\alpha_{\text{теор}}$
0,1				
0,05				
0,01				

Зробіть висновок про залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації розчину.

Дослід 3. Гідроліз солей.

На листок білого паперу помістіть п'ять окремих смужок універсального індикаторного папірця і на кожну з них нанесіть краплю розчинів NaCl , K_2SO_4 , ZnSO_4 , Na_2CO_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Порівняйте забарвлення індикаторних папірців з шкалою, запишіть рН розчинів солей, охарактеризуйте природу кожної солі. Результати запишіть в таблицю, яка представлена нижче.

Речовина	Сіль утворена				рН	Число ступенів гідролізу
	кислотою		основою			
	сильною	слабкою	сильною	слабкою		
NaCl						
K_2SO_4						
ZnSO_4						
Na_2CO_3						
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$						

Складіть рівняння гідролізу однієї з солей за першим ступенем в молекулярній, повній і короткій іонно-молекулярній формах.

Зпитання для контролю знань

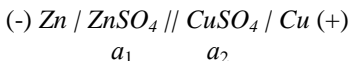
1. Що називають електролітами?
2. Пояснити суть електролітичної дисоціації.
3. Сформулюйте основні положення теорії електролітичної дисоціації.
4. Що таке кислоти, основи, солі з точки зору електролітичної дисоціації?
5. Охарактеризуйте поняття ступінь дисоціації, константа дисоціації. Як вони пов'язані між собою?
6. Які фактори впливають на ступінь дисоціації?
7. Охарактеризуйте іонообмінні реакції. За яких умов іонообмінні реакції відбуваються до кінця?
8. Що характеризує добуток розчинності?
9. Що називають іонним добутком води; водневим показником?
10. Що називають гідролізом? Які солі гідролізують?

Розділ 7. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

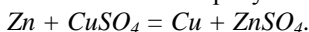
Лабораторна робота № 18
ЕЛЕКТРОРУШІЙНІ СИЛИ

Короткі теоретичні відомості

Якщо метал занурити в розчин, що містить іони цього металу, то між металом та іонами встановиться рівновага $Me^{n+} + n\bar{e} = Me^0$, в результаті якої між металом і розчином виникне різниця потенціалів. Система з двох електродів, які занурені в розчини електролітів, створює електрорушійну силу (ЕРС) і називається *гальванічним елементом*. Форма запису гальванічних ланцюгів така: всі фази записують послідовно, позначаючи вертикальною рискою поверхні поділу між ними; від'ємний електрод записують ліворуч, додатний – праворуч; внизу вказують активності електролітів у розчинах. Так, елемент Даніеля-Якобі, що складається з мідного і цинкового електродів, занурених у розчини сульфатів купрум(II) та цинку відповідно, позначається так:



В цьому елементі ЕРС виникає за рахунок хімічної реакції:



Визначити потенціал електрода за відношенням до розчину неможливо, але можна виміряти різницю потенціалів між двома електродами, тобто ЕРС гальванічного елемента $\Delta\varphi = \varphi_{кат} - \varphi_{анод}$. Тому за потенціал електрода приймається ЕРС елемента, який складається з даного електрода та стандартного водневого електрода, потенціал якого умовно дорівнює нулю.

Стандартний водневий електрод – це платинова пластинка, яка занурена в розчин з активністю іонів гідрогену, рівною одиниці, і омивається струменем водню під тиском в 1 атм. Робота його ґрунтується на реакції $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$.

Потенціал електрода Me^{n+}/Me^0 обчислюють за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[a^{n+}] \quad (18.1)$$

де R – універсальна газова стала, R=8,31 Дж/(моль·К);

T – температура, К;

n – число електронів в рівнянні електродної реакції;

F – стала Фарадея, F= 96500 Кл/моль;

a^{n+} – активність іонів металу;

φ^0 – стандартний електродний потенціал (потенціал при $a^{n+} = 1$).

Активність іонів металу пов'язана з їх молярною концентрацією співвідношенням:

$$a^{n+} = C_M \cdot \gamma_{\pm}$$

де γ_{\pm} – середній коефіцієнт активності електроліту; він залежить від концентрації розчину та для гранично розведених розчинів дорівнює одиниці.

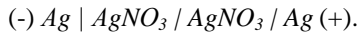
Для стандартної температури 298 К рівняння Нернста має вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{8,31 \cdot 298}{n \cdot 96500} \cdot \ln[a^{n+}] = \varphi^0 + \frac{0,0257}{n} \cdot \ln[a^{n+}] = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg[a^{n+}] \quad (18.2)$$

У лабораторній практиці при вимірюванні електродних потенціалів замість водневого електрода часто користуються більш зручним електродом порівняння – каломельним. Він складається із ртуті, покритої пастою з каломелі, в розчині хлориду калію: KCl , Hg_2Cl_2 , Hg . Потенціал нормального каломельного електрода (при концентрації KCl 1 моль/л) при 20 °С дорівнює 0,282 В, при 25 °С – 0,281 В.

Для вимірювання потенціалу будь-якого електрода його з'єднують з каломельним електродом, вимірюють ЕРС одержаного елемента і за відомим потенціалом каломельного електрода розраховують потенціал досліджуваного електрода.

Елементи, в яких матеріали електродів та електроліти однакові, але різні концентрації розчинів, називаються концентраційними, наприклад:



Такий елемент дає ЕРС за рахунок різниці між концентраціями, при $T = 298$ К.

$$\Delta\varphi = \varphi_{кат.} - \varphi_{ан.} = \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_2}{a_1}, \quad (18.3)$$

Окисно-відновний електрод (редокс-електрод) – це інертний метал, занурений в розчин, який містить окиснену і відновну форми. Рівняння Нернста для даних електродів має вигляд:

$$\varphi_{Red, Ox} = \varphi^0_{Red, Ox} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (18.4)$$

де a_{Ox} – активність (концентрація) окисненого іона;

a_{Red} – активність (концентрація) відновленого іона;

Термодинамічна функція ΔG для електрохімічних реакцій розраховується за рівнянням:

$$\Delta G = -nF\varphi$$

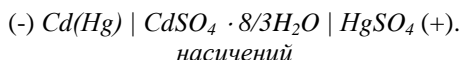
де n – число електронів, які приймають участь в реакції;

F – стала Фарадея;

φ – ЕРС.

Для вимірювання ЕРС використовується компенсаційний метод, принцип дії якого полягає в тому, що ЕРС досліджуваного елемента врівноважується відомою різницею потенціалів.

При вимірюванні ЕРС як еталон використовують нормальний елемент Вестона:



ЕРС елемента Вестона відзначається стабільністю в часі і малим температурним коефіцієнтом: при 20°C $\varphi = 1,0183$ В, при 25°C $\varphi = 1,0181$ В.

Прилади для вимірювання ЕРС за компенсаційним методом мають назву потенціометрів (рис. 17).

Обидва елементи і акумулятор підключають до клема А еталонного опору АВ однойменними полюсами. Перемикачем К спочатку включають в боковий ланцюг нормальний елемент і знаходять таке положення рухомого контакту С, при якому струм через елемент не проходить (стрілка гальванометра показує нуль). Потім вмикають досліджуваний елемент і аналогічно знаходять точку компенсації С'. Тоді $E_H/E_X = \text{опір AC}/\text{опір AC}'$, звідки, якщо відомі опори АС та АС', можна розрахувати E_X .

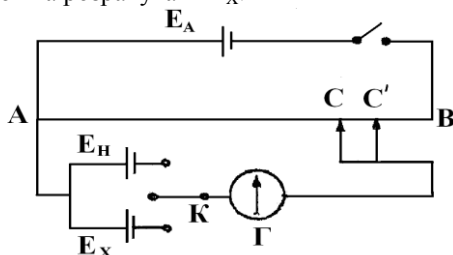


Рис. 17. Схема вимірювання ЕРС кола:

E_A – акумулятор, АВ – еталонний опір, С – рухомий контакт, E_H – нормальний елемент Вестона, E_X – досліджуваний елемент,

К – перемикач, Г – гальванометр

Компенсаційний метод дає змогу отримувати точні значення ЕРС завдяки тому, що в момент вимірювання струм через елемент не проходить. Тільки в цьому випадку напруга досліджуваного елемента дорівнює його ЕРС. Альтернативою потенціометра може бути вольтметр, що має великий внутрішній опір. При вимірюванні ЕРС

таким вольтметром струм, що проходить через досліджуваний елемент, дуже малий. Величина ЕРС елемента завдяки цьому практично не викривляється. В лабораторії використовується електронний вольтметр В7 – 35.

Експериментальна частина

Дослід 1. Визначення ЕРС елемента і електродних потенціалів.

Зібрати елемент Даніеля-Якобі (чи інший за вказівкою викладача). В одну із пробірок налити кілька млілітрів 1 М розчину $ZnSO_4$ і вставити цинковий електрод, в другу – приблизно такий же об'єм 1 М розчину $CuSO_4$ і мідний електрод. Електроди заздалегідь зачистити наждачним папером і промити водою. Обидві пробірки з'єднайте зігнутою трубкою (сифоном), котра заповнена желатиновим холодцем, виготовленим на розчині KCl або KNO_3 . Елемент підключіть до потенціометра чи вольтметра і виміряйте його ЕРС.

Для визначення потенціалів окремих електродів (Zn і Cu) їх з'єднайте з каломельним електродом і виміряйте ЕРС одержаних елементів (рис. 18). Схема елемента при вимірюванні потенціалу цинкового електрода:



$$\varphi = \varphi_{\text{кал}}^0 - \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0$$

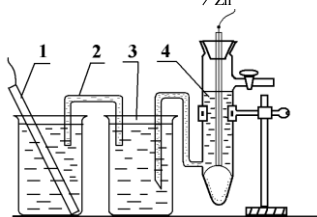


Рис 18. Гальванічний елемент для вимірювання окремих електродних потенціалів: 1 – досліджуваний електрод, 2 – сифон, 3 – проміжна посудина з 1 М розчином KCl , 4 – каломельний електрод

Схема елемента при вимірюванні потенціалу мідного електрода:



$$\Delta\varphi = \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 - \varphi_{\text{кал}}^0$$

За відомими значеннями ЕРС і потенціалу каломельного електрода розрахувати потенціали мідного і цинкового електродів.

За формулою Нернста обчислити теоретичні значення потенціалів цинкового і мідного електродів і порівняти їх з визначеними експериментально. Стандартні електродні потенціали міді і цинку дорівнюють:

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,337\text{В}; \quad \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,763\text{В}$$

Середні коефіцієнти активності γ_{\pm} деяких електролітів при 298 К

С, моль/л	CuSO ₄	ZnSO ₄	AgNO ₃	KCl, KBr	KI
0,01	0,44	0,39	0,90	0,90	0,90
0,1	0,15	0,15	0,73	0,77	0,78
1,0	0,04	0,04	0,43	0,61	0,65

Для всіх досліджуваних елементів записати реакції на катоді і аноді, загальну реакцію в іонній та молекулярній формі, рівняння для ЕРС.

Дослід 2. Визначення ЕРС концентраційного елемента.

Зібрати гальванічний елемент з двох однакових електродів (мідних, цинкових, срібних тощо) у відповідних розчинах різних концентрацій (за вказівкою викладача). Виміряти його ЕРС і порівняти її з теоретичною величиною, розрахувати відносну похибку.

Дослід 2.1. Гальванічний елемент Вольта (контактна електролітична корозія металів).

В пробірку наберіть 1 мл розчину H₂SO₄, розведіть 1 – 1,5 мл води і помістіть гранулу цинку. Спостерігайте повільне виділення водню на поверхні металу (корозія цинку). Опустіть в розчин кислоти захищену мідну дротинку. Чи витісняє мідь водень з розчину H₂SO₄? Доторкніться дротиною до гранули цинку. Що відбувається?

Складіть схему корозійного мікрогальванічного елемента, напишіть рівняння реакції на електродах. Чому при контакті цинку і міді в розчині кислоти водень виділяється на поверхні міді, а швидкість корозії цинку зростає?

Дослід 2.2. Корозія оцинкованого і лудженого заліза.

В дві пробірки внести по 0,5 мл розчину H₂SO₄, додати 5 мл води і 2 – 3 краплі розчину K₃[Fe(CN)₆], який є чутливим реактивом на іони Fe²⁺ і Zn²⁺. В першу пробірку помістити смужку оцинкованого заліза, а в другу – лудженого (покритего оловом). Спостерігайте появу жовтого забарвлення в першій пробірці внаслідок утворення комплексу Zn₃[Fe(CN)₆]₂ і синього в другій – за рахунок комплексу Fe₃[Fe(CN)₆]₂.

Напишіть схеми мікрокорозійних цинк-залізного і залізо-олов'яного гальванічних елементів в розчині H_2SO_4 і рівняння реакцій при порушенні покриттів. Зробіть висновок про захисну здатність цинкового і луженого покриттів на залізі.

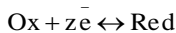
Запитання для контролю знань

1. Що називають гальванічним елементом?
2. Яку форму запису має гальванічний ланцюг?
3. Яку будову має стандартний водневий електрод?
4. Фактори, що впливають на величину електродного потоку?
5. Записати рівняння Нернста і пояснити його?
6. Що називають концентраційним гальванічним елементом?
7. Гальванічний елемент Вольта?

Лабораторна робота № 19 ВИЗНАЧЕННЯ СТАНДАРТНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ОКСИДОВАЛЬНО-ВІДНОВНОГО ЕЛЕКТРОДА

Короткі теоретичні відомості

Якщо в розчин, що містить окиснену (Ox) і відновлену (Red) форми речовини, занурити пластинку (дріт) з інертного металу (звичайно з платини або золота), то на її поверхні буде проходити оборотна реакція:



де z – число електронів, що беруть участь у реакції.

Потенціал такого окисно-відновного електрода розраховують за рівнянням Нернста-Петерса:

$$\varphi_{Red/Ox} = \varphi_{Red/Ox}^0 + \frac{0.059}{z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (19.1)$$

де $\varphi_{Red/Ox}^0$ – стандартний електродний потенціал;

a_{Ox} , a_{Red} – активності окисненої і відновленої форм відповідно.

За відомим значенням $\varphi_{Red/Ox}^0$ можна розрахувати зміну енергії

Гіббса (ΔG) і константу рівноваги (K_p), що дозволяють оцінити енергетику, напрямок і межі перебігу редокс-процесу, у тому числі й у біохімічних системах:

$$\Delta G^0 = -zF\phi_{\text{Red/Ox}}^0 = -RT \ln K_p, \quad (19.2)$$

Розглянемо потенціометричне визначення $\phi_{\text{Red/Ox}}^0$ на прикладі окиснювально-відновної системи $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$. Для цього складають гальванічний елемент:

(-) $Ag, AgCl / KCl // K_3[Fe(CN)_6], K_4[Fe(CN)_6] / Pt (+)$
і вимірюють його ЕРС при різних співвідношеннях відновленої і окисненої форм. ЕРС вказаного кола дорівнює:

$$EPC = \phi_{\text{Red/Ox}} - \phi_{Ag, AgCl|Cl}, \quad (19.3)$$

де $\phi_{\text{Red/Ox}}$ – електродний потенціал системи $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, за рівнянням (19.1);

$\phi_{Ag, AgCl|Cl}$ – потенціал хлор срібного електрода в насиченому розчині KCl , $\phi_{Ag, AgCl|Cl} = 0,201$ В при 298 К.

Отже, при 298 К:

$$EPC = (\phi_{\text{Red/Ox}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}) - \phi_{Ag, AgCl|Cl}. \quad (19.4)$$

Оскільки:

$$a_{\text{Red}} = C_{[Fe(CN)_6]^{4-}} \cdot \gamma_{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

$$a_{\text{Ox}} = C_{[Fe(CN)_6]^{3-}} \cdot \gamma_{[Fe(CN)_6]^{3-}},$$

де: γ – коефіцієнт активності відновлювальної та окисненої форм, то рівняння (19.4) можна записати:

$$\phi_{\text{Red/Ox}}^0 = EPC + \phi_{Ag, AgCl|Cl} + 0,059 \left[\lg \frac{C_{[Fe(CN)_6]^{4-}}}{C_{[Fe(CN)_6]^{3-}}} + \lg \frac{\gamma_{[Fe(CN)_6]^{4-}}}{\gamma_{[Fe(CN)_6]^{3-}}} \right]. \quad (19.5)$$

Значення коефіцієнтів активності відновленої і окисненої форм обчислюють за рівнянням Дебая-Гюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot z^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (19.6)$$

де z – заряд іона;

I – іонна сила розчину.

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot z_i^2, \quad (19.7)$$

де C_i – молярна концентрація відповідного іона в розчині.

З урахуванням виразу (19.6) можна записати:

$$\lg \frac{\gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}{\gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}} = \lg \gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} - \lg \gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = \quad (19.8)$$

$$= -\frac{0,51 \cdot (-4)^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{0,51 \cdot (-3)^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{3,57 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Тоді рівняння (19.5) для розрахунку стандартного редокс-потенціалу досліджуваної системи набуде вигляду:

$$\varphi_{\text{Red/Ox}}^0 = \text{EPC} + \varphi_{\text{Ag,AgCl|Cl}} + 0,059 \left[\lg \frac{C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}{C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}} + \frac{3,57 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right]. \quad (19.9)$$

Значення $\varphi_{\text{Red/Ox}}^0$ може бути також знайдено графічним методом (рис. 19).

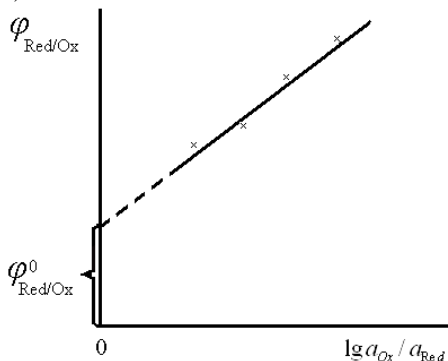


Рис. 19. Графік залежності $\varphi_{\text{Red/Ox}}$ від активностей окисненої та відновленої форм

Для цього будують графік залежності $\varphi_{\text{Red/Ox}}^0 = f(\lg a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}})$ і отриману пряму екстраполюють до перетину з віссю ординат. Відрізок, який відтинається на осі ординат, дорівнює $\varphi_{\text{Red/Ox}}^0$.

Експериментальна частина

З вихідних 0,01 М розчинів солей $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ готують декілька сумішей (по 10 мл) із різним співвідношенням відновленої та окисненої форм. Для цього беруть штативи із чистими, сухими пробірками і за допомогою піпетки вносять у першу пробірку 1 мл гексаціаноферату(II) калію, у другу – 2 мл, ..., у дев'яту – 9 мл. За

допомогою другої піпетки вносять у першу пробірку 9 мл гексаціаноферату(III) калію, у другу – 8 мл, ..., у дев'яту – 1 мл.

У склянку послідовно з кожної пробірки виливають приготовлену суміш, занурюють у неї електроди і вимірюють ЕРС кола (рис. 17) (лаб. роб. № 18). Результати вимірювань заносять у таблицю, наведену нижче.

Увага! Перед заповненням склянки кожною сумішшю необхідно її та електроди промити дистильованою водою і залишки рідини видалити фільтрувальним папером.

Температура дослід, °С...

№ проб.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V_{Red} , мл									
V_{Ox} , мл									
Співвідношення редокс-форм									
ЕРС, В									
$\varphi_{\text{Red/Ox}} = \text{ЕРС} + \varphi_{\text{оен}}$									
I									
$\lg \frac{C_{\text{Red}}}{C_{\text{Ox}}}$									
$\lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$									
$\varphi_{\text{Red/Ox}}^{\circ}$									

Обробка експериментальних даних

1. За рівнянням (19.7) розраховують іонну силу кожного розчину.

2. Експериментальні дані підставляють у рівняння (19.3) і обчислюють

$$\varphi_{\text{Red/Ox}} = \text{ЕРС} + \varphi_{\text{Ag,AgCl|Cl}^-}$$

3. Обчислюють:

$$\lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} + \lg \frac{C_{\text{Red}}}{C_{\text{Ox}}} + \lg \frac{\gamma_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Ox}}},$$

ураховуючи рівняння (19.8).

Відношення концентрацій розчинів заміняють відношенням їх об'ємів, оскільки концентрації вихідних розчинів рівні.

4. Значення стандартного редокс-потенціалу системи визначають графічно (рис. 19), а також розраховують за рівнянням (19.9) і знаходять його середнє значення. Обробку експериментальних даних можна також провести за допомогою методу найменших квадратів, вважаючи $y = \varphi_{\text{Red/Ox}}$, $x = \lg(a_{\text{Red}}/a_{\text{Ox}})$ для лінійної залежності $y = f(x)$.

5. За знайденим значенням $\varphi_{\text{Red/Ox}}^0$ обчислюють константу рівноваги та ΔG^0 електродного процесу (19.2).

Запитання для контролю знань

1. Що називається окисно-відновним потенціалом?
2. Як розрахувати потенціал окисно-відновного електрода?
3. Пояснити зв'язок між потенціалом окисно-відновного електрода та енергією Гіббса, константою рівноваги.
4. Як визначити окисно-відновний потенціал потенціометричним методом?
5. Що таке іонна сила розчину? Як її розрахувати?
6. Як знайти значення $\varphi_{\text{Red/Ox}}^0$ графічним методом?

Лабораторна робота № 20 ПРЯМА ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ (КАТІОНОМЕТРІЯ, АНІОНОМЕТРІЯ)

Короткі теоретичні відомості

Пряма потенціометрія – один з об'єктивних електрохімічних методів аналізу, що служить для визначення активності конкретного іона в розчині. Він оснований на вимірюванні ЕРС гальванічного елемента, у якому потенціал одного з електродів (індикаторного) залежить від активності конкретного іона.

Відомі два основні типи індикаторних електродів для прямих потенціометричних визначень активності іонів: металеві (неметалеві) – електроди першого роду та іонообмінні (мембранні – іонселективні) електроди.

До електродів першого роду відносять металеві (неметалеві) електроди, оборотні до катіонів (аніонів). Оборотно́сть електрода до

іона означає залежність його потенціалу від активності даного іона за рівнянням Нернста.

Потенціал електрода $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0$ обчислюють за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a^{n+} \quad (18.1)$$

де R – універсальна газова стала, $R = 8,31$ Дж/(моль·К);

T – температура, К;

n – число електронів в рівнянні електродної реакції;

F – стала Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль;

a^{n+} – активність іонів металу;

φ^0 – стандартний електродний потенціал (потенціал при $a^{n+} = 1$).

До мембранних (ІСЕ – іоноселективні електроди) належать електроди, які складаються з двох фаз: іоніту і розчину, а потенціал на межі поділу фаз виникає за рахунок іоннообмінного процесу. Селективність (вибірковість) забезпечується іонообмінною (катионною, аніонною) рівновагою між розчином і мембраною. Селективність електрода залежить не тільки від рухливості іона, енергії асоціації іонів, але й від таких чинників, як іонна сила розчину, співвідношення концентрацій, що визначається, і присутніх у розчині іонів. Вплив заважаючих іонів ураховується рівнянням Нікольського:

$$\varphi_{ICE} = const + \frac{RT}{nF} \left(a_{A^+} + K_{A^+/B^+} \cdot a_{B^+} \right), \quad (20.1)$$

де a_{A^+} – активність іона, що визначається;

a_{A^+} – активність заважаючого іона;

$K_{A/B}$ – коефіцієнт селективності або коефіцієнт впливу іонів B^+ на A^+ – функцію електрода.

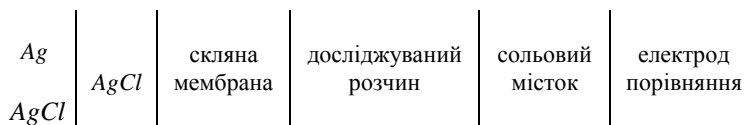
n – число електронів, які беруть участь в електродному процесі.

Величина $const$ залежить від природи мембрани (сорту скла) та внутрішнього заповнення.

При $\alpha_{A^+} \gg K_{A^+/B^+} \cdot \alpha_{B^+}$ потенціал іонселективного мембранного електрода дорівнює:

$$\varphi_{ICE} = const + \frac{RT}{nF} \lg a_{A^+} \quad (20.2)$$

Визначення активності іонів (чи показника активності $pA = -\lg a_A$) за допомогою ІСЕ полягає у вимірюванні ЕРС кола, складеного з індикаторного електрода, селективного для визначуваного іона A^+ , і електрода порівняння.



ЕРС дорівнює різниці потенціалів ICE та електрода порівняння:

$$EPC = \varphi_{2NA} - \varphi_{пор\ddot{a}} \quad (20.3)$$

Підставляючи (20.2) у вираз (20.3) для ЕРС і враховуючи сталість потенціалу електрода порівняння, отримують:

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{nF} \lg a_{A^+}, \quad (20.4)$$

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{nF} \lg [A^+]$$

Для перевірки наявності катіонної (аніонної) функції у ICE та її протяжності вимірюють ЕРС кола (рис. 17) в розчинах із відомим значенням pA і будують калібрувальний графік залежності $\varphi = f(pA)$ (рис. 20). Якщо залежність лінійна і кутовий коефіцієнт близький до значення ($\frac{RT}{nF} = 0,059$ при $T = 298$ К), то досліджуваний ICE

придатний для вимірювань у даній області pA . Вимірявши ЕРС кола (рис. 18) у розчині з невідомим значенням pA , за калібрувальним графіком знаходять це значення.

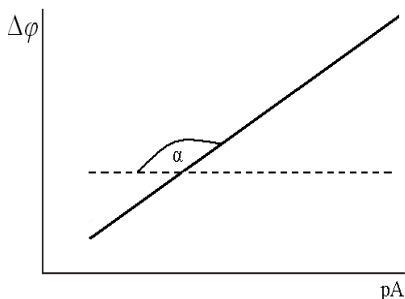


Рис. 20. Залежність ЕРС кола від pA

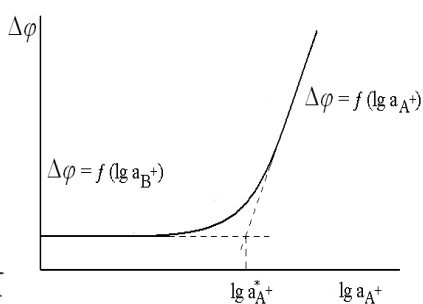


Рис. 21. Визначення коефіцієнта селективності ICE

Для визначення коефіцієнта селективності ICE комісією IUPAC рекомендовано метод «змішаних розчинів», що полягає у вимірі ЕРС кола (рис. 18) в розчинах зі сталою активністю заважаючих іонів і змінною активністю іонів, що визначаються.

З рівняння (20.1) випливає, що при $\alpha_{A^+} \ll K_{A/B} \cdot \alpha_{B^+}$ потенціал ІСЕ дорівнює:

$$\varphi' = \text{const} + \frac{RT}{nF} \lg K_{A/B} \cdot \alpha_{B^+}.$$

У цьому випадку ЕРС кола (рис. 18) буде дорівнювати:

$$\text{ЕРС}' = \text{const} + \frac{RT}{nF} \lg K_{A/B} \cdot \alpha_{B^+}. \quad 2 \quad 0.5$$

Якщо активність заважаючих іонів, стала, то і $\text{ЕРС}' = \text{const}$.

На рис. 21 наведена залежність ЕРС кола від $\lg \alpha_{A^+}$ ($\Delta\varphi = f(\lg \alpha_{A^+})$). У правій частині крива іде лінійно, підпорядковуючись рівнянню (20.4), у лівій – переходить у горизонтальну пряму у відповідності до рівняння (20.5).

Якщо продовжити обидві прямі до перетину, то в точці перетину $\Delta\varphi = \Delta\varphi'$ і

$$\lg K_{A/B} = \lg a_{A^+}^* - \lg a_{B^+}, \quad (20.6)$$

де $\lg a_{A^+}^*$ – активність A^+ у точці перетину, $\lg a_{B^+}$ – стала активність B^+ .

Експериментальна частина

Дослід 1.

Готують 5 – 6 стандартних розчинів KCl (або $NaCl$) в інтервалі концентрацій від 0,1 до 0,001 М. Збирають гальванічний елемент із підготовлених до роботи іонселективного і хлорсрібного електродів і занурюють їх у склянку із досліджуванним розчином найменшої концентрації. Підключають електроди до іономіра (попередньо вивчивши інструкцію з його експлуатації). ЕРС кола з кожним із досліджуваних розчинів вимірюють не менше трьох разів. При заміні розчину електроди ретельно промивають розчином із новою концентрацією. Заміну досліджуваних розчинів проводять від менш до більш концентрованого. Отримані дані заносять у таблицю:

Концентрація, С (моль/л)	ЕРС, мВ	Коефіцієнт активності, γ_{\pm}	Активність, a (моль/л)	рА

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують активність і показник активності досліджуваних іонів у стандартних розчинах: $a_{A^+} = C_{A^+} \cdot \gamma_{\pm}$, $pA = -\lg a_{A^+}$. Довідкові значення середніх іонних коефіцієнтів активності знаходять у таблиці 8 додатку В.

2. Будують калібрувальний графік залежності $\Delta\varphi = f(pA)$. Визначають значення кутового коефіцієнта отриманої калібрувальної кривої, роблять висновок про наявність А-функції в ICE та її протяжність.

3. Вимірюють ЕРС кола (рис. 17) у розчині з невідомою концентрацією досліджуваного іона і за калібрувальним графіком знаходять рА.

4. Розраховують концентрацію досліджуваного розчину, взявши табличне значення середнього іонного коефіцієнта активності γ_{\pm} (згідно з вказівкою викладача).

Дослід 2.

Готують розчини зі сталою концентрацією заважаючого іона, B^+ (0,1 М) і різною концентрацією іона A^+ , що визначається (0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00005 М). Збирають гальванічний елемент із підготовлених до роботи іонселективного і хлорсрібного електродів і занурюють їх у склянку із досліджуваним розчином найменшої концентрації (0,00005 М). Підключають електроди до іономіра і вимірюють ЕРС (дослід 1). Отримані дані заносять у таблицю:

№ з/п	Концентрація іона, що визначають (C_M)	ЕРС, В	Іона сила, (I)	$\lg \gamma_{\pm}$	$\lg C_{A^+} + \gamma_{\pm} = \lg a_{A^+}$	a_{A^+}	$\lg a_{B^+} = \lg(C_{B^+} + \lambda_{\pm})$	K_{A^+/B^+}

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують іонну силу кожного розчину $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$.

2. Розраховують логарифм середнього коефіцієнта активності за рівнянням Дебая-Гюккеля $\lg \gamma_{\pm} = -0,51\sqrt{I}$.

3. Розраховують логарифм активності іонів, що визначаються у досліджуваних розчинах $\lg a_{A^+} = \lg(C_{A^+} \cdot \gamma_{\pm})$.

4. Будують графік залежності ЕРС $= f(\lg a_{A^+})$ (рис. 21).

5. За графіком $\Delta\varphi = f(\lg a_{A^+})$ визначають $\lg a_{A^+}^*$ (при $E = E'$).
6. Розраховують логарифм активності іонів B^+ : $\lg a_{B^+} = \lg(C_{B^+} \cdot \gamma_{\pm})$.
7. Розраховують коефіцієнт селективності K_{A^+/B^+} за рівнянням (20.6).

Заяитання для контролю знань

1. Що називають прямою потенціометрією? Дайте їй коротку характеристику.
2. Які електроди відносяться до електродів першого роду?
3. Як записується рівняння Нернста? Пояснити його.
4. Які електроди відносяться до електродів другого роду?
5. Що забезпечує селективність (вибірковість) процесу? Від чого залежить селективність електрода?
6. Як враховується вплив заважаючих іонів? Пояснити рівняння Нікольського.
7. В чому полягає визначення активності іонів (чи показника активності a) за допомогою ІСЕ?
8. Як визначити коефіцієнт селективності ІСЕ?
9. Для чого використовують метод «змішаних розчинів»? В чому полягає його суть?
10. Для чого використовують калібрувальний графік?

Лабораторна робота № 21 КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ. ЕЛЕКТРОЛІЗ

Короткі теоретичні відомості

Розклад речовини під дією електричного струму називається електролізом. За першим законом Фарадея кількість речовини, що перетворюється при електролізі, пропорційна кількості електрики, яка пропущена через розчин. За другим законом Фарадея при проходженні однакової кількості електрики через різні електроліти маси речовин, що перетворюються, пропорційні їх хімічним еквівалентам. Із другого закону Фарадея виходить, що для перетворення одного еквівалента будь-якої речовини потрібна однакова кількість електрики; ця кількість називається сталою Фарадея (F):

$$1 F = 96500 \text{ Кл (А} \cdot \text{с)} = 26,8 \text{ (А} \cdot \text{г)}$$

Отже, за законами Фарадея маса речовини, що перетворюється при електролізі на катоді чи аноді, може бути розрахована за рівнянням:

$$m = \frac{Q \cdot M_{\text{екв.}}}{F} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{\text{екв.}}}{F}, \quad (21.1)$$

де Q – кількість електрики, що пройшла через розчин, Кл чи А·г;

I – сила струму, А;

τ – тривалість електролізу, с;

F – стала Фарадея, Кл;

$M_{\text{екв.}}$ – молярна маса еквіваленту, г/моль.

Хімічний еквівалент речовини залежить від того, який електрохімічний процес проходить на катоді чи аноді. Для визначення молярної маси еквівалента речовини потрібно вірно написати електродну реакцію і поділити молярну масу речовини, що перетворюється, на кількість електронів, які беруть участь в електродному процесі.

При електролізі на від'ємному електроді (катоді) проходить розряд катіонів, на додатному (аноді) – розряд аніонів чи окиснення матеріалу анода. Якщо в розчині є декілька видів іонів, на катоді в першу чергу йтиме процес, який характеризується більш додатним значенням електродного потенціалу, а на аноді – більш від'ємним.

Швидкість електролізу істотно залежить від густини електричного струму (відношення сили струму до площі електрода), що визначається в А/м^2 , мА/см^2 і т.ін.

Побічні чи другорядні процеси при електролізі можуть привести до зниження виходу основного продукту. Відношення маси практично одержаного продукту до теоретичної маси, розрахованої за законами Фарадея, називають виходом за струмом (B_c) і визначають у відсотках:

$$B_c = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% \quad (21.2)$$

Вихід по струму є важливою характеристикою процесу електролізу.

Експериментальна частина

Дослід 1. Електроліз водного розчину KI з інертними електродами.

В U-подібну трубку налейте на 3/4 її висоти розчину KI і помістіть в обидва коліна графітові електроди, вставлені в гумові пробки. З'єднайте провідниками електрод-катод з клемою (-) випрямлювача, а анод – з клемою (+). В прикатодний розчин додайте

5 – 6 крапель фенолфталеїну, а в при анодний – стільки ж розчину крохмалю. Включіть випрямлювач струму подаючи на електроди різницю потенціалів 2 В. Спостерігайте виділення бульбашок газу (якого?) на поверхні катода і зміну забарвлення розчинів біля електродів (чому?). Напишіть рівняння реакцій на електродах, складіть сумарне рівняння електролізу.

Дослід 2. Електроліз водного розчину Na_2SO_4 .

В U-подібну трубку налейте на 3/4 її висоти розчину Na_2SO_4 і, помістіть в неї графітові електроди, пропустіть через електролізер струм від випрямлювача. Що виділяється на поверхні електродів? Універсальним індикаторним папірцем визначте середовище прикатодного і прианодного розчинів. Напишіть рівняння реакцій на електродах, складіть сумарне рівняння електролізу.

Дослід 3. Електроліз водного розчину $CuSO_4$.

В U-подібну трубку налейте на 3/4 її висоти 0,5 Н розчину $CuSO_4$ і, опустіть в нього графітові інертні електроди, проведіть електроліз протягом 3 – 4 хвилин. Відмітьте появу червоного шару міді на поверхні катода. Який газ виділяється на аноді? Напишіть рівняння реакцій на електродах.

Поміняйте місцями електроди в електролізері, внаслідок чого покритий шаром міді електрод стане анодом, і знову пропустіть через електролізер струм. Що відбудеться з шаром міді на поверхні анода? Що виділяється на катоді? Складіть рівняння катодного і анодного процесів електролізу водного розчину $CuSO_4$ з розчинним анодом.

Дослід 4. Електроліз водного розчину $CuSO_4$ з мідними електродами.

При електролізі водного розчину $CuSO_4$ з мідними електродами на катоді буде виділятися мідь, а анод буде розчинятися. Через це катодом може служити тонка мідна пластинка, а анод повинен бути більш масивним. Перед початком експерименту катод зачищають наждачним папером, промивають дистильованою водою, висушують на повітрі (можна промокнути фільтрувальним папером, не доторкуючись при цьому до зачищеної поверхні) і зважують на аналітичних вагах. Занурюють електроди в розчин, вимірюють площу однієї сторони зануреної частини катода, і розраховують силу струму, яка необхідна для того, щоб катодна густина струму становила 10 – 20 mA/cm^2 (при більшій густині струму може виділятися чорний осад міді, який погано утримується на катоді).

До джерела постійного струму з напругою 10 – 15 В послідовно підключають реостат, амперметр і електролізер. За допомогою реостата встановлюють розраховану силу струму і підтримують її постійною протягом всього електролізу. Електроліз проводять 10 – 20 хв., годину (за вказівкою викладача), при цьому точно фіксують час його початку і кінця. Після вимкнення струму катод промивають водою, висушують і зважують. Товщина покриття визначається за рівнянням:

$$l = \frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot S} \text{ см} = \frac{m_2 - m_1}{\rho \cdot S} \cdot 10^4 \text{ мкм}, \quad (21.3)$$

де ρ – густина міді, $\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$;

S – площа покриття, см^2 ;

m_1, m_2 – маса мідної пластинки до і після електролізу.

Результати досліду занесіть в таблицю:

Величина	Одиниці виміру	Значення
Робоча площа катода	см^2	$S =$
Сила струму	A	$I =$
Час електролізу:		
початок	год. с.	$\tau_1 =$
кінець	год. с.	$\tau_2 =$
тривалість	хв. с.	$\tau_2 - \tau_1 =$
Маса катода:		
до електролізу	г	$m_1 =$
після електролізу	г	$m_2 =$
Маса вилученої міді	г	$m_{\text{вп}} = m_2 - m_1 =$
Теоретична маса міді	г	$m_{\text{теор}} =$
Вихід за струмом	%	$B_c =$
Товщина покриття	мкм	$l =$

Запитання для контролю знань

1. Що називають електролізом?
2. Сформулюйте перший та другий закон Фарадея.
3. Що називають сталою Фарадея? Чому вона дорівнює?
4. Яким чином обчислити масу речовин, що перетворюються при електролізі?
5. Від чого залежить хімічний еквівалент речовини?
6. В якій послідовності відбувається процес електролізу при одночасній присутності декількох видів іонів?
7. Як відбувається електроліз розчину з розчинними електродами?
8. Від чого залежить швидкість електролізу?
9. Які фактори впливають на кількість основного продукту?
10. Що називають виходом за струмом? Як його розрахувати?

Розділ 8. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

Лабораторна робота № 22
ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ

Короткі теоретичні відомості

Шар рідини, що прилягає до її поверхні і дорівнює за товщиною радіусу сфери молекулярної дії, називається поверхневим шаром. Молекули рідини в поверхневому шарі знаходяться під дією сил притягання сусідніх молекул. Рівнодійна цих сил притягання спрямована всередину рідини. Отже, переміщення молекул з глибини рідини в поверхневий шар вимагає виконання роботи на подолання сил молекулярного притягання.

Робота, яку необхідно затратити для збільшення поверхні рідини на одиницю, називається поверхневим натягом. Поверхневий натяг (δ) можна також розглядати як силу, що діє на одиницю довжини контура поверхні рідини і прагне скоротити цю поверхню. Розмірність поверхневого натягу – Дж/м² чи Н/м.

Робота утворення нової поверхні, яка виконується системою в умовах оборотного ізотермічного процесу (максимальна робота), відповідає зміні ізохорно-ізотермічного потенціалу системи, тобто:

$$-A_{\max} = \Delta F,$$

а для одиниці поверхні S :

$$-\frac{A_{\max}}{S} = \frac{\Delta F}{S} = \sigma,$$

де $-\Delta A_{\max}$ – робота;

ΔF – ізохорно-ізотермічний потенціал;

S – площа поверхні;

σ – поверхневий натяг.

Таким чином, поверхневий натяг (σ) є вільною енергією одиниці поверхні.

Запас вільної поверхневої енергії гетерогенної системи з міжфазною поверхнею розподілу S дорівнює:

$$\Delta F = \sigma \cdot S.$$

Самовільне прагнення до зменшення F системи може бути реалізоване або шляхом зменшення міжфазної поверхні (наприклад, при коагуляції), або за рахунок зменшення поверхневого натягу розчину. Якщо розчинена речовина здатна знижувати поверхневий натяг розчину, то вона буде концентруватися (адсорбуватися) в

поверхневому шарі. Такі речовини називаються поверхнево-активними (ПАР).

Зв'язок між адсорбцією і поверхневим натягом визначається рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (22.1)$$

де Γ – питома адсорбція розчиненої речовини, моль/м²;

σ – поверхневий натяг розчину, Дж/м²;

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

T – температура, К.

Похідна $d\sigma/dC$ (зміна поверхневого натягу з концентрацією) називається поверхневою активністю розчиненої речовини. Якщо в процесі збільшення концентрації розчиненої речовини поверхневий натяг зменшується, тобто $d\sigma/dC < 0$ (рис. 22), адсорбція додатна ($\Gamma > 0$, рис. 23) і поверхневоактивні речовини (ПАР) накопичуються в поверхневому шарі розчину. Навпаки, якщо розчинена речовина збільшує поверхневий натяг ($d\sigma/dC > 0$), то адсорбція від'ємна ($\Gamma < 0$) і концентрація речовини в поверхневому шарі менша, ніж в об'ємі розчину. Такі речовини називаються поверхнево-інактивними (ПІР).

Зміна поверхневого натягу розчину (σ) порівняно з поверхневим натягом розчинника (σ_0) описується емпіричним рівнянням Шишковського:

$$\sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma = B \cdot \ln(1 + A \cdot C), \quad (22.2)$$

де B і A – емпіричні сталі;

C – концентрація розчиненої речовини.

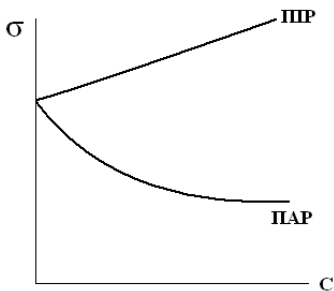


Рис. 22. Ізотерми поверхневого натягу

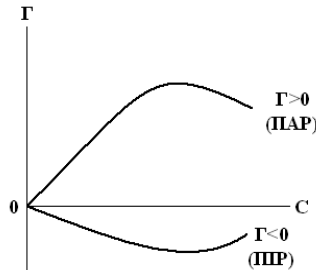


Рис. 23. Ізотерми адсорбції за Гіббсом

Для розчинів ПАР $\Delta\sigma > 0$. ПІР – поверхнево-інактивні речовини.

Якщо продиференціювати рівняння (22.2) і підставити величину $d\sigma/dC$ в рівняння Гіббса (22.1), отримаємо:

$$-\frac{d\sigma}{dC} = B \frac{A}{1+A \cdot C} ; \Gamma = \frac{B}{R \cdot T} \frac{A \cdot C}{(1+A \cdot C)} \quad (22.3)$$

При збільшенні концентрації розчину:

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_{\infty} = \frac{B}{R \cdot T}$$

де, Γ_{∞} – питома адсорбція при максимальному заповненні поверхні (гранична питома адсорбція).

Звідси стала в рівнянні Шишковського:

$$B = \Gamma_{\infty} \cdot R \cdot T. \quad (22.4)$$

Відповідно:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{A \cdot C}{1 + A \cdot C}, \quad (22.5)$$

що являє собою рівняння Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}. \quad (22.6)$$

Величина поверхневого надлишку Γ в рівнянні (22.5) практично збігається з абсолютною кількістю адсорбованої речовини (а) в поверхневому шарі (22.6), тому що концентрація адсорбата в газовій фазі (а також в розведеному розчині) зовсім незначна порівняно з адсорбційним шаром.

Використовуючи рівняння Ленгмюра, можна розрахувати граничне (максимальне) значення адсорбції $\Gamma_{\infty} = a_{\infty}$ на межі рідина – повітря. Розрахунок повної ізотерми адсорбції $a = f(C)$ можна провести за допомогою рівняння Шишковського за експериментально знайденою ізотермою поверхневого натягу $\sigma = f(C)$.

У теорії Ленгмюра припускається, що при досягненні граничної адсорбції на поверхні розчину утворюється насичений мономолекулярний шар з молекул ПАР (рис. 24). Це дозволяє розрахувати розміри молекул ПАР по величині $\Gamma_{\infty} = a_{\infty}$ (кмоль/м²).

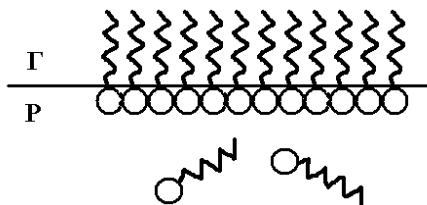


Рис. 24. Схема насиченого адсорбційного шару.

Площа, яку займає одна молекула в адсорбційному шарі:

$$S_0 = \frac{1}{a_{\infty} \cdot N}, \text{ м}^2 \quad (22.7)$$

де: N – число Авогадро.

Довжина молекули l (чи товщина адсорбційного шару) розраховується за формулою:

$$l = \frac{V_o}{S_o} = \frac{M_r}{\rho N} a_\infty \cdot N = \frac{a_\infty M_r}{\rho}, \text{ м.} \quad (22.8)$$

де V_o – об'єм однієї молекули ПАР (м^3);
 M_r – молярна маса, ПАР (кг/кмоль);
 N – число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$);
 ρ – густина, кг/м^3 .

Для визначення поверхневого натягу розчинів ПАР можна скористатись методом рахунку крапель, В цьому методі використовують прилад, який називається сталагмометром. Сталагмометр являє собою піпетку, що закінчується капіляром і має дві мітки, які нанесені зверху та знизу нижньої кульки сталагмометра (рис. 25).

Для визначення поверхневого натягу досліджувану рідину затягують в прилад вище верхньої мітки (1) і дають їй вільно витікати. Як тільки меніск рідини опуститься до верхньої мітки, починають лічити краплі. Рахунок ведуть до того часу, поки меніск не дійде до нижньої мітки (2). Таким чином визначають число крапель, які утворюються при витіканні.

За допомогою сталагмометра проводять порівняльне визначення поверхневого натягу, тобто визначають a досліджуваної рідини за відомим поверхневим натягом стандартної рідини σ_0 .

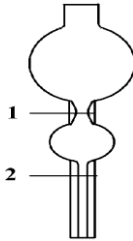


Рис.25. Сталагмометр

Як стандартну рідину часто використовують воду. Значення σ_0 для води при різних температурах наведено в Додатку В таблиця 11.

Якщо визначити число крапель для води n_0 і для досліджуваної рідини n , то за відомими густинами води ρ_0 і досліджуваної рідини ρ та поверхневим натягом води σ_0 , можна розрахувати поверхневий натяг досліджуваної рідини σ :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{\rho \cdot n_0}{\rho_0 \cdot n} \quad (22.9)$$

Експериментальна частина

Дослід 1. Визначення поверхневого натягу спиртових розчинів.

Для виконання роботи в пронумерованих пробірках готують шляхом послідовного розведення розчини ПАР – спирту (по 10 мл кожний) таких концентрацій: 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25 і 0,5 М – для пропілового та ізопропілового спиртів; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,15 і 0,2 М – для бутилового та ізобутилового спиртів; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 і 0,1 М – для амілового та ізоамілового спиртів (M_r = моль/л = кмоль/м³).

Розрахункові дані для приготування розчинів спирту заносяться до таблиці:

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6
$C_{\text{задана}}, \text{кмоль/м}^3$						
$V_{\text{початковий}}, \text{см}^3$						
$V_{\text{H}_2\text{O}}, \text{см}^3$						

При визначенні поверхневого натягу сталагмометричним методом спочатку визначають число крапель для дистильованої води ($n_{\text{H}_2\text{O}}$), а потім для приготованих розчинів (n) в порядку збільшення концентрації. Виміри проводять тричі, з метою досягнення збігу результатів. Густина розчинів ПАР внаслідок їх малої концентрації приймають рівною густині води, тому розрахункова формула має вигляд:

$$\sigma = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n} \quad (22.10)$$

Для розрахунку адсорбції (Γ) за рівнянням Гіббса (22.1) величина похідної може бути замінена відношенням кінцевих величин:

$$\Gamma = -\frac{C_{\text{сп}}}{R \cdot T} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \quad (22.11)$$

де $C_{\text{сп}}$ – середнє арифметичне з відповідних двох сусідніх величин;

R – універсальна газова стала; $R = 8,31 \cdot 10^3$ Дж/ (кмол·К);

$\Delta\sigma$ і ΔC – різниця поверхневих натягів і концентрацій для кожних двох сусідніх розчинів.

Величини граничної адсорбції $\Gamma_{\infty}(a_{\infty})$ (22.4) і сталої K в рівнянні Ленгмюра (чи A в рівнянні Шишковського) (22.6) визначаються графічно з рівняння прямої в координатах C/Γ – C . Розрахувавши величину C/Γ і побудувавши прямолінійну графічну залежність $C/\Gamma = f(C)$, можна визначити Γ_{∞} і K (рис. 26).

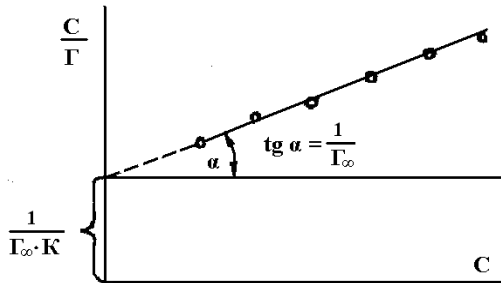


Рис. 26. Графік для визначення граничної адсорбції Γ_{∞} .

Тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис дорівнює $1/\Gamma_{\infty}$, а відрізок, який відсікає пряма на осі ординат, дорівнює $1/(\Gamma_{\infty} \cdot K)$. Необхідно при цьому брати величини відрізків з урахуванням масштабів відповідних осей. За величинами цих відрізків знаходять $\Gamma_{\infty} = a_{\infty} / K$, а потім розраховують відповідні величини повної адсорбції (a) за рівнянням Ленгмюра (22.6). За формулами (22.7) і (22.8) обчислюють площу, яку займає одна молекула адсорбційного шару, товщину цього шару, а також значення сталої B в рівнянні Шишковського (22.4). При розрахунках використовують густини спиртів (ПАР), що наведені в Додатку В таблиця 17.

Обробка експериментальних даних

1. Результати вимірювань поверхневого натягу розчинів спирту заносять до таблиці:

C, кмоль/м ³	Число крапель, n				$\Sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²
	1	2	3	середнє	
0					
C ₁					
C ₂					
C ₃					
C ₄					
C ₅					
C ₆					

2. Результати розрахунків за ізотермою адсорбції на межі поділу розчин спирту – повітря заносять до таблиці:

C , кмоль/м ³	$\Sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	ΔC , кмоль/м ³	$\Delta \sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Delta \sigma / \Delta C$	$C_{\text{ср}}$, кмоль/м ³	Γ , кмоль/м ²	C/Γ , м ⁻¹	$A \cdot 10^{14}$, кмоль/м ²
0								
C_1								
...								
C_6								

3. Будують графіки: $\sigma = f(C)$; $\Gamma = f(C)$; $C/\Gamma = f(C)$; $a = f(C)$.

4. Заповнюють таблицю:

Сталі рівняння Ленгмюра	$a_{\infty} =$...	кмоль/м ²
	$K =$...	м ³ /кмоль
Сталі рівняння Шишковського	$A =$...	м ³ /кмоль
	$B =$...	Дж/м ² .
Площа молекули	$S_0 =$...	м ²
Довжина молекули	$l =$...	м

Запитання для контролю знань

1. Що називають поверхневим шаром?
2. Що називають поверхневим натягом?
3. Які речовини називаються поверхнево-активними (ПАР)?
4. Який взаємозв'язок між адсорбцією і поверхневим натягом?
5. Які речовини називаються поверхнево-інактивними (ПІР)?
6. Пояснити теорію Ленгмюра.
7. Як розрахувати розміри молекул ПАР?
8. Як розрахувати довжину молекули?
9. Пояснити суть метода рахунку крапель.
10. Пояснити будову та принцип дії сталагмометра.

Лабораторна робота № 23 ВИВЧЕННЯ АДСОРБЦІЇ ПОВЕРХНЕВО АКТИВНИХ РЕЧОВИН ТВЕРДИМ АДСОРБЕНТОМ ІЗ РОЗЧИНУ

Короткі теоретичні відомості

Залежність адсорбції речовини з розчину твердим адсорбентом від рівноважної концентрації цієї речовини у розчині при постійній температурі може бути описана емпіричним рівнянням Фрейндліха:

$$\Gamma \approx \frac{x}{m} = k \cdot C^{1/n}, \quad (23.1)$$

де x – кількість адсорбованої речовини, моль;
 m – маса адсорбенту, г;
 C – рівноважна концентрація цієї речовини в розчині, моль/л;
 k і $1/n$ – емпіричні сталі.

Для визначення констант k і $1/n$ рівняння (23.1) логарифмують і перетворюють у рівняння прямої:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg C. \quad (23.2)$$

Визначають експериментально ряд значень x/m при різних значеннях C і будують графік:

$$\lg \frac{x}{m} = f(\lg C).$$

Тангенс кута, утвореного цією прямою з віссю абсцис, дорівнює $1/n$, а відрізок, що відтинається прямою на осі ординат, дорівнює $\lg k$ (рис. 27).

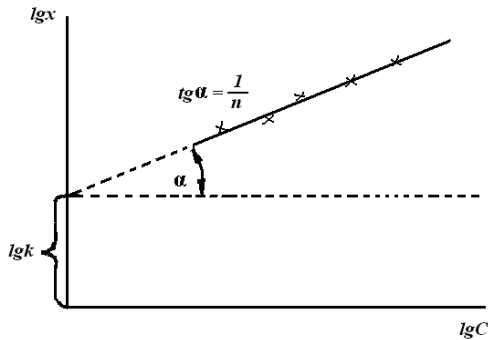


Рис. 27. Ізотерма адсорбції $\lg X = f(\lg C)$

Константи рівняння Фрейндліха можна також визначити аналітично. Для цього рівняння (23.2) записують двічі для двох значень адсорбції x_1 і x_2 , визначених при концентраціях C_1 та C_2 , і розв'язують систему двох рівнянь із двома невідомими (k і $1/n$).

Питому адсорбцію розчинених речовин на поверхні твердих тіл розраховують за різницею між експериментально визначеними вихідною концентрацією C_0 розчину об'ємом V , до якого додано m г адсорбенту, і концентрацією C , що встановлюється при досягненні адсорбційної рівноваги:

$$\Gamma \approx \frac{x}{m} = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V_0 \quad (23.3)$$

Вибір метода визначення концентрації розчиненої речовини залежить від її природи. Для таких ПАР, як органічні кислоти,

доцільно застосування об'ємного методу, тобто можна провести титрування розчином лугу в присутності фенолфталеїну. У ряді випадків для ПАР іншої природи (спиртів або інших) індикаторне титрування можна замінити одним із фізикохімічних методів аналізу (потенціометричним або кондуктометричним титруванням, рефрактометричним методом або іншим).

Експериментальна частина

З вихідного розчину ПАР (CH_3COOH або іншої карбонової кислоти) методом розведення готують декілька розчинів різної концентрації (по 100 мл) (згідно з варіантом завдання за вказівкою викладача, Додаток В – таблиця 18).

В окремі колби відбирають циліндром по 50 мл кожного з приготовлених розчинів, додають наважки активованого вугілля (по 1 г), струшують і залишають на 20 – 30 хвилин до встановлення адсорбційної рівноваги (кожні 5 хвилин перемішуючи розчин). У цей час визначають точну концентрацію (C_0) приготовлених розчинів титруванням 0,1 М розчином $NaOH$ у присутності фенолфталеїну. Із трьох визначень обчислюють середні значення $V_{0с\text{ер}}$.

Після того, як встановилась адсорбційна рівновага, вугілля відфільтровують. Перші порції фільтратів (3 – 5 мл) відкидають тому, що в них концентрація кислоти може бути занижена внаслідок адсорбції фільтрувальним папером.

У фільтраті визначають рівноважну концентрацію кислоти C . Для титрування беруть ті ж об'єми розчинів, що і при визначенні C_0 . Кожне титрування повторюють не менше трьох разів і отримані результати заносять у таблицю:

Температура досліду, $^{\circ}C...$

№ проби	Приблизна C_m , моль/л кислоти	До адсорбції				C_0 , моль/л	Після адсорбції				x/m	$Lg\ x/m$	$Lg\ C$	1/Г	1/С
		Об'єм $NaOH$ (V_0), мл					Об'єм $NaOH$ (V), мл								
		V_{01}	V_{02}	V_{03}	$V_{0с\text{ер}}$		V_1	V_2	V_3	$V_{с\text{ер}}$					
1															
2															
3															
4															
...															

Обробка експериментальних даних

1. Обчислюють адсорбцію за рівнянням (23.3) і за отриманими даними будують ізотерми адсорбції в координатах $x/m = f(C)$, $\lg x/m = f(\lg C)$, $1/\Gamma = f(1/C)$.
2. Визначають значення сталих рівнянь Фрейндліха і Ленгмюра.
3. Роблять висновок про можливість застосування рівнянь Фрейндліха і Ленгмюра для розрахунку адсорбції оцтової кислоти на вугіллі.

Запитання для контролю знань

1. Що називають поверхнево активними речовинами? Яка їх будова і властивості?
2. Які рівняння описують адсорбцію ПАР твердим адсорбентом із розчину?
3. Записати рівняння Фрейндліха і пояснити його?
4. Який вигляд має ізотерма адсорбції $\lg X = f(\lg C)$? Як визначити константи k і $1/n$ у рівнянні Фрейндліха?
5. Як розрахувати питому адсорбцію розчинених речовин на поверхні твердих тіл?
6. Від чого залежить вибір метода визначення концентрації розчиненої речовини?
7. Який метод застосовують для таких ПАР, як органічні кислоти? Пояснити його суть.
8. Які методи застосовують для таких ПАР, як спирти або інші?
9. В чому суть методу індикаторного титрування? Де він застосовується?
10. Які існують випадки адсорбції? Привести приклади для кожного випадку.

Лабораторна робота № 24 ХРОМАТОГРАФІЧНЕ РОЗДІЛЕННЯ СУМІШІ СУЛЬФАНІЛАМІДНИХ ПРЕПАРАТІВ МЕТОДОМ РОЗПОДІЛЬНОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Короткі теоретичні відомості

Розподільна хроматографія оснований на різниці коефіцієнтів розподілу окремих компонентів аналізованої суміші між рідинами, що не змішуються. Одна з рідин (нерухома) знаходиться в порах пористої речовини (носія), а друга (рухома) – це інший розчинник, що не

змішується з першим. Його пропускають через колонку з невеликою швидкістю. Хроматографічна колонка – це скляна трубка з краном (рис. 28), рівномірно заповнена на дві третини сухим носієм (крохмаль, силікагель та ін.). Через колонку пропускають дистильовану воду (або інший полярний розчинник), що, заповнюючи пори сухого носія, утворює нерухомий шар. Розчин суміші речовин, що аналізуються, вносять у колонку і після того, як розчин всмоктується верхньою частиною носія, починають промивання колонки рухомим (полярним) розчинником (наприклад, хлороформом). У процесі промивання відбувається безперервний перерозподіл речовин суміші між двома рідинами, що не змішуються. Оскільки різні речовини суміші мають різні коефіцієнти розподілу, вони будуть пересуватися з різною швидкістю. Найбільшу швидкість руху має речовина з найбільшим коефіцієнтом розподілу. При промиванні колонки рухомим розчинником утворюються окремі зони чистих речовин. Якщо речовини забарвлені, то на стовпі носія з'являються кольорові зони, що утворюють так звану хроматограму. Якщо речовини, що розподіляються, безбарвні, то утворені ними зони теж безбарвні. У цьому випадку для їх «прояву» через колонку пропускають реактив, що утворює із речовинами, які розподіляються, забарвлені сполуки (рис. 28).

У паперовій хроматографії як носій для нерухомого розчинника використовують смужки або аркуші фільтрувального паперу без мінеральних домішок, вміст води в яких складає 25 %. Як рухоми фазу застосовують різні органічні розчинники або їх суміші, менш полярні, ніж вода. У цьому випадку краплю суміші аналізованих речовин наносять на край смужки паперу. Папір підвішують у закритій камері, край його опускають у посудину з рухомим розчинником, наприклад, із хлороформом. Рухомий розчинник переміщується по поверхні паперу та змочує його. При цьому кожна речовина, що міститься в суміші, переміщується в тому ж напрямку з властивою їй швидкістю. По закінченні розділення папір висушують. При цьому на хроматограмі утворюється сукупність кольорових плям, розташованих у певному порядку. Речовини характеризуються фактором утримування R_f (рис. 29). Він дорівнює відношенню відстані АС, пройдені певною речовиною на папері, до відстані АВ, пройдені фронтом розчинника. Для якісного аналізу паперових хроматограм використовують «спосіб свідків», сутність якого полягає в тому, що на ту саму смугу паперу наносять краплі індивідуальних речовин, присутність яких у суміші передбачається. Отриману хроматограму потім порівнюють із хроматограмою для досліджуваної суміші.

У методі тонкошарової хроматографії як носій використовують тонкий шар сорбенту, нанесений на невелику скляну або алюмінієву пластинку. Як сорбенти використовують целюлозу, силікагель, оксид алюмінію, кизельгур та ін. При роботі з незакріпленим шаром сорбент насилають невеликим рівномірним шаром на скляну пластинку.

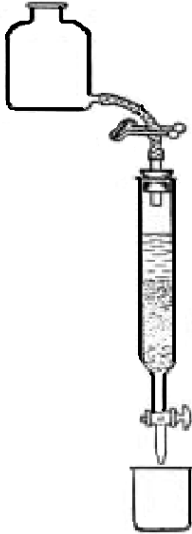


Рис. 28. Вигляд колонкової розподільної хроматограми після проявлення

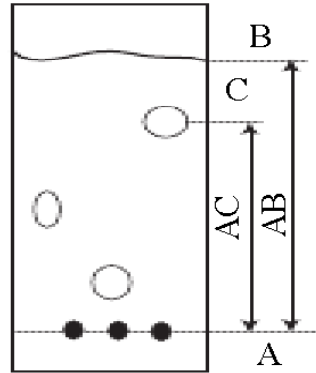


Рис. 29. Вигляд паперової хроматограми після проявлення:
 АВ – відстань від стартової лінії до фронту розчинника;
 АС – відстань від стартової лінії до середини плями окремої речовини

Для отримання сорбенту із закріпленим шаром на скляну пластинку наносять тонкий шар рідкої однорідної маси сорбенту із закріплювачем і потім висушують. У тонкошаровій хроматографії використовують розчинники з різною полярністю, у різних співвідношеннях. При хроматографуванні пластинки із закріпленим шаром встановлюють у камері з розчинником вертикально, а пластинки з незакріпленим шаром – тільки в злегка нахиленому положенні. Бік пластинки, на якому знаходиться лінія старту з нанесеними пробами досліджуваних сумішей і «свідків», занурюють у розчинник на 5 – 10 мм. Процес розділення зупиняють, коли фронт розчинника підніметься на 10 – 15 см вище стартової лінії. Більш тривале хроматографування призводить до помітного розмивання зон.

Експериментальна частина

Дослід 1. Розділення суміші сульфаніламідних препаратів (сульфадимезину і стрептоциду) методом колонкової хроматографії.

Зважують на аналітичних терезах 10 г крохмалю. Наважку переносять у порцелянову ступку, додають 2 мл реактиву Эрліха (1 г н-диметиламін бензальдегиду, 30 мл 96 % спирту, 3 мл концентрованої HCl , 180 мл н-бутанолу) і розтирають до одержання однорідної безбарвної маси. Додають 2 мл н-бутанолу (нерухомих розчинник) і продовжують розтирати до одержання кашки, яку через лійку зливають у суху, чисту хроматографічну колонку. Шар адсорбенту ущільнюють у колонці постукуванням її об ребро долоні.

У чисту, суху склянку поміщають таблетки стрептоциду і сульфадимезину, додають 0,1 Н розчин $NaOH$ і, перемішуючи склянкою паличкою, розчиняють їх. Піпеткою відбирають 4 мл отриманого розчину та переносять у колонку. Сульфаніламідні препарати переміщуються по колонці зверху вниз і розділяються з утворенням первинної хроматограми. Коли розчин всмоктується, додають порцію (5 мл) або декілька порцій дистильованої води, доки одна з жовтих смуг хроматограми не досягне нижньої частини колонки. Замальовують і відзначають зони адсорбції сульфаніламідних препаратів.

Дослід 3. Розділення суміші сульфаніламідних препаратів методом тонкошарової хроматографії.

Готують скляні пластинки із закріпленим шаром сорбенту в наступний спосіб. У склянку до 50 г оксиду алюмінію (або силікагелю) додають 0,2 г сульфату кальцію і 412 мл води та ретельно перемішують склянкою паличкою до отримання однорідної маси. Цю масу наносять на скляні пластинки ($2,5 \times 7,0$ (см) або 20×20 (см)), вирівнюючи її склянкою паличкою легким погойдуванням із боку вбік. Пластинки з рівно нанесеним шаром сорбенту спочатку сушать на повітрі, а потім у сушильній шафі протягом години при $120^\circ C$. Готові пластинки зберігають в ексікаторі.

Готують суміш розчинників н-бутанолу, хлороформу і ефіру із концентрацією кожного 33 об.% та суміш розчинів стрептоциду, етазолу, норсульфазолу в ацетоні ($\omega = 3\%$) шляхом зливання їх вихідних розчинів у рівних об'ємах.

На пластинках із закріпленим шаром сорбенту, відступивши на 2 см від краю, намічають лінію старту олівцем. На відстані 2 см один від одного по лінії старту наносять мікропіпеткою проби чистих речовин

і їх суміш по 0,01 – 0,02 мл. Щоб плями утворилися невеликих розмірів, розчини наносять у декілька прийомів, щоразу висушуючи плями на повітрі. Пластини встановлюють у камеру вертикально таким чином, щоб їх бік зі стартовою лінією був занурений у розчинник на 5 – 10 мм. На стінки камери поміщають смужки фільтрувального паперу, які змочені розчинником і занурені в нього кінцями.

Через 10 хв пластини виймають, відзначають положення фронту розчинника та висушують у витяжній шафі. Потім пластини проявляють, обприскуючи їх реактивом Эрліха, що дає жовте забарвлення різних відтінків. Зони ідентифікують за розміром R_f і порівнюють із плямами «свідків».

Обробка експериментальних даних

Розраховують величину R_f , отриманні данні заносять в таблицю.

№ краплі на старті плями	Досліджува на суміш	Об'єм насиченої суміші, мл	Відстань		R_f
			Від точки нанесення плями до середини плями	Пройдена фронтом розчинника	

Дослід 2. Розділення суміші сульфаніламідних препаратів методом висхідної паперової хроматографії.

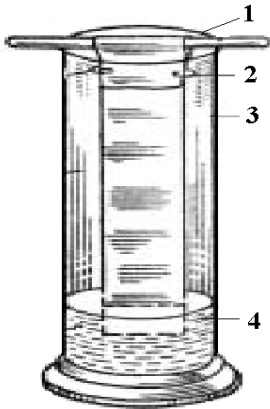


Рис. 30. Паперова хроматографія:

- 1 – скляна паличка;
- 2 – скріпки для паперу;
- 3 – скляний циліндр;
- 4 – розчинник

Готують 50 – 100 мл суміші розчинників н-бутанолу, хлороформу, ефіру у співвідношенні 1:1:1 (за об'ємом). Розчин наливають на дно широкого циліндра з притертою кришкою. Нарізають смужки фільтрувального паперу (без мінеральних домішок) шириною 10 см і довжиною 20 см. На відстані 3 см від краю смужки проводять графітовим олівцем горизонтальну лінію (стартова лінія). На відстані 2 см від краю та одна від одної наносять три мітки. На першу мітку наносять краплю суміші розчинів стрептоциду і фталазолу в ацетоні ($\omega = 3\%$). На інші – краплі ацетонових розчинів чистих препаратів (свідки). Папір висушують і опускають мітками униз у посудину з розчинниками. Рівень розчинників має бути на 1 – 1,5 см нижче стартової лінії.

Смужку закріплюють зверху тримачем і циліндр закривають (рис. 29). Розділення закінчують, коли фронт розчинників підніметься на 10 – 15 см вище стартової лінії (приблизно через 1 год.). Папір виймають і відзначають олівцем фронт розчинників, потім висушують. Проявляють хроматограму за допомогою реактиву Ерліха (обприскуючи її) і одержують сукупність жовтих плям різних відтінків. Зони ідентифікують за величиною R_f і порівнюють із плямами «свідків».

Обробка експериментальних даних

Розраховують величину R_f – відношення відстані від точки нанесеної плями до середини плями після хроматографування та до відстані, пройденої фронтом розчинника від точки нанесення. Отримані дані заносять у таблицю:

№ краплі на старті плями	Досліджу-вана суміш	Об'єм насиченої суміші, мл	Відстань		R_f
			Від точки нанесення плями до середини плями	Пройдена фронтом розчинника	

Запитання для контролю знань

1. На чому основана розподільна хроматографія? Пояснити суть даного процесу.
2. Що називають хроматограмою? Як вона утворюється?
3. Охарактеризувати паперову хроматограму.
4. Що таке хроматографічна колонка та її приготування?
5. Як проявляються хроматограми?
6. Чи впливають коефіцієнти розподілу на швидкість пересування речовин в суміші? Пояснити.
7. Що називають фактором утримування? Як його розраховують?
8. Охарактеризуйте «спосіб свідків».
9. Дайте характеристику методу тонкошарової хроматографії.
10. Які розчинники можна використовувати при тонкошаровій хроматографії?

Розділ 9. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

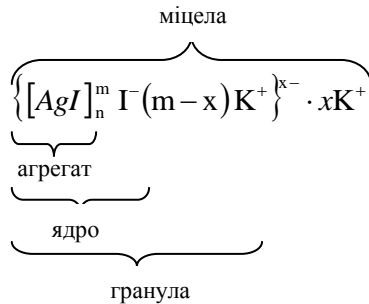
Лабораторна робота № 25
 ОТРИМАННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ
 ВЛАСТИВОСТЕЙ

Короткі теоретичні відомості

Дисперсною називається система, що складається з дисперсної фази (речовини, роздробленої до певного ступеня дисперсності) і дисперсійного середовища (оточуючого дисперсну фазу) – твердого, рідкого або газоподібного.

Колоїднодисперсні системи ($a = 10^{-7} - 10^{-9}$ м) займають проміжне положення між грубодисперсними ($a > 10^{-4}$ м) і молекулярноіонними системами ($a < 10^{-9}$ м), де a – розмір частинки дисперсної фази. Тому до їх отримання ведуть два шляхи або подрібнення грубодисперсних систем до потрібного ступеня дисперсності (диспергаційні методи), або об'єднання молекул, атомів чи іонів в агрегати колоїдних розмірів (конденсаційні методи). Існує ще одна група методів отримання колоїднодисперсних систем – пептизація – переведення в колоїдний стан свіжоприготовлених осадів.

У цих системах кінетичною і структурною одиницею є не іон і не молекула, а комплекс (агрегат) із молекул, атомів або іонів, який називають міцелою. Будову міцели можна подати зручно для написання формулою. Наприклад, при взаємодії $AgNO_3$ із KI одержують золь AgI , міцела якого в надлишку KI має таку будову:



Колоїдно-дисперсні системи відрізняються високорозвиненою поверхнею і мають ряд характерних властивостей. Вони здатні розсіювати світло або опалесціювати. Тому якщо в темряві за допомогою лінзи направити збіжний промінь світла на колоїдний розчин, то він стає видимим у цьому розчині (у вигляді світлого

конуса), коли його розглядати збоку на темному фоні. Це явище називається ефектом Тиндалля.

Експериментальна частина

Дослід 1. Отримання колоїдного розчину крохмалю диспергаційним методом.

Ретельне розтирання крохмалю дозволяє збільшити ступінь його дисперсності. Якщо розтирання проводити в присутності стабілізатора, що заважає злипанню частинок (наприклад ПАР), то у відповідному дисперсійному середовищі отримують колоїднодисперсні системи, частинки яких здатні проходити через найтонші фільтри (але затримуються в ультрафільтрах).

Беруть дві невеликі порції (по $\sim 0,1$ г) крохмалю (одну з них старанно розтирають у ступці з невеликою кількістю таніну) і переносять у колби. У них наливають по 50 мл холодної дистильованої води і зміст перемішують. Отримані розчини фільтрують у колби через лійки з паперовим фільтром і у фільтрат додають декілька краплин розчину йоду, порівнюють інтенсивність забарвлення фільтратів.

Дослід 2. Отримання гідрозолів сірки або каніфолі методом фізичної конденсації.

Каніфоль і сірка розчиняються в етиловому спирті з утворенням істинних розчинів. Оскільки у воді сірка і каніфоль практично нерозчинні, то при додаванні їх спиртових розчинів у воду відбувається конденсація молекул у крупніші агрегати з утворенням колоїдних розчинів сірки і каніфолі. Викладений метод отримання гідрозолів називається методом заміни розчинника.

Дослід 2.1. Одержання гідрозолу каніфолі.

У пробірку наливають 5 мл дистильованої води і додають при струшуванні 2 – 5 краплин 1 % розчину каніфолі в етиловому спирті. Утворюється молочнообілий опалесціючий золь каніфолі з негативно зарядженими колоїдними частинками.

Дослід 2.2. Одержання гідрозолу сірки.

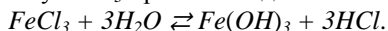
У пробірку наливають 5 мл дистильованої води і при струшуванні додають 5 – 7 краплин насиченого розчину сірки в етиловому спирті. Утворюється опалесціючий золь сірки з негативно зарядженими колоїдними частинками.

Дослід 3. Отримання колоїдних розчинів методом хімічної конденсації.

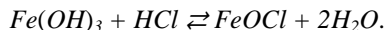
Методи хімічної конденсації основані на конденсаційному виділенні нової фази з перенасиченого розчину. Будь-яка хімічна реакція, що відбувається з утворенням нової фази, може бути джерелом отримання колоїдної системи. Проте при проведенні хімічних реакцій колоїдні системи утворюються далеко не завжди, а лише при певних концентраціях вихідних речовин, порядку їх змішування, температурі та інших умовах.

Дослід 3.1. Отримання золю ферум(III) гідроксиду реакцією гідролізу.

Реакція гідролізу $FeCl_3$ протікає згідно зі схемою:



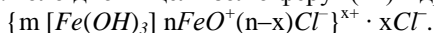
Ядром міцели стає агрегат із $Fe(OH)_3$, поверхневі молекули якого взаємодіють із HCl і утворюють продукт неповного гідролізу $FeOCl$:



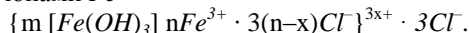
Молекули $FeOCl$ дисоціюють:



Утворені іони FeO^+ стабілізують колоїдну частинку, надаючи їй стабільності. Будова колоїдної міцели золю ферум(III) гідроксиду така



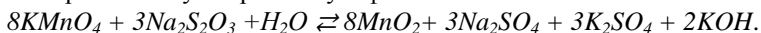
Стабілізація колоїдної частинки золю $Fe(OH)_3$ може бути здійснена також й іонами Fe^{3+}



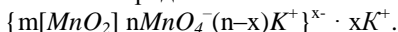
У термостійку колбу за допомогою циліндра наливають 85 мл дистильованої води і нагрівають до кипіння. Не знімаючи колбу з електроплитки, доливають краплями 15 мл 2 % розчину ферум(III) хлориду. Після декількох хвилин кип'ятіння утворюється червоно-коричневий золь ферум(III) гідроксиду.

Дослід 3.2. Отримання золю манган(IV) оксиду реакцією окиснення відновлення.

Отримання золю манган(IV) оксиду основане на відновленні калій перманганату натрій тіосульфатом



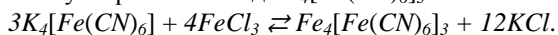
У присутності надлишку калій перманганату утворюється золь манган(IV) оксиду з негативно зарядженими частинками:



У конічну колбу за допомогою піпетки вносять 2 мл 1,5 % розчину калій перманганату й розводять його водою до 50 мл. Потім у колбу краплинами вводять 1,5 – 2 мл 1 % розчину натрій тіосульфату до утворення вишнево-червоного золю манган(IV) оксиду.

Дослід 3.3. Отримання золю берлінської блакиті за реакцією подвійного обміну.

За реакцією подвійного обміну можна отримати золь $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ змішуванням розведених розчинів $K_4[Fe(CN)_6]$ і $FeCl_3$. При цьому необхідно створити умови, щоб одна з вихідних речовин була в надлишку, оскільки при змішуванні розчинів з еквівалентною кількістю реагентів утворюється осад $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$:



Речовина, яка є в надлишку, буде стабілізатором.

До 20 мл 0,1 % розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ додають при перемішуванні 5 – 6 краплин 2 % розчину $FeCl_3$. Одержують золь темно-синього кольору, потенціалутворюючими є іони $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

До 20 мл 2 % розчину $FeCl_3$ додають при енергійному струшуванні 5 – 6 краплин 0,1 % розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Отримують золь зеленого кольору, потенціалутворюючими є іони Fe^{3+} .

Дослід 4. Отримання колоїдних розчинів методом пептизації (хімічного диспергування).

Пептизацією називають перехід у колоїдний розчин осадів, утворених при коагуляції. Під час пептизації, під впливом чистої рідини або розчинених у ній речовин, відбувається розрив зв'язків між частинками коагуляту, утворення на поверхні частинок адсорбційно-сольватних оболонок або подвійного електричного шару. У результаті цього частинки осаду під впливом теплового руху рівномірно розподіляються в об'ємі рідини з утворенням суспензії або золю. Таким чином, пептизація – це процес, зворотний до коагуляції.

Дослід 4.1. Адсорбційна пептизація.

Адсорбційна пептизація золю берлінської блакиті зводиться до переведення в колоїдний стан осаду $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, отриманого при зливанні концентрованих розчинів $K_4[Fe(CN)_6]$ й $FeCl_3$. Пептизатором служить щавелева кислота.

У пробірку з 5 мл 2 % розчину $FeCl_3$ додають 1 мл насиченого розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Отриманий осад відфільтровують, промивають дистильованою водою й обробляють осад на фільтрі 3 мл 0,01 М розчином щавлевої кислоти. У пробірку фільтрується золь берлінської

блакиті синього кольору. Колоїдні частинки заряджені негативно. Потенціалутворюючими є іони $C_2O_4^{2-}$.

Дослід 4.2. Пептизація при відмиванні осаду від електролітів.

Пептизація при відмиванні осаду від електролітів золю берлінської блакиті зводиться до переведення в колоїдний стан осаду $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ великою кількістю води.

У пробірку з 5 мл 2 % розчину $FeCl_3$ додають 5 краплин насиченого розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Пасту злегка розмішують і розводять великою кількістю води. Отримують синій золь берлінської блакиті. Колоїдні частинки заряджені позитивно. Потенціалутворюючим є іони Fe^{3+} .

Дослід 5. Очищення колоїднодисперсних систем діалізом.

Отримані будь-яким методом дисперсні системи очищують від надлишку присутніх у них домішок електролітів, які знижують їх стійкість. Очищення колоїднодисперсних систем діалізом ґрунтоване на тому, що частинки дисперсної фази не здатні проникати у розчинник через напівпроникні мембрани (пергамент, целофан, колоїд та інші тонкопористі матеріали), в той час як електроліти через них легко дифундують. Діаліз можна прискорити накладанням на дисперсну систему електричного поля. Цей процес називається електродіалізом. Так очищують і дисперсні системи природного походження (латекси, вакцини, сироватки тощо).

Певний об'єм (25 мл) золю ферум(III) гідроксиду, отриманого в досліді 3.1, поміщують у колоїдний мішечок, що служить напівпроникною мембраною. Мішечок зав'язують на скляній трубці, яку закріплюють у лапку штатива, і потім його опускають у склянку з дистильованою водою. Періодично зі склянки відбирають проби, у яких проводять якісну реакцію на іони Fe^{3+} , що переходять із золю у воду. Для цього піпеткою відбирають із діалізатора 1 мл розчину, додають 2 – 3 краплі розчину HCl і таку ж кількість розчину $K_4[Fe(CN)_6]$. Розчин забарвлюється в темно-синій колір унаслідок утворення берлінської блакиті. Для повної очистки золю від домішок електроліту воду в склянці змінюють до негативної якісної реакції на іони Fe^{3+} .

Дослід 6. Визначення знаку заряду колоїдних частинок дисперсних систем методом капілярного аналізу.

Позитивний або негативний знак заряду колоїдних частинок дисперсних систем визначають за допомогою електрофорезу за їх

відношенням до коагулюючих електролітів або до заряджених поверхонь.

У ролі зарядженої поверхні використовують поверхню капілярів фільтрувального паперу. При зануренні у воду смужки фільтрувального паперу целюлозні стінки капілярів заряджаються негативно, а прилягаюча до них вода – позитивно. На цьому явищі заснований капілярний аналіз. За рахунок сил поверхневого натягу вода піднімається вгору по капілярах фільтрувального паперу. Якщо у воді знаходяться заряджені колоїдні частинки, то їх пересування вгору буде можливим лише тоді, коли вони заряджені негативно і не притягуються до стінок капілярів. Якщо частинки заряджені позитивно, то їх підйом неможливий, оскільки вони осідатимуть на стінках капілярів. Висота і швидкість пересування частинок залежить від якості фільтрувального паперу. Для роботи необхідно брати товстий, крихкий фільтрувальний папір.

Вирізують довгі вузькі (цілком однакові між собою) смужки фільтрувального паперу. Забарвлені золі ферум(III) гідроксиду і берлінської блакиті (5 – 10 мл), отримані в досліді 3, наливають у маленькі склянки і занурюють у них по смужці фільтрувального паперу. Смужка паперу не повинна торкатися стінок склянки. Через 40 хв., коли встановиться рівновага, вимірюють висоту підйому води і колоїдних частинок золів. За отриманими даними визначають знак заряду частинок золів. Результати досліді заносять до таблиці:

Досліджуваний золь	Висота підйому колоїдних частинок, мм	Висота підйому води, мм	Знак заряду колоїдних частинок (+) чи (-)

Обробка експериментальних даних

Описують властивості отриманих гідрозолів (їх колір у прохідному та боковому освітленні). Визначають знак заряду колоїдної частинки отриманих золів (методом капілярного аналізу). Записують формули міцел отриманих гідрозолів (де вони не наведені).

Запитання для контролю знань

1. Що називають дисперсною системою?
2. Дайте характеристику диспергаційних методів отримання колоїднодисперсних систем?
3. Охарактеризуйте методи фізичної конденсації отримання колоїднодисперсних систем?

4. Охарактеризуйте методи хімічної конденсації отримання колоїднодисперсних систем?
5. Охарактеризуйте отримання гідрозолів методом заміни розчинника.
6. Охарактеризуйте методи пептизації.
7. Що називають міцелюю? Яку будову має міцела?
8. Якими властивостями характеризуються колоїдно-дисперсні системи?
9. Що називають ефектом Тиндалля. Пояснити його.
10. Як визначають знак заряду колоїдних частинок дисперсних систем?

Лабораторна робота № 26
ГРУБОДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ (СУСПЕНЗІЇ).
СЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ

Короткі теоретичні відомості

Седиментаційний аналіз використовується для визначення розмірів часток і фракційного складу дисперсних систем шляхом безперервного зважування.

В основі седиментаційного аналізу лежить рівняння, яке зв'язує швидкість осідання часток з їх розмірами:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot u}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}} \quad (26.1)$$

де r – еквівалентний радіус сферичної частки, м;

η – в'язкість дисперсійного середовища, Па·с;

u – швидкість осідання часток, м/с;

ρ і ρ_0 – густина дисперсної фази і дисперсійного середовища, кг/м³;

g – прискорення сили земного тяжіння, м/с².

Якщо всі сталі величини рівняння (26.1) об'єднати в одну сталу K :

$$K = \sqrt{\frac{9 \cdot n}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}} \quad (26.2)$$

то рівняння для розрахунку еквівалентного радіуса часток набуде вигляду:

$$r = K \cdot \sqrt{u} \quad (26.3)$$

В свою чергу:

$$u = H/\tau \quad (26.4)$$

де H – висота осідання часток, м;

τ – час осідання, с.

Якщо визначити експериментально ці величини і розрахувати сталу K , можна обчислити еквівалентний радіус часток, які осідають за ті чи інші проміжки часу. Розмір часток безпосередньо може бути визначений тільки для монодисперсної системи. Для полідисперсних систем седиментаційний аналіз проводять шляхом безперервного зважування седиментаційного осаду. За експериментальними даними будують седиментаційну криву – залежність маси часток, що осіли, (Q) від часу осідання (τ). Потім експериментальну криву обробляють графічно для того, щоб побудувати диференціальну криву розподілу часток за їх розмірами.

Розглянемо спочатку графік осідання монодисперсної суспензії. Оскільки всі частки однакові, вони осідають з однаковою швидкістю, тому залежність Q від τ лінійна (рис. 31). Спочатку шальки торсійних терезів досягають частки, що осідають з малої висоти, потім ті, що з більшої; останніми досягають шальки терезів частки, які осідають з максимальної висоти H (з поверхневого шару суспензії). Точка B на рис. 31 відповідає закінченню процесу осідання і вказує на час, протягом якого частки проходять шлях H . За цей час осядуть всі частки і подальше накопичення осаду не відбуватиметься. Розрахувавши $u = H/\tau$, за рівнянням (26.4) можна визначити еквівалентний радіус часток.

Якщо суспензія містить частки тільки двох різних радіусів (бідисперсна суспензія, рис. 32), то процес в такій системі можна розглядати як одночасне осідання в двох монодисперсних системах.

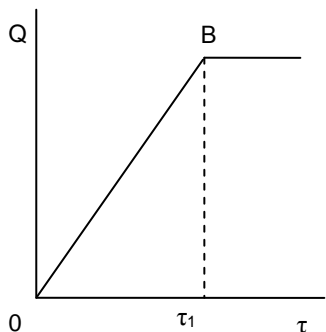


Рис. 31. Седиментаційна крива монодисперсної суспензії

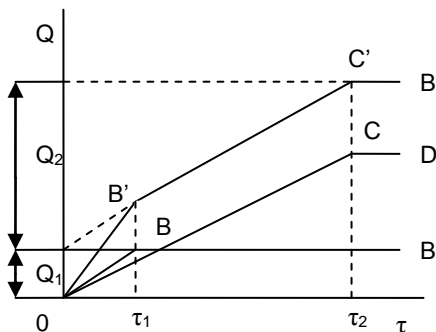


Рис. 32. Седиментаційна крива бідисперсної суспензії

Осадження фракції більших за розміром часток описується прямою OB , менших – прямою OC ; одночасне осідання обох фракцій ілюструється прямою $OB'C'$, яка є алгебраїчною сумою OB і OC . Точки злomu на лінії $OB'C'$ відповідають часу повного осідання більших (τ_1) і менших (τ_2) за розміром часток, що дає можливість обчислити швидкості їх осідання (u_1 та u_2) і, відповідно радіуси, r_1 і r_2 . За допомогою цього графіка можна визначити і масу кожної фракції. Із побудови графіка видно, що відрізок Q_1 на осі ординат відповідає масі фракції великих часток, а Q_2 – масі фракції малих часток.

Якщо продовжити ці міркування для систем, що складаються з більшого числа фракцій, то стане зрозумілим, що для полідисперсної системи графік седиментації буде мати вигляд кривої лінії (рис. 33), яка є межею ломаної з нескінченно великим числом точок злomu. Таку лінію називають кривою седиментації. Початкова ділянка будь-якої кривої седиментації повинна бути лінійною (Q_{1A} на рис. 33), тому що спочатку проходить осідання часток всіх розмірів, а оскільки для часток кожного розміру Q пропорційно τ (див. рис. 32), то і для накопичення всього осаду зберігається та ж залежність. Коли із суспензії осядуть найбільші частки (точка A на кривій седиментації, яка відповідає часу τ_{min}), швидкість накопичення осаду почне прогресивно зменшуватись через те, що в кожний наступний момент часу буде закінчуватись осідання все більш маленьких часток. Після того, як осядуть найменші частки (точка G , час τ_{max}), швидкість накопичення осаду дорівнюватиме нулю ($dQ/d\tau = 0$).

За величинами t_{min} і t_{max} розраховують мінімальні і максимальні радіуси часток досліджуваної суспензії. Для визначення розмірів інших часток на кривій седиментації через певні інтервали часу вибирають не менше п'яти точок (B, C, D, E, F) і за часом, який відповідає цим точкам ($\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5$), розраховують радіуси часток, які повністю осіли за цей проміжок часу.

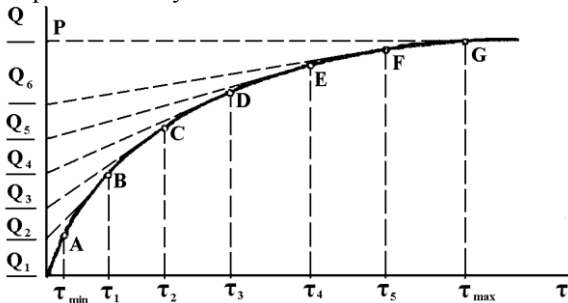


Рис. 33. Крива седиментації полідисперсної суспензії

Через кожну з вибраних точок проводять дотичні до кривої седиментації до перетину з віссю ординат. Тоді відрізок Q_6 буде відповідати масі часток з радіусами від r_{\min} до r_5 , відрізок Q_5 – від r_5 до r_4 і т.д., а відрізок Q_1 – від r_1 до r_{\max} . Якщо прийняти відрізок OP за 100%, то за величинами відрізків $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_6$ можна розрахувати масову частку кожної фракції $q, \%$:

$$q_1 = \frac{Q_1}{OP} \cdot 100\%; \quad q_2 = \frac{Q_2}{OP} \cdot 100\% \quad \text{і т.д.}$$

Очевидно, що $q_1 + q_2 + q_3 + \dots + q_6 = 100\%$.

Розрахунки за кривою седиментації дають можливість побудувати диференціальну криву розподілу часток за розмірами в координатах $Q/\Delta r$ (рис. 34).

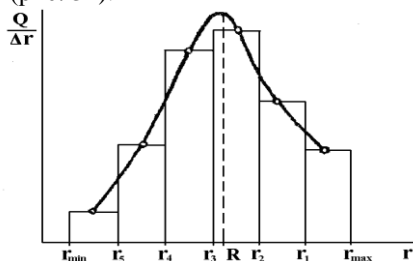


Рис. 34. Диференціальна крива розподілу часток за розмірами

Для побудови диференціальної кривої масу відповідної фракції $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_6$ треба поділити на інтервал радіусів часток, які входять до цієї фракції ($r_5 - r_{\min}, r_4 - r_5, \dots, r_{\max} - r_1$), і одержане значення $Q/\Delta r_i$ відкласти у відповідному інтервалі Δr_i . Площа кожного з побудованих таким чином прямокутників відповідає масі певної фракції Q_i .

З'єднавши середини верхніх сторін прямокутників, одержують диференціальну криву розподілу часток за розмірами. За положенням її максимуму визначають переважний радіус часток R в системі (рис. 34).

Експериментальна частина

Дослід 1. Одержання і стабілізація суспензії крейди у воді.

В дві пробірки наливають на 1/5 дистильованої води, в одну з них додають 1 мл розчину желатину. В обидві пробірки вносять на кінчику шпателя порошок крейди і сильно збовтують. Ставлять пробірки в штатив і спостерігають розшарування суспензії. В якій пробірці воно відбувається швидше? Пояснюють, чому в присутності желатину стійкість суспензій зростає?

Дослід 2. Одержання і стабілізація емульсії бензолу у воді.

В дві пробірки наливають на 1/3 води і вносять по 8 – 10 крапель бензолу. В одну з них додають 10 крапель розчину мила. Пробірки закривають пробками і сильно збовтують. В якій з пробірок емульсія бензолу у воді розшаровується швидше? Пояснюють причину стабілізуючої дії мила, малюють схему взаємодії крапельки емульсії бензолу з молекулами стабілізатора – мила.

Дослід 3. Седиментаційний аналіз.

Спостереження за ходом седиментації ведуть за допомогою торзійних терезів (рис. 35). Перед початком експерименту проводять установлення приладу. Для цього наливають 500 мл в склянку (1) води і занурюють у воду шальку (2), підвішену на коромисло (3) терезів, слідкують за тим, щоб шалька не доторкувалась стінок склянки. Відмічають рівень води в склянці і вимірюють глибину H (м) занурення шальки у воду. Відкривають аретир (4) і повертанням важеля (5) встановлюють показчик рівноваги (6) в нульове положення; стрілка терезів (7) покаже на шкалі масу шальки в дисперсійному середовищі Q_0 (мг). Записують масу шальки і знімають її з коромисла. Колбу з суспензією закривають пробкою і енергійно збовтують суспензію.

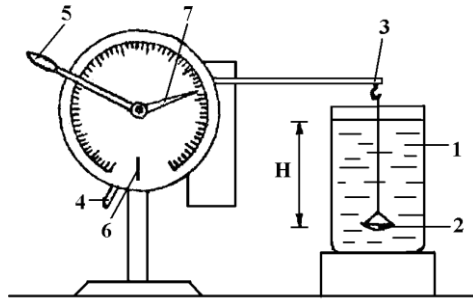


Рис. 35. Схема приладу для седиментаційного аналізу:

1 – склянка для суспензії; 2 – шалька; 3 – коромисло терезів; 4 – аретир; 5 – важіль стрілки; 6 – показчик рівноваги; 7 – стрілка терезів.

Підвішують шальку на коромисло терезів і занурюють її в порожню склянку. Наливають в склянку добре перемішану суспензію, включають секундомір. Негайно проводять перше зважування, записують покази терезів і час. Перший вимір маси Q , необхідно зробити якомога швидше, щоб впіймати осідання часток з найбільшим

радіусом, які наявні в суспензії. Далі зважування проводять через інтервали часу, які спочатку дорівнюють 15 – 20 с, а потім збільшуються в міру зменшення швидкості накопичення осаду. Вимірювання проводять до того часу, поки суспензія повністю не освітлиться або покази терезів не будуть змінюватись протягом 5 – 7 хв. В кінці експерименту шальку виймають із склянки і змивають з неї осад.

За результатами експерименту будують седиментаційну криву $Q = f(\tau)$. За формулою (26.2) розраховують константу K . Обчислюють радіуси r_{\max} і r_{\min} (див. формулу 26.3). Після погодження з викладачем на седиментаційній кривій вибирають 5 точок і обробляють криву методом побудови дотичних.

Визначають масу окремих фракцій Q_i і розраховують масову частку q_i . Знаходять еквівалентні радіуси часток окремих фракцій r_i , розраховують величини інтервалів радіусів Δr_i і величини $Q/\Delta r_i$ для всіх фракцій, будують диференціальну криву розподілу часток за розмірами в координатах $Q/\Delta r = f(r)$. Визначають переважний радіус часток R .

Обробка експериментальних даних

1. Результати седиментаційного аналізу заносять до таблиці:

Номер фракції	Q, мг	q, %	Інтервал радіусів, м	Δr , м	$Q/\Delta r$
1			$r_{\max} - r_1$		
2					
3					
4					
5					
6			$r_5 - r_{\min}$		

2. Будують графіки: $Q = f(\tau)$; $Q/\Delta r = f(r)$.

3. Знаходять величини: K ($\text{м}^{1/2} \cdot \text{с}^{1/2}$); ρ ($\text{кг}/\text{м}^3$); r_{\max} (м); r_{\min} (м); переважний радіус часток R (м).

Запитання для контролю знань

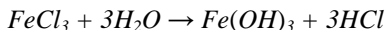
1. Який аналіз використовують для характеристики дисперсних систем?
2. Записати рівняння, що лежить в основі сидементаційного аналізу? Пояснити його.
3. Яким чином можна обчислити еквівалентний радіус часток, які осідають за ті чи інші проміжки часу?
4. Пояснити графік осідання монодисперсної суспензії.

5. Пояснити графік осідання бідисперсної суспензії.
6. Як виразити графік полідисперсної системи?
7. Як розрахувати мінімальні і максимальні радіуси часток досліджуваної суспензії?
8. Як визначити розміри інших часток досліджуваної суспензії?
9. Як побудувати диференціальну криву розподілу часток за розмірами?
10. Що дозволяє визначити диференційна крива розподілу часток за розмірами?

Лабораторна робота № 27 СИНТЕЗ ГІДРОЗОЛЮ ФЕРУМ(III) ГІДРОКСИДУ, ВИВЧЕННЯ ЙОГО КОАГУЛЯЦІЇ

Короткі теоретичні відомості

Гідрозоль ферум(III) гідроксиду синтезують методом конденсації шляхом проведення реакції гідролізу ферум(III) хлориду при 100 °С:



Реакція гідролізу $FeCl_3$ відбувається з утворенням високодисперсних нерозчинних у воді частинок $Fe(OH)_3$.

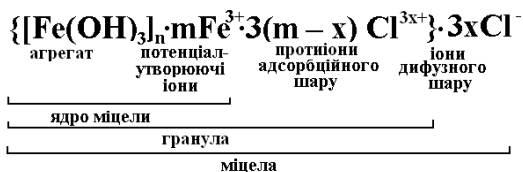
Агрегативно стійкість золю ферум(III) гідроксиду забезпечується насамперед наявністю на поверхні дисперсних частинок подвійних електричних шарів. Елементарна частинка такого золю називається міцелою. В основі міцели лежить нерозчинний в даному дисперсному середовищі агрегат, що складається з багатьох молекул (атомів): $[Fe(OH)_3]_n$, де n – число молекул, що входять в агрегат. Поверхня агрегату може заряджатися завдяки вибірковій адсорбції іонів з дисперсійного середовища або дисоціації молекул, що входять в агрегат і знаходяться в поверхневому шарі.

У відповідності з правилом Пескова-Фаянса адсорбуються переважно іони, що входять до складу агрегату, або специфічно взаємодіють з ним. Іони, що надають поверхневий заряд агрегату, називаються потенціалутворюючими. Заряджений агрегат складає ядро міцели. При даному методі отримання золю ферум(III) гідроксиду ядро $[Fe(OH)_3]_n \cdot mFe^{3+}$ має позитивний поверхневий заряд за рахунок адсорбції іонів Fe^{3+} із середовища (m – число адсорбованих іонів).

Заряд ядра компенсується еквівалентним зарядом протилежно заряджених іонів – протиіонів, розміщених в об'ємі середовища. Протиіони, що знаходяться безпосередньо біля поверхні ядра (на

відстані, що близька до діаметрів іонів), крім електростатичних сил притягуються до поверхні ядра адсорбційними силами. Тому вони особливо сильно зв'язані з ядром міцели і носять назву протиіонів адсорбційного шару (їх число $m - x$). Всі інші протиіони складають дифузно побудовану іонну оболонку і називаються протиіонами дифузного шару (їх число відповідає $-x$).

Міцела гідрофобного золю є електронеутральною. Загальну формулу міцели золю ферум(III) гідроксиду можна записати наступним чином:



В формулі міцели межа колоїдної частинки позначена фігурними дужками. Товщина адсорбційного шару мала (< 1 нм) і постійна. Товщина дифузного шару значно більша (може бути > 19 нм) і загалом залежить від концентрації електролітів в системі. При високих концентраціях електролітів або при введенні багатозарядних іонів іонний фактор x стає більшим, а товщина $\lambda = 1/x$ мала і наближається до нуля. В проміжку $\lambda = 0$ частинка незаряджена. В цьому випадку протиіони адсорбованого шару повністю компенсують поверхневий заряд ядра. В результаті досягається так званий ізоелектричний стан, що часто супроводжується втратою агрегатної стійкості системи.

Написана вище формула міцели є тільки якісною, вона дозволяє говорити лише про структуру поверхневих іонних шарів, але не придатна для кількісної характеристики складу колоїдних частинок.

В процесі коагуляції високодисперсного золю ферум(III) гідроксиду утворюються порівняно невеликі за розмірами седиментаційно стійкі агрегати. Тому дослідження коагуляції частинок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ доцільно проводити за допомогою оптичного методу. Застосування цього методу полягає в сильній залежності інтенсивності світлорозсіювання від розмірів частинок. При коагуляції частинок вона підвищується, відповідно збільшується оптична густина золю. Оскільки при проходженні світлового потоку через забарвлені золі частина світла розсіюється, а частина поглинається, то при вивченні коагуляції в таких системах оптичним методом необхідно виключити поглинання світла. Для золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ це можливо досягнути, проводячи виміри при червоному світлофільтрі, тобто при довжині хвилі падаючого світла $\lambda = 620 - 625$ нм.

Поріг швидкої коагуляції знаходять за пороговим об'ємом електроліту V_k (мл), при якому оптична густина золю досягає максимального значення, а при подальшому додаванні електроліту не змінюється. Значення C_k розраховують за формулою:

$$C_k = (C_{\text{ел}} V_k) / V \quad (27.1)$$

де $C_{\text{ел}}$ – концентрація введеного електроліту, моль/л;

V – об'єм золю, мл.

V_k – пороговий об'єм електроліту, мл.

Експериментальна частина

Прилади та матеріали:

фотоелектроколориметр, електрична плитка, конічна колба ємністю 250 мл, пробірки ємністю 20 мл, бюретки ємністю 25 мл і градуйовані піпетки, 2 %-вий розчин ферум(III) хлориду, 0,0125 М розчин натрій сульфату, 0,5 М розчин натрій ацетату.

Для отримання гідрозолю $Fe(OH)_3$ в колбу з 250 мл кип'яченої дистильованої води наливають 10 мл розчину ферум(III) хлориду. Утворений золь, червоно-коричневого кольору, охолоджують до кімнатної температури.

Далі досліджують коагуляцію золю ферум(III) гідроксиду при введенні в нього розчинів натрій сульфату або натрій ацетату шляхом вимірювання оптичної густини отриманих систем. В 10 пробірок наливають по 10 мл золю, воду і електроліт (розчин натрій сульфату або натрій ацетату) в об'ємах вказаних в таблиці. Вимірюють оптичну густина золю в кожній колбі за допомогою фотоелектроколориметра із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9.

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Об'єм води, мл	10,0	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Об'єм електроліту $V_{\text{ел}}$, мл	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

Отримані дані оптичної густини записують в таблицю:

Об'єм електроліту ($V_{\text{ел}}$), мл	Оптична густина золю (D), при додаванні електроліту	
	Na_2SO_4	CH_3COONa

Будують графік залежності $D = f(V_{\text{ел}})$ для Na_2SO_4 і CH_3COONa , за ним знаходять порогові об'єми електроліту V_k , що викликають швидку коагуляцію золю, та за формулою (27.1) розраховують значення C_k . Порівнюють знайдені значення для Na_2SO_4 і CH_3COONa та пояснюють їх.

Запитання для контролю знань

1. Пояснити суть методу конденсації, який використовується для синтезу гідрозолу ферум(III) гідроксиду.
2. Що називається міцелою? Пояснити будову міцели.
3. Що називають агрегатом? Як визначається заряд агрегату?
4. Що називають протиіонами? Пояснити роль протиіонів адсорбційного та дифузійного шарів.
5. Записати загальну формулу міцели золю ферум(III) гідроксиду. Пояснити будову міцели даного золю.
6. Пояснити суть оптичного методу дослідження коагуляції частинок $Fe(OH)_3$.
7. Яким чином знаходять поріг швидкої коагуляції?
8. Як впливає введення певного об'єму електроліта на оптичну густину золю та на його коагуляцію?

Лабораторна робота № 28 ОДЕРЖАННЯ ЕМУЛЬСІЙ ТА ВИВЧЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Короткі теоретичні відомості

Емульсії – це мікрогетерогенні дисперсні системи, в яких дисперсна фаза і дисперсійне середовище рідкі (P/P), причому обидві рідини взаємно нерозчинні одна в одній. Емульсії мають велике науково-теоретичне та практичне значення. Широко відома їх біологічна цінність. Молоко, яєчний жовток, вершки, сметана є емульсіями. Засвоєння жирів в організмі іде через їх емульгування під впливом жовчі. Вони широко використовуються в фармації, є рідкою лікарською формою і готуються із бальзамів, смол, жирних масел та ін. Розрізняють прямі емульсії (м/в, першого роду) – коли неполярна дисперсна фаза диспергована у воді, і зворотні емульсії (в/м, другого роду) – коли дисперсною фазою є вода, а дисперсійним середовищем є неполярна рідина.

Емульсії можна отримати методами конденсації та диспергації. Найчастіше емульсії отримують шляхом механічного та іншого диспергування у присутності стабілізаторів (емульгаторів). Як емульгатори використовують ПАР та ВМР. Вони здатні на частинках дисперсної фази утворювати подвійний електричний шар іонів або механічно міцний адсорбційний шар, що зумовлює плавну зміну

властивостей перехідної зони на межі поділу двох рідких фаз, збільшуючи ліофільність частинок дисперсної фази.

Тип емульсії, що утворюється при диспергуванні, значною мірою залежить від співвідношення об'ємів фаз. Рідина, що міститься в більшому об'ємі, звичайно стає дисперсійним середовищем. Якщо об'єми фаз приблизно однакові, то утворюється та емульсія, яка має більш високу агрегативну стійкість, що визначається природою емульгатора. Здатність емульгатора забезпечити стійкість емульсії того або іншого типу визначається енергетикою взаємодії його дифільних молекул з полярним і неполярним середовищем, вона характеризується числом гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ).

Тип емульсії визначають різними методами, наприклад методом розведення емульсії водою й олією. До досліджуваної під мікроскопом (візуально) краплі емульсії один раз підводять краплю води, а другий – олії. Якщо утворилась емульсія типу масло/вода (м/в), то крапля води з'єднається з дисперсійним середовищем, якщо ж утворилась емульсія типу вода/масло (в/м), то з'єднається підведена крапля олії.

Інший метод полягає в тому, що при нанесенні краплі емульсії на пластинку, покриту шаром парафіну, крапля розтікається, якщо дисперсійним середовищем є олія, і не розтікається, коли таким є вода. Для визначення типу емульсії застосовують, наприклад, метод електропровідності.

Емульсії є нестійкими системами, що можуть довільно руйнуватися внаслідок укрупнення частинок дисперсної фази при злипанні їх між собою, так званої коалесценції. Зміна стійкості розбавлених емульсій (із концентрацією дисперсної фази до 0,1 об'ємного відсотка) аналогічна типовим ліофобним золям. Порушення їх стійкості відбувається під дією електролітів за правилом Шульце-Гарді. Різним порогам коагуляції електролітів відповідає приблизно той самий критичний ζ -потенціал.

В емульсіях із більш значною концентрацією дисперсної фази (концентрованих) коалесценція протікає з більшою швидкістю і емульсія порівняно швидко розділяється на два шари. Як міру стійкості емульсії можна застосовувати час існування визначеного об'єму емульсії до її повного розшарування на дві макрофази.

Експериментальна частина

Дослід 1. Отримання емульсії соняшникової олії у воді.

У дві пробірки наливають по 8 – 10 мл води та додають по 20 – 30 краплин соняшникової олії. Одну із сумішей струшують і отримують грубодисперсну емульсію, яка швидко розшарується (час

розшарування фіксується за допомогою секундоміра). До суміші у другій пробірці додають близько 1 мл 10 % розчину *KOH* (або *NaOH*), суміш енергійно струшують і отримують стійку емульсію соняшникової олії у воді. Аналогічно фіксують час її розшарування на дві макрофази та порівнюють з часом розшарування емульсії, отриманої без додавання емульгатора, й роблять висновок про їх стійкість. Другу пробірку знову енергійно струшують і тип отриманої емульсії визначають таким чином: краплину емульсії і краплину води наносять поруч на скляну пластинку, покриту шаром парафіну, та відмічають як вони розтікаються. Потім пластинку нахилиють так, щоб краплини зіткнулися. Якщо краплини зливаються, то дисперсною фазою є вода, якщо ні – олія. Записують спостереження і висновки.

Дослід 2. Руйнування емульсії соняшникової олії у воді електролітами.

Отриману емульсію в пробірці 2 (дослід 1) розливають порівну в три чисті сухі пробірки і в кожную із них додають обережно, краплями: 1 М розчин *HCl* для нейтралізації лугу, точку нейтралізації фіксують за допомогою індикаторного паперу. Після цього до нейтральної емульсії додають краплями розчин солі: в одну – 1 М *KCl*; у другу – 0,01 М *CaCl₂*; і в третю – 0,001 М *AlCl₃* до її розшарування. Відзначають, яка із зазначених солей викликає швидке та повне розшарування емульсії на дві макрофази. Пояснюють причину явища, що спостерігали і визначають коагулюючу здатність електролітів.

Дослід 3. Отримання прямої та зворотної емульсій соняшникової олії у воді.

Наливають в одну пробірку 2 мл 2 % розчину олеату натрію (*C₁₇H₃₃COONa*), а в другу – 2 мл дистильованої води. Після цього в кожную із пробірок додають по 2 мл соняшникової олії. Закривають пробірки добре підігнаними пробками та струшують, час від часу відкриваючи пробку, до одержання однорідної емульсії. Тип емульсії встановлюють таким чином:

а) наносять краплину емульсії на скляну пластинку, покриту шаром парафіну: краплина розтікається, якщо дисперсійним середовищем є олія, і не розтікається, коли таким є вода;

б) наносять краплину емульсії на скляну пластинку і під час її розглядання під мікроскопом один раз підводять краплину води, а другий раз олії.

Якщо є емульсія м/в, то краплина води зливається з дисперсійним середовищем, якщо ж емульсія в/м, то зливається підведена краплина олії. З маслом до залишку емульсії в пробірці, де емульгатором був олеат натрію, доливають по краплинах 0,5 мл 2 % розчину кальцій хлориду, струшують і знову встановлюють тип емульсії. Отримані дані заносять у таблицю:

Концентрація ПАР, моль/л	Концентрація емульсії, об.%	Час розшарування емульсії на макрофази, с	Тип емульсії

Обробка експериментальних даних

Розраховують концентрацію ПАР і емульсії в досліді 3. Визначають час розшарування емульсії на дві макрофази та її тип.

Запитання для контролю знань

1. Що називають емульсією?
2. Охарактеризувати значення емульсій.
3. Які речовини використовують в якості стабілізаторів? Пояснити принципи їх дії.
4. Назвіть методи отримання емульсій. Охарактеризуйте один із них.
5. Від чого залежить тип емульсії, що утворюється при диспергуванні?
6. Які методи для визначення типу емульсії ви знаєте? Дати їх коротку характеристику.
7. Охарактеризуйте явище коалесценції.
8. Які явища використовують для визначення стійкості емульсії?
9. Який вплив на стійкість емульсії має введення електроліту?

Лабораторна робота № 29 ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ЗОЛІВ МЕТОДОМ МАКРОЕЛЕКТРОФОРЕЗУ

Короткі теоретичні відомості

Явище електрофорезу полягає в переносі заряджених частинок дисперсної фази в постійному електричному полі до того чи іншого електрода. Швидкість електрофорезу залежить від величини

електрокінетичного ζ -потенціалу й визначається рівнянням Гельмгольца-Смолуховського:

$$u_0 = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot \zeta}{\eta}, \quad (29.1)$$

де u_0 – лінійна швидкість руху частинок дисперсної фази;

η – в'язкість дисперсійного середовища;

ε – діелектрична проникність середовища;

E – напруженість електричного поля;

ε_0 – електрична стала, що дорівнює $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Із рівняння (29.1) маємо:

$$\zeta = \frac{u_0 \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E}. \quad (29.2)$$

Величина ζ -потенціалу залежить від товщини дифузного шару, а товщина дифузного шару, в свою чергу, визначається такими факторами: температурою, концентрацією золю, присутністю електролітів (індиферентних та неіндиферентних), рН середовища та ін.

Для визначення швидкості електрофорезу найбільшого поширення набув метод рухомої межі. Принцип базується на спостереженні за швидкістю пересування під дією електричного поля межі поділу між забарвленим колоїдним розчином і прозорою «боковою рідиною». Як бокову рідину застосовують ультрафільтрат золю або 1 % розчин NH_4Cl , які мають електропровідність, що дорівнює або ж є не набагато більшою електропровідності колоїдної системи. Визначивши експериментально шлях h , пройдений рухомою межею за час τ , розраховують лінійну швидкість руху:

$$u_0 = h/\tau. \quad (29.3)$$

Напруженість поля визначають за рівнянням:

$$E = \Delta\varphi/l, \quad (29.4)$$

де $\Delta\varphi$ – різниця потенціалів на електродах, В;

l – відстань між електродами, м.

Значення ε та η , необхідні для розрахунку ζ -потенціалу (29.2), беруть для дисперсійного середовища, при $T = 298$ К; $\varepsilon = 78,2$; $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с.

Експериментальна частина

Дослід 1. Визначення величини ζ -потенціалу золю ферум(III) гідроксиду.

Прилад, що використовується для визначення швидкості електрофорезу, є U-подібною трубкою, знизу якої є кран, що з'єднує

цю трубку з скляною лієюю. Верхня частина обох колін трубок має градування (рис. 36).

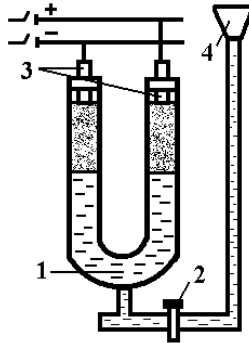


Рис. 36. Схема приладу для електрофорезу:

1 – U-подібна трубка; 2 – кран; 3 – електроди; 4 – лійка

У лійку (4) при закритому крані (2) заливають певну кількість досліджуваного золю. Потім обережно відкривають кран (2) і заповнюють золь просвіт крана. Кран закривають, а в U-подібну трубку (1) наливають певну кількість «бокової рідини», щоб її рівень в обох колінах був однаковий. Далі в кожне коліно вставляють закріплені на пробках електроди (3) і обережно відкривають кран, випускаючи золь у U-подібну трубку так, щоб між золью і «боковою» рідиною утворилася чітка межа. Коли межа піднімається в градуйовану частину U-подібної трубки, кран закривають. У такому вигляді прилад готовий до роботи. Визначення зводиться до вимірювання часу (за допомогою секундоміра), за який в одному з колін трубки під дією постійного струму межа розподілу «золь – бокова рідина» пересунеться на певну відстань (2 – 5 мм). Проводять декілька вимірів швидкості пересування межі та визначають її середньоарифметичне значення. Електрофорез проводять при напрузі 100 В.

Відстань між електродами вимірюють за допомогою гнучкого дроту (вздовж U-подібної трубки). Отримані дані заносять у таблицю:

Напруга на електродах, В ...

Відстань між електродами, м ...

Золь	Шлях який пройшла межа поділу (h), м	Час пересування межі поділу (τ), с				$E = \frac{\Delta\varphi}{l}, \frac{B}{i}$	Лінійна швидкість межі поділу, $u_0 = \frac{h}{\tau}, \frac{i}{\tilde{n}}$	ζ, \hat{A}
		τ_1	τ_2	τ_2	τ_{cp}			

Дослід 2. Визначення величини ζ -потенціалу золю ферум(III) гідроксиду з доданням електролітом HCl .

У першу колбу ємністю не менше 100 мл за допомогою циліндра наливають 50 мл віддіалізованого золю ферум(III) гідроксиду і додають 1 мл 0,2 М розчину HCl . У другу колбу з таким же об'ємом наливають 50 мл «бокової рідини» (діалізат) і додають 1 мл 0,2 М розчину HCl . Заповнюють прилад (рис. 36), який використовують для визначення швидкості електрофорезу як описано в досліді 1, і проводять відповідні вимірювання. Отримані дані заносять у таблицю (див. дослід 1) і пояснюють результати.

Дослід 3. Визначення величини ζ -потенціалу золю ферум(III) гідроксиду з доданням електролітом KOH .

У першу колбу ємність не менше 100 мл за допомогою циліндра наливають 50 мл віддіалізованого золю ферум(III) гідроксиду й додають 0,4 мл 0,2 М розчину KOH . У другу колбу з таким же об'ємом наливають 50 мл «бокової рідини» (діалізат) і додають 0,4 мл 0,2 М розчину KOH . Заповнюють прилад (рис. 36), який використовують для визначення швидкості електрофорезу, як описано в досліді 1, і проводять відповідні вимірювання. Отримані дані заносять у таблицю (див. дослід 1) і пояснюють результати.

Обробка експериментальних даних

За рівнянням (29.3) розраховують лінійну швидкість руху межі поділу колоїдна система – дисперсійне середовище. За рівнянням (29.4) розраховують напруженість електричного поля. За рівнянням (29.2) розраховують електрокінетичний ζ -потенціал золю ферум(III) гідроксиду. Роблять висновок про вплив доданих електролітів (HCl , KOH) на величину ζ -потенціалу золю $Fe(OH)_3$.

Запитання для контролю знань

1. В чому полягає суть явища електрофорезу?
2. Від чого залежить швидкість електрофорезу?
3. Від чого залежить величина електрокінетичного потенціалу?
4. Охарактеризуйте метод рухомої межі.
5. Яку будову має прилад для вимірювання швидкості електрофорезу?
6. Поясніть принцип роботи приладу для вимірювання швидкості електрофорезу.

7. Як розрахувати лінійну швидкість руху межі поділу колоїдна система – дисперсійне середовище?
8. Як розрахувати напруженість електричного поля?
9. Як розрахувати електрокінетичний ζ -потенціал золю ферум(III) гідроксиду?
10. Який вплив має додавання електrolітів (HCl , KOH) на величину ζ -потенціалу золю $Fe(OH)_3$?

Лабораторна робота № 30
ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ РЕЧОВИН ВІСКОЗИМЕТРИЧНИМ
МЕТОДОМ

Короткі теоретичні відомості

Молекулярна маса високомолекулярних речовин (ВМР) є однією з найважливіших характеристик полімеру, що визначає його хімічні, фізичні та технологічні властивості. Оскільки ВМР складається з макромолекул різної молекулярної маси (різного ступеня полімеризації), то говорять про середнє значення її молекулярної маси (\bar{M}_r). Значення \bar{M}_r складається з маси всіх молекул, яка усереднюється або за їх числом (середньочисельна молекулярна маса \bar{M}_n), або за масою окремих фракцій (середньомасова молекулярна маса \bar{M}_w). Величина цього середнього значення \bar{M}_r залежить від методу, що використовується для його визначення.

Для визначення \bar{M}_n використовують методи, основані на визначенні числа молекул у розведених розчинах полімерів: криоскопію, ебуліоскопію, осмометрію, методи визначення кінцевих груп у макромолекулах.

Для визначення \bar{M}_w використовують методи, в основу яких покладено залежність властивостей розчинів від маси окремих макромолекул (дифузії, світлорозсіювання, седиментацію та ін.). Серед різних методів визначення молекулярних мас полімерів широко використовується віскозиметричний метод. Отримана за цим методом середньовіскозиметрична молекулярна маса наближається до середньомасової молекулярної маси полімеру. Для визначення молекулярної маси використовують емпіричну залежність між граничним значенням в'язкості розчинів ВМР (характеристичною в'язкістю) $[\eta]$ і його молекулярною масою (узагальнене рівняння Штаудінгера):

$$[\eta] = K \cdot M^a, \quad (30.1)$$

де: K – константа, що залежить від природи розчинника і полімеру;
 α – константа, яка характеризує форму макромолекули, вона може набирати значення від 0 (для глобул) до 2 (для абсолютно жорстких макромолекул).

Визначення в'язкості розчинів ВМР основане на вимірюванні часу витікання рідини з капіляра віскозиметра. Для неньютонівських рідин, якими є розведені розчини полімерів, при стаціонарній ламінарній течії для розрахунку в'язкості використовують рівняння Пуазейля:

$$V = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot \tau}{8 \cdot l \cdot \eta}, \quad (30.2)$$

де: V – об'єм рідини, що витікає за час τ , см³;
 r – радіус капіляра, см;
 Δp – різниця тисків на кінцях капіляра, Па;
 l – довжина капіляра, см;
 η – абсолютна в'язкість рідини.

Якщо рідина протікає через капіляр під дією власної ваги, то

$$\Delta p = \rho \cdot g \cdot h, \quad (30.3)$$

де ρ – густина рідини;
 g – прискорення сили тяжіння;
 h – висота стовпа рідини, що створює гідростатичний тиск.

Після підстановки значення Δp (30.3) у рівняння Пуазейля (30.2) і розв'язання його відносно η отримуємо:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \rho \cdot g \cdot h \cdot \tau}{8 \cdot l \cdot V},$$

або

$$\eta = K \cdot \rho \cdot \tau, \quad (30.4)$$

де $K = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot g \cdot h}{8 \cdot l \cdot V}$ (стала віскозиметра).

Отже, знаючи сталу віскозиметра і визначивши час витікання рідини з капіляра, можна обчислити абсолютну в'язкість рідини. Однак звичайно при вимірюванні в'язкості розчинів достатньо визначити відносну в'язкість розчину $\eta_{\text{відн}}$ – відношення в'язкості розчину η до в'язкості розчинника η_0 :

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho \cdot \tau}{\rho_0 \cdot \tau_0}, \quad (30.5)$$

де ρ_0 – густина розчинника, кг/см³;
 τ_0 – час витікання розчинника, с.

Для розведених розчинів можна припустити, що густина розчину мало відрізняється від густини розчинника ($\rho \approx \rho_0$) і тоді рівняння (30.5) набуває вигляду:

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (30.6)$$

Знаючи відносну в'язкість, розраховують питому в'язкість:

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{відн}} - 1. \quad (30.7)$$

Потім визначають приведену в'язкість:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{C} \quad (30.8)$$

де: C – концентрація ВМР, моль/см³;

і будують графік залежності $\frac{\eta_{\text{відн}}}{C} = f(C)$ (рис. 37). Ця залежність лінійна:

$$\frac{\eta_{\text{пит}}}{C} = a + \epsilon C, \quad (30.9)$$

екстраполяція її на нульову концентрацію дає значення $a = [\eta]$.

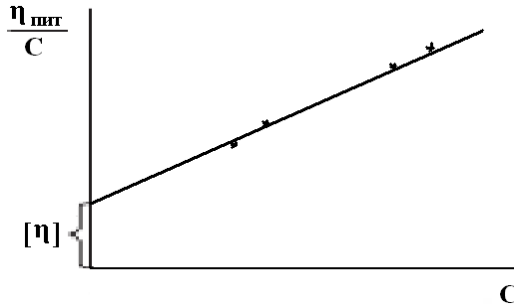


Рис. 37. Залежність приведеної в'язкості від концентрації розчину ВМР

Експериментальна частина

Роботу виконують на віскозиметрі Оствальда (рис. 38). Віскозиметр має сполучені скляні трубки (1) і (2). Трубка (1) має розширення (3), що переходить у капіляр (4). Досліджувана рідина під дією власної ваги протікає через трубку (1) і капіляр (4) у трубку (2). Вище і нижче розширення (3) на трубці (1) є мітки (5) і (6). Об'єм розширеної частини трубки дорівнює 3 – 4 мл. При витіканні розчину у віскозиметрі Оствальда відбувається поступове зменшення висоти стовпа рідини Δh , що приводить до утворення змінного

гідростатичного тиску. Тому у віскозиметр Оствальда наливають однакові об'єми розчинів.

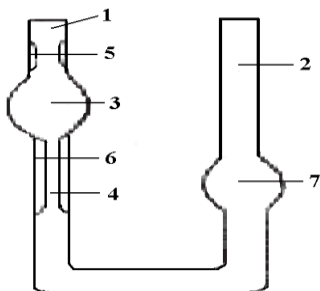


Рис. 38. Капілярний віскозиметр Оствальда:

1, 2 — скляні трубки; 3, 7 — розширення; 4 — капіляр; 5, 6 — мітки

Вивчають залежність в'язкості водних розчинів ВМР від їх концентрації при кімнатній температурі (при інших температурах і для більш точних вимірювань використовують термостат).

У віскозиметр, встановлений вертикально, наливають такий об'єм води (надалі – такий же об'єм розчину), щоб повністю заповнити розширення (7) (до мітки). Далі засмоктують воду в розширення (3) вище верхньої мітки і визначають час витікання води від верхньої мітки до нижньої. Проводять не менше п'яти вимірювань, з яких розраховують середнє значення. Аналогічно визначають час витікання кожного розчину, починаючи із найбільш розведеного. Наприкінці роботи віскозиметр промивають водою (особливо ретельно – капіляр) і знову вимірюють час витікання води. Дані експерименту та розрахунків заносять у таблицю:

Температура досліду, °С ... ВМР ... Розчинник ...

Концентрація С, %	Час витікання τ, с						η _{відн}	η _{пит}	η _{пр}	[η]
	1	2	3	4	5	середній				

Обробка експериментальних даних

Розраховують η_{відн}, η_{пит}, η_{пр} за рівнянням (30.6) – (30.8) для кожного розчину. Будують графік залежності $\frac{\eta_{\text{відн}}}{C} = f(C)$ і визначають

характеристичну в'язкість [η] (рис. 37). Розраховують молекулярну масу ВМР за рівнянням (30.1). Коефіцієнти К і α зазначені в додатку В (таблиця 19).

Запитання для контролю знань

1. Що визначає властивості ВМР?
2. Суть середнього значення молекулярної маси.
3. Від чого залежить середнє значення ВМР?
4. Які методи використовують для визначення середньо чисельної молекулярної маси?
5. Які методи використовують для визначення середньомасової молекулярної маси?
6. Якій метод найчастіше використовується для визначення молекулярної маси полімерів?
7. Охарактеризувати рівняння Штаудінгера.
8. Від чого залежить в'язкість водних розчинів ВМР?
9. Пояснити яким чином визначають в'язкості розчинів ВМР.
10. Пояснити принцип роботи віскозиметра.

ЧАСТИНА II. ЗАДАЧІ ТА ВПРАВИ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

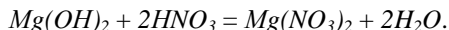
Розділ 1. ТВЕРДІ ТІЛА І РІДИНИ

Приклади розв'язання

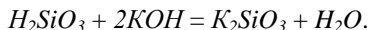
Приклад 1. Напишіть формули гідроксидів, які відповідають оксидам MgO , Al_2O_3 , SiO_2 . Охарактеризуйте їх хімічні властивості складанням рівнянь відповідних реакцій.

Розв'язок. Основному оксиду MgO відповідає основа – магній гідроксид $Mg(OH)_2$.

Основи реагують з кислотами, утворюючи солі і воду (реакція нейтралізації):



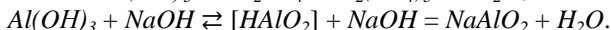
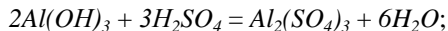
Кислотному оксиду SiO_2 відповідає силікатна кислота H_2SiO_3 . Кислоти реагують з лугами (реакція нейтралізації), утворюючи солі і воду:



Амфотерному оксиду Al_2O_3 відповідає амфотерний гідроксид $Al(OH)_3$. Цю формулу можна записати і як формулу кислоти, розкривши дужки:

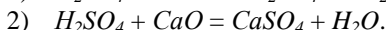


Амфотерні гідроксиди реагують з кислотами і лугами, утворюючи солі:

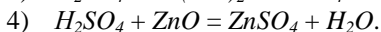
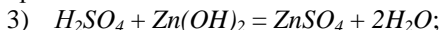


Приклад 2. Які з приведених речовин реагують з сульфатною кислотою: 1) KOH ; 2) CaO ; 3) $Zn(OH)_2$; 4) ZnO ; 5) $ZnOHCl$; 6) Na_2SiO_3 ?

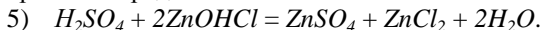
Розв'язок. Сульфатна кислота взаємодіє з лугом KOH , основним оксидом CaO , утворюючи солі:



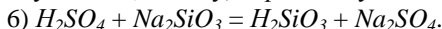
H_2SO_4 реагує з амфотерними гідроксидом $Zn(OH)_2$ і оксидом ZnO , утворюючи солі:



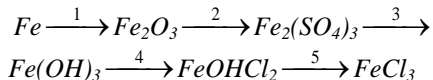
H_2SO_4 реагує з основною сіллю – гідроксохлоридом цинку, утворюючи середні солі:



H_2SO_4 – сильна кислота; вона витісняє з розчину солі натрій силікату Na_2SiO_3 слабку, нерозчинну силікатну кислоту:

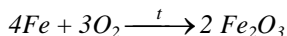


Приклад 3. Скласти рівняння ряду послідовних перетворень:

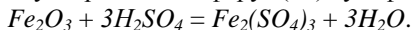


Розв'язок.

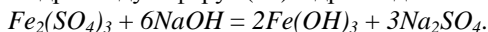
1. Проста речовина Fe реагує з киснем при нагріванні, утворюючи ферум(III) оксид (Fe_2O_3):



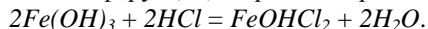
2. Ферум(III) оксид має слабкі амфотерні властивості; з сульфатною кислотою утворює сіль – ферум(III) сульфат:



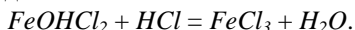
3. При дії на розчин $Fe_2(SO_4)_3$ лугу – (гідроксиду натрію) випадає осад амфотерного гідроксиду – ферум(III) гідроксид:



4. При неповній нейтралізації $Fe(OH)_3$ соляною кислотою утворюється основна сіль – ферум(III) гідроксохлорид:



5. При повній нейтралізації основної солі утворюється середня сіль – ферум(III) хлорид:



Приклад 4. Сірководень утворюється внаслідок гниття органічних решток, особливо багато його утворюється під час гниття ячного білка. Встановіть формулу сірководню, коли відомо, що масові частки Гідрогену і Сульфуру відповідно становлять: 5,88 % та 94,12 %.

Розв'язок:

Дано:

$$\omega(H) = 5,88 \%$$

$$\omega(S) = 94,12 \%$$

$$H_xS_y - ?$$

$$A - H_xS_y$$

$$x : y = \nu(H) : \nu(S)$$

$$\text{Нехай } (A) = 100\text{г, тоді } m(H) = 5,88\text{г, } m(S) = 94,12\text{г.}$$

$$\nu = \frac{m}{M_r}$$

$$M_r(H) = 1 \text{ г/моль, } M_r(S) = 32 \text{ г/моль.}$$

$$\nu(H) = \frac{5,88}{1 \text{ г/моль}} = 5,88 \text{ моль} \quad \nu(S) = \frac{94,12}{32 \text{ г/моль}} = 2,94 \text{ моль}$$

$$x : y = 5,88 : 2,94 = 2 : 1$$

Відповідь: формула сірководню – H_2S .

Приклад 5. Рідкий амоніак використовують у холодильних установках для створення штучного холоду. Встановіть його формулу, коли відомо, що масова частка Нітрогену дорівнює 82,35 %, а Гідрогену 17,65 %

Розв'язок:

Дано:

$\omega(\text{N}) = 82,35 \%$

$\omega(\text{H}) = 17,65 \%$

$\text{N}_x\text{H}_y - ?$

$A - \text{N}_x\text{H}_y$

$x : y = \nu(\text{N}) : \nu(\text{H})$

Нехай $m(\text{A}) = 100\text{г}$, тоді

$m(\text{N}) = 82,35 \text{ г}$, $m(\text{H}) = 17,65 \text{ г}$.

$M_r(\text{N}) = 14 \text{ г/моль}$, $M_r(\text{H}) = 1 \text{ г/моль}$.

$$\nu(\text{N}) = \frac{82,35}{14 \text{ г/моль}} = 5,88 \text{ моль}, \quad \nu(\text{H}) = \frac{17,65}{1 \text{ г/моль}} = 17,65 \text{ моль};$$

$$x : y = 5,88 : 17,65 = 1 : 3$$

Відповідь: формула амоніаку – NH_3 .

Приклад 6. Записати молекулярну формулу силікату із структурної. Описати силікат: до якого класу належить і яку має будову. Структурна формула: діопсид – $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$.

Розв'язок. Молекулярна формула має вигляд хімічних формул оксидів складених згідно валентностей елементів, які записані через крапку: $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

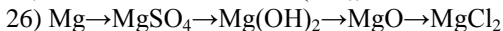
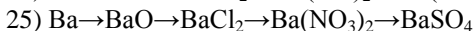
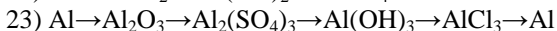
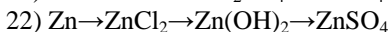
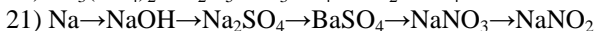
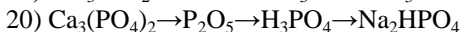
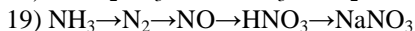
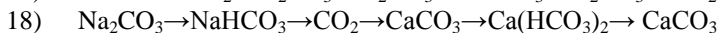
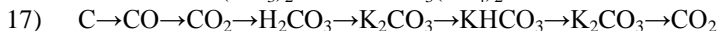
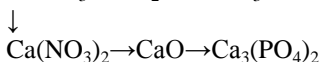
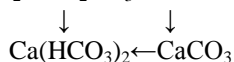
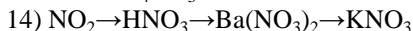
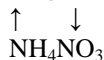
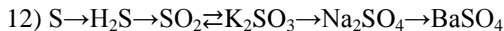
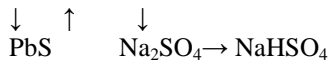
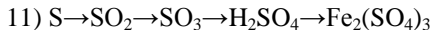
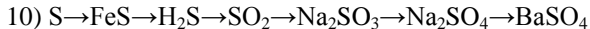
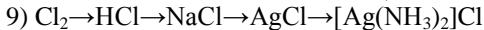
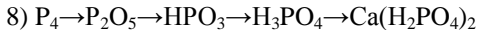
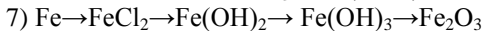
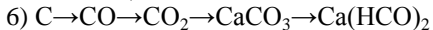
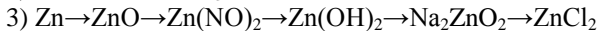
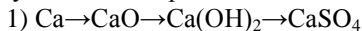
Кількість елементів у структурній і молекулярній формулах повинна бути однаковою. Структурна формула крім якісного складу силікату вказує на його будову. В квадратних дужках вказана будова силіцій оксигенного мотиву: це здвоєнні між собою силіцій оксигенні тетраедри. Знак нескінченності біля квадратних дужок вказує на те, що діопсид відноситься до класу силікатів з одноірними, нескінченними стрічками (стрічкові силікати).

Задачі для розв'язків

- Ангідридом якої кислоти є :
 - фосфор(V) оксид;
 - хлор(VII) оксид;
 - хлор(I) оксид;
 - нітроген(III) оксид;
 - фосфор(III) оксид;
 - сульфур(IV) оксид.
- Назвіть наступні сполуки за міжнародною номенклатурою: $\text{Ba}(\text{OCl})_2$; $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$; KMnO_4 ; NaHCO_3 ; $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; BiOHCl_2 ; KNO_3 ; CaCO_3 ; NH_3 ; N_2O ; N_2O_3 ; NaN_2SbO_4 ; NH_4NO_3 ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

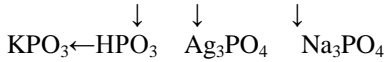
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; NO ; N_2O_5 ; K_3AsO_4 ; NaNO_3 ; NH_4OH ; AgNO_3 ; NO_2 ; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$; $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.
3. Які з оксидів Na_2O ; Sb_2O_3 ; Al_2O_3 ; K_2O ; N_2O ; CO ; P_2O_5 ; NO ; MgO належать до:
 - а) несолетворних;
 - б) основних;
 - в) кислотних;
 - г) амфотерних?
 4. Які з оксидів N_2O_3 ; CuO ; K_2O ; CO_2 ; N_2O_3 ; SO_3 ; SiO_2 ; CaO належать до:
 - а) основних;
 - б) кислотних?
 5. Які оксиди називають амфотерними? З перелічених нижче сполук виберіть амфотерні оксиди й назвіть їх: CuO ; Al_2O_3 ; ZnO ; SnO_2 ; CO_2 ; TiO_2 ; BeO ; SiO_2 .
 6. Назвіть за міжнародною номенклатурою і охарактеризуйте хімічний характер наступних оксидів: Na_2O ; HgO ; SO_2 ; SO_3 ; CrO_3 ; CrO .
 7. З перерахованих сполук виберіть основи, назвіть їх за міжнародною номенклатурою: H_3PO_4 ; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; HNO_3 ; NaOH ; TiOH ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
 8. Назвіть солі за міжнародною номенклатурою: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; $\text{Zn}(\text{OH})\text{NO}_3$; $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$; Na_2CrO_4 ; KCl ; $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$; KNaSO_4 ; KHCO_3 . Які з них належать до:
 - а) середніх;
 - б) кислих;
 - в) основних;
 - г) подвійних;
 - д) змішаних.
 9. Які з перерахованих кислот утворюють кислі солі: HBr ; H_2Se ; H_2SeO_3 ; CH_3COOH ; H_3PO_4 ? Назвіть їх кислі солі, що утворюються при взаємодії з NaOH і запишіть формули.
 10. Напишіть формули сполук:
 - а) алюміній дигідроксонітрат;
 - б) калій метаарсенат;
 - в) натрій гідрогенсульфід;
 - г) кальцій сульфід;
 - д) натрій молібдат;
 - е) барій перхлорат;
 - є) цезій ортоарсенат.

11. Виконайте перетворення, записавши рівняння реакцій та назвіть продукти за міжнародною номенклатурою:



27) амоніак → амоній гідроксид → амоній хлорид → амоній сульфат → амоніак

28) $P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4$



29) $Ag \rightarrow Ag_2O \rightarrow AgH_2PO_4 \rightarrow Ag_3PO_4$

12. Напишіть формули оксидів К, Ва, Al, Si, P, S, Cl, Os знаючи, що валентність елементів відповідає номеру групи періодичної системи. Напишіть їх назву за міжнародною номенклатурою.
13. Яка валентність Mn в оксидах, формули яких: Mn_2O_3 ; MnO; MnO_2 ; Mn_2O_7 ; MnO_3 і до якого класу вони належать.
14. Назвіть оксиди, формули яких: CuO; Cu_2O ; FeO; Fe_2O ; MnO_2 ; Mn_2O_3 ; Mn_2O_7 ; SO_2 ; SO_3 ; P_2O_5 ; RuO_4 .
15. Які з наведених оксидів, формули яких: CaO; SiO_2 ; CuO; Al_2O_3 ; CO; N_2O_3 ; K_2O ; SO_3 ; Fe_2O_3 будуть реагувати з водою при н.у. і що при цьому утворюється? Напишіть рівняння можливих реакцій.
16. Назвати нижче перераховані сполуки. До яких класів вони належать? P_2O_3 ; P_2O_5 ; PH_3 ; HPO_3 ; H_3PO_4 ; K_3PO_4 ; $H_4P_2O_7$; $Ca_3(PO_4)_2$; Na_2HPO_4 ; $Cr(H_2PO_4)_2$; $MgNH_4PO_4$.
17. Напишіть структурні формули гідроксидів наступних металів:
 - а) літію(I);
 - б) мангану(II);
 - в) плюмбуму(II);
 - г) феруму(III);
 - д) феруму(II);
 - е) стануму(IV);
 - є) мангану(IV).

Від чого залежить кількість гідроксильних груп в основі?

18. Вкажіть валентність кислотних залишків, що входять до складу солей, формули яких: $MgBr_2$; $Ca(PO_3)_2$; $KMnO_4$; Na_2SO_3 ; $AlPO_4$; $CrSO_4$; $Fe(NO_3)_2$; Al_2S_3 ; $PbCl_2$; KI.
19. Із наступного перерахунку солей, формули яких: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $NaHCO_3$; K_2SO_4 ; Na_2CO_3 ; $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; $Cu_2(OH)_2CO_3$; NH_4NO_3 ; $KAl(SO_4)_2$; $CaCO_3$; ZnS; $BaCl_2$; $CaOCl_2$; $Vg(OH)Cl$; KHS; Na_2HPO_4 , виберіть окремо:
 - а) основні солі;
 - б) середні солі;
 - в) кислі солі;
 - г) кристалогідрати;
 - д) подвійні солі.

20. При написанні якої формули допущено помилку і чому?
 - а) $(\text{AlOH})_3(\text{PO}_3)_4$;
 - б) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{SO}_4$;
 - в) $\text{Al}(\text{HSO}_3)_3$;
 - г) AlOHCO_3 .
21. Напишіть кислотні залишки перерахованих солей і вкажіть їх заряд: $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_3$; $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$; NaHMoO_4 ; TiOHNO_2 ; $(\text{ZnOH})_2\text{SiO}_3$.
22. Написати формули оксидів, які відповідають перерахованим сполукам: $\text{Cu}(\text{OH})_2$; H_2SiO_3 ; H_3AsO_4 ; H_2WO_4 ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
23. Які із перерахованих газів вступають в хімічну взаємодію з розчином лугу: HCl ; H_2S ; NO_2 ; N_2 ; Cl_2 ; CH_4 ; SO_2 ; NH_3 ? Написати рівняння відповідних реакцій.
24. Скласти рівняння реакцій між відповідними кислотами і основами, що призводять до утворення таких солей: K_2S ; NaNO_3 ; Na_2HPO_4 ; NaHSO_4 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
25. Написати рівняння реакцій утворення $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в результаті взаємодії:
 - а) основаного і кислотного оксидів;
 - б) основи і кислотного оксиду;
 - в) основного оксиду і кислоти;
 - г) основи і кислоти.
26. Отримайте по два оксиди із різних вихідних речовин:
 - а) кислот;
 - б) основ;
 - в) солей.
27. Чи можлива взаємодія між оксидами: Li_2O і N_2O_5 ; MgO і Cr_2O_3 ; Na_2O і VeO ; K_2O і ZnO ; BaO і MnO_2 ? Написати рівняння можливих реакцій і назвати продукти.
28. Який об'єм водню (н.у.) необхідно для відновлення кальцію і цинку із суміші їх оксидів масою 36 г, де вони знаходяться в молекулярному співвідношенні 1 : 3?
29. Масове відношення магнію і купрум(II) оксидів в їх суміші масою 72 г дорівнює 4 : 5. Який об'єм водню (н.у.) необхідний для відновлення їх до металів?
30. У розчин який містить сульфатну кислоту масою 11,76 г занурили металічний Al масою 3,24 г. Яка маса алюмінію сульфату утворилась?
31. Кальцій оксид масою 14 г обробили розчином, який містить нітратну кислоту масою 35 г. Яка маса кальцій нітрату утворилась внаслідок цієї реакції?

32. У нітратну кислоту масою 140 г помістили мідні ошурки 32 г. яка маса купрум(II) нітрату утворилась?
33. Скільки тон H_2SO_4 можна добути відповідною переробкою 60 т FeS_2 (залізного колчедану), що містить 40 % сірки.
34. Яка сіль утворилась, якщо до розчину, що містить 4,9 г фосфатної кислоти, долити розчин, який містить 2,8 г калій гідроксиду? Обчислити масу добутої кислій солі.
35. Обчислити масову частку кристалізаційної води в складі кристалогідрату $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
36. Скільки грамів водню можна отримати при дії 13 г цинку на розчин, що містить 35 г сульфатної кислоти.
37. Чи вистачить 10 л кисню (н.у.) на каталітичне окиснення 9 л аміаку.
38. До розчину, що містить магній сульфат масою 10 г, долити розчин, що містить калій гідроксид масою 11,2. Обчисліть масу осаду, добутого в результаті реакції. Напишіть рівняння реакції.
39. Обчисліть масу осаду, що утворюється в результаті взаємодії надлишку розчину натрій хлориду з розчином аргентум(I) нітрату масою 17 г, якщо масова частка останнього становить 10 %.
40. Написати рівняння реакцій, за допомогою яких можна отримати в лабораторії наступні речовини:
 - а) плюмбум(II) сульфід;
 - б) барій сульфат;
 - в) аргентум(I) нітрат;
 - г) ферум(III) гідроксид;
 - д) купрум(II)нітрат.
41. Скласти рівняння реакцій отримання хлориду магнію:
 - а) дією кислоти на метал;
 - б) дією кислоти на основу;
 - в) дією солі на сіль.
42. Карбід кальцію (CaC_2) отримують за схемою $\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$. Обчислити масу CaO , необхідну для приготування 6,4 т карбиду. Який об'єм CO при цьому утворюється (н.у.)?
43. Поверхня алюмінієвих предметів покрита прозорою оксидною плівкою. Встановіть її формулу, коли масова частка алюмінію – 52,94 %, а кисню – 47,06 %.
44. Одна з найсильніших кислот – хлорна. Масові частки Гідрогену, Хлору і Оксигену у якій відповідно дорівнюють: 1 %, 35,32 %, 63,68 %. Виведіть формулу хлорної кислоти.
45. Натрій тіосульфат, що використовують для обробки фотоматеріалів, складається з атомів Натрію, Сульфуру, і

- Оксигену, масові частки яких відповідно становлять: 29,11 % 40,51 %, 30,38 %. Яка формула натрій гіосульфату?
46. Визначте масові частки елементів у таких сполуках: а) літій оксид (Li_2O); б) кальцій хлорид (CaCl_2); в) натрій гідроксид (NaOH); г) калій сульфат K_2SO_4 ; д) сульфатна кислота (H_2SO_4).
 47. Обчисліть масову частку Оксигену в калій оксиді K_2O й магній гідроксиді ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).
 48. Гідроген і Силіцій сполучаються в масовому відношенні 1 : 7. Визначте формулу цієї сполуки.
 49. Масова частка Магнію в його сполуці з Оксигеном становить 60 %. Визначте формулу цієї сполуки.
 50. Яка маса міді може бути добута з 80 г сполуки Cu_2S ?
 51. Зразок природного мінералу феруму містить Fe_2O_3 і домішки, масова частка яких становить 12 %. Обчисліть масу Fe_2O_3 в 250 г мінералу і масу металу заліза, яка може бути з нього добута.
 52. Масова частка Сульфур у сполуці з Оксигеном становить 40 %. Виведіть формулу цієї сполуки.
 53. У сполуці Молібдену з Оксигеном маса Молібдену становить 40 %. Виведіть формулу цієї сполуки.
 54. Сполука Фосфору і Брому масою 81,3 г містить Фосфор масою 9,3 г. Визначте формулу цієї сполуки.
 55. У сполуці Калію, Хлору й Оксигену масові частки елементів дорівнюють відповідно: 31,8 %; 29,0 %; 39,2 %. Визначте формулу цієї сполуки.
 56. До складу хімічної сполуки входять Кальцій (29,4 %), Сульфур (23,5 %), Оксиген (47,1 %). Визначте формулу цієї сполуки.
 57. Мідна руда містить мінерал халькопірит CuFeS_2 й інші домішки, до складу яких Купрум не входить. Масова частка халькопіриту в руді становить 5 %. Обчисліть масу міді, яку можна добути з 1 т руди.
 58. Як одержати із кварцового піску: а) силіцій; б) SiF_4 ; в) Na_2SiO_3 . Написати рівняння відповідних реакцій.
 59. Хімічний склад ортоклазу виражається формулою – $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Написати рівняння процесу вивітрювання ортоклазу під впливом CO_2 і H_2O .
 60. Описати хімічний склад звичайного, кварцового та рідкого скла?
 61. Скільки потрібно взяти магнію, щоб добути у вільному стані силіцій з 0,3 г чистого кварцу?
 62. Склад звичайного скла можна подати формулою $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Обчислити теоретичну витрату сировини (соди, вапняку, кремнезему) на виготовлення однієї тонни скла.

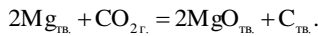
63. Вивести молекулярні формули силікатів із структурних, описати їх, вказати до якого класу силікатів вони належать:

- 1) $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ – кальцієвий польовий шпат, анортит;
- 2) $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$ – діопсид;
- 3) $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ – берил;
- 4) $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ – циркон;
- 5) $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ – тремоліт;
- 6) $\text{Na}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – анальцим;
- 7) $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ – каолініт;
- 8) $\text{CaMn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ – родоніт;
- 9) $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ – тортвейстит;
- 10) $\text{TiBa}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ – бенітоїт;
- 11) $\text{Na}_2\text{FeTi}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ – нептуніт;
- 12) $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ натрієвий польовий шпат, альбіт;
- 13) $\text{CaNa}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – шабазіт.

Розділ 2. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

Приклади розв'язання

Приклад 1. Обчисліть, чи може магній горіти в атмосфері вуглекислого газу:



а) при $T = 298 \text{ K}$; б) при $T = 800 \text{ K}$. Стандартні енергії Гіббса утворення речовин, $\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль: $\text{CO}_2 = -394,4$; $\text{MgO} = -596,6$; $\text{C}_{\text{тв.}} = 0$. Зміна стандартної ентальпії реакції: $\Delta H^0_{298} = -810,1$ кДж/моль. Зміна стандартної ентропії реакції:

$$\Delta S^0_{298} = -159,9 \text{ Дж/моль} \cdot \Delta_r S^0(298 \text{ K}) = -159,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

Розв'язок. Зміна енергії Гіббса ΔG дозволяє зробити висновок про принципову можливість хімічної реакції: якщо $\Delta G < 0$, то реакція принципово можлива, $\Delta G > 0$, то реакція принципово неможлива; $\Delta G = 0$, то система знаходиться в стані рівноваги.

Енергія Гіббса утворення складних речовин при $P = 1$ атм. і $T = 298 \text{ K}$ називається стандартною енергією Гіббса утворення, позначається $\Delta_f G^0(298 \text{ K})$, її розмірність – [кДж/моль].

а) При $T = 298 \text{ K}$ зміна стандартної енергії Гіббса реакції дорівнює сумі стандартних енергій Гіббса утворення кінцевих речовин мінус сума стандартних енергій Гіббса утворення вихідних речовин:

$$\Delta G^0_{298} = \sum \Delta_f G^0_{298\text{кін}} - \sum \Delta_f G^0_{298\text{вих}}$$

При $T = 298 \text{ K}$ зміна стандартної енергії Гіббса реакції горіння магнію дорівнює:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = 2\Delta_f G^{\circ}_{298}(\text{MgO}) - \sum \Delta_f G^{\circ}_{298}(\text{CO}_2) =$$

$$= -2 \cdot 569,6 - (-394,4) = -744,8 \text{ кДж/моль}$$

$\Delta G < 0$, реакція принципово можлива.

б) При $T \neq 298 \text{ K}$ зміну стандартної енергії Гіббса реакції можна обчислити за рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta_r H^{\circ}_{298} - T \cdot \Delta_r S^{\circ}_{298};$$

де $\Delta_r H^{\circ}_{298}$ – зміна стандартної ентальпії реакції, а $\Delta_r S^{\circ}_{298}$ – зміна стандартної ентропії реакції.

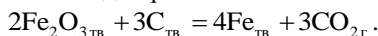
При $T = 800 \text{ K}$:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta_r H^{\circ}_{298} - T \cdot \Delta_r S^{\circ}_{298} =$$

$$= -810,1 - 800 \cdot (-159,9/1000) = 682,2 \text{ кДж}$$

$\Delta G < 0$, реакція принципово можлива.

Приклад 2. Обчисліть, при якій температурі почнеться відновлення ферум (III) оксид коксом згідно рівняння:



Зміна стандартної ентальпії реакції: $\Delta H^{\circ}_{298} = +463,9 \text{ кДж/моль}$

Зміна стандартної ентропії реакції: $\Delta S^{\circ}_{298} = 564,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$

Розв'язок. На момент початку реакції $\Delta G = 0$, тоді температура початку реакції дорівнює:

$$\frac{\Delta_r H^{\circ}_{298}}{\Delta_r S^{\circ}_{298}} = \frac{463900}{564,1} = 822,4 \text{ K.}$$

Відновлення ферум(III) оксиде коксом почнеться при температурі 822,4 K.

Приклад 3. Обчислити теплоту розчинення $n_{\text{розч.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ масою 40 г в 160 г H_2O . Використовуйте дані про залежність інтегральних теплот розчинення, які є в довіднику.

Розв'язок. Процес розчинення можна зобразити схематично: $n_1(\text{H}_2\text{O}) + n_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{розчин.}$

Теплоти розчинення, розведення та змішування розчинів розраховується за рівнянням:

$$\Delta H = \Delta H^m_{\text{кінц.}} - \sum \Delta H^m_{\text{поч.}};$$

де $\Delta H^m_{\text{кінц.}}$; $\Delta H^m_{\text{поч.}}$ – інтегральні теплоти розчинення для кінцевого і вихідного розчинів віднесені до 1 моля розчиненої речовини.

Тому $\Delta H_{\text{розч.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \Delta H^m \cdot n_2$. ΔH^m знаходимо в довіднику. Так як в довіднику концентрації виражені в молярних відношеннях g , то $g = m(\text{H}_2\text{O}) \cdot Mr(\text{H}_2\text{SO}_4) / m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot Mr(\text{H}_2\text{O}) = 160 \cdot 98 / 40 \cdot 18 = 21,77$.

За значенням g знаходимо в довіднику $\Delta H^{\circ}_{\text{дк.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – інтегральну теплоту розчинення, яка дорівнює – 71,71 кДж/моль. Знаходимо кількість моль H_2SO_4 .

$$n_2 = m / M_r = 40 / 98 = 0,408.$$

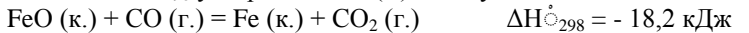
Звідси, теплота розчинення для заданих умов $\Delta H_{\text{розч.}}(H_2SO_4) = \Delta H^m \cdot n_2 = -71,71 \cdot 0,408 = -29,25 \text{ кДж/моль.}$

Задачі для розв'язків

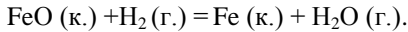
64. Обчисліть стандартну ентальпію згорання речовини А, якщо відома стандартна ентальпія утворення речовини А при температурі 298 К і стандартному тиску. Згорання відбувається до утворення $CO_2(g)$ і $H_2O(p)$.

№ варіанта	Речовина А	Формула	Стан	ΔH_{298}° , кДж/моль
1	Отцова кислота	$C_2H_4O_2$	р	-484,09
2	Тетрахлорметан	CCl_4	р	-132,84
3	Трихлорметан (хлороформ)	$C_2H_4Cl_2$	р	-101,25
4	Етиленгліколь	$C_2H_4O_2$	р	-4547,90
5	Діазометан	CH_2N_2	р	192,46
6	Ацетон	C_3H_6O	р	-248,11
7	Пропіламін	C_3H_7N	р	-18,83
8	Ізопропіловий спирт	C_3H_8O	р	-318,70
9	Пропіловий спирт	C_3H_8O	р	-304,55
10	Гліцерин	C_3H_8O	р	-668,60
11	Метилгідрозін	CH_6N_2	р	53,14
12	Бутиловий спирт	$C_4H_{10}O$	р	-325,56
13	Трет-Бутиловий спирт	$C_4H_{10}O$	р	-400,80
14	Диетилловий етер	$C_4H_{10}O$	р	-279,49
15	Піридин	C_5H_5N	р	99,96
16	Аміловий спирт	$C_5H_{12}O$	р	-357,94
17	Дихлорбензол	$C_6H_4Cl_2$	р	10,79
18	Нітробензол	$C_6H_5O_2N$	р	15,90
19	Фенол	C_6H_6O	тв	-164,85
20	Гідрохінон	$C_6H_6O_2$	тв	-362,96

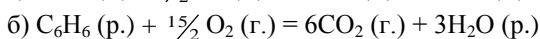
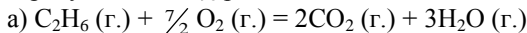
65. Виходячи із ΔH_{298}° утворення $H_2O(g)$ і наступних даних:



Необхідно розрахувати ΔH_{298}° реакції:



66. Розрахувати ΔH_{298}° реакції:



67. Обчислити тепловий ефект реакції А при 298 К: а) при $P = \text{const}$; б) при $V = \text{const}$. Теплові ефекти утворення речовин при стандартних умовах візьміть з додатку (Таблиця 7А)

№ варіанта	Реакція А	№ варіанта	Реакція А
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}(\text{p})$	14	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{p}) + 2\text{Cl}_2$	15	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{p})$
3	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв}) = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	16	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = \text{S}(\text{ромб}) + 2\text{CO}_2$
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{p}) = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	17	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2(\text{r})$
5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{p}) = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	18	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{p})$
6	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	19	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{p})$
7	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	20	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$
8	$\text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{r}) = \text{MgO} (\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	21	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
9	$\text{CaCO}_3 (\text{тв}) = \text{CaO} (\text{тв}) + \text{CO}_2$	22	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
10	$\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{тв}) = \text{CaO} (\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{p}) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{p})$
11	$\text{S}(\text{ромб}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{p}) = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$	24	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{r}) + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{p})$
12	$\text{S}(\text{ромб}) + 2\text{CO}_2(\text{r}) = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	25	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{p}) + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$
13	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$		

68. Визначте тепловий ефект хімічної реакції А при температурі Т.
Для розрахунку скористайтесь таблицею із додатку (таблиця 8):

№ варіанта	Реакція А	Т, К	№ варіанта	Реакція А	Т, К
1	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	500	14	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$	700
2	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$	500	15	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	700
3	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	500	16	$\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$	600
4	$\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$	400	17	$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 =$ $= \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	700
5	$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 =$ $= \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	500	18	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{S}_2 = \text{H}_2\text{S}$	700
6	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{S}_2 = \text{H}_2\text{S}$	500	19	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	800
7	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	600	20	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	800
8	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$	600	21	$\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$	700
9	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	600	22	$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 =$ $= \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	800
10	$\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$	500	23	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	800
11	$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 =$ $= \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	600	24	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	900
12	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	600	25	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$	900
13	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	700			

69. Виведіть аналітичну залежність теплового ефекту (кДж) реакції А від температури, якщо відомий тепловий ефект цієї реакції при 298 К. Рівняння залежності $C_p^0 = f(T)$ взяти із довідника.

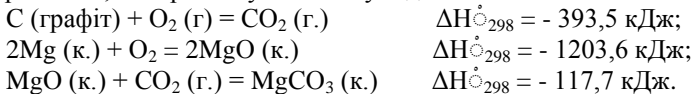
Обчислити тепловий ефект реакції при температурі T , побудуйте графіки залежності

$$\sum_1^i (v_i C_p^0)_{\text{кін}} = f(T); \quad \sum_1^i (v_i C_p^0)_{\text{бух}} = f(T) \quad \text{і} \quad \Delta H_T^0 = f(T)$$

в тому інтервалі температур, для якого справедливо виведене рівняння залежності $\Delta H_T^0 = f(T)$. Визначте графічно $\left(\frac{dH}{dT}\right)$ при температурі T_1 .

№ варіанта	Реакція А	T , К	T_1 , К
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}(\text{r})$	800	350
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 2\text{Cl}_2$	750	650
3	$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	455	450
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	1300	1000
5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	1000	900
6	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	700	500
7	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	400	350
8	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	500	310
9	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	1000	700
10	$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	500	340
11	$\frac{1}{2}\text{S}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$	1000	900
12	$\frac{1}{2}\text{S}_2(\text{r}) + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	900	850
13	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	700	600
14	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{r})$	400	300
15	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	1000	900
16	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{r}) + 2\text{CO}_2$	900	700
17	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	400	350
18	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	1200	1000
19	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	1000	900
20	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	700	500
21	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	900	320
22	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	400	350
23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{r}) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	400	300
24	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{r}) + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{r})$	500	450
25	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{r}) + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{r})$	600	500

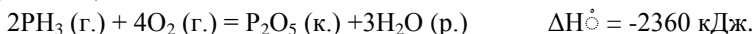
70. Розрахувати стандартну ентальпію ΔH_{298}° утворення MgCO_3 (к.) при 298 К, використовуючи наступні данні:



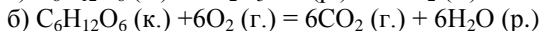
71. Обчислити тепло, що виділяється чи поглинається при розбавленні a кг водного $b\%$ -го розчину речовини А в c кг води при 298 К. Для розрахунків необхідно скористатись довідниковими даними про інтегральні теплоти розчинення додаток 7 Б.

№ варіанта	Речовина Λ	a	b	c
1	HCl	1	26	2
2	HCl	2	38	3
3	HCl	3	30	4
4	H ₂ SO ₄	4	90	1
5	H ₂ SO ₄	5	80	2
6	H ₂ SO ₄	1	70	3
7	H ₂ SO ₄	2	60	3
8	HCl	3	34	1
9	NaOH	4	30	1
10	NaOH	5	25	2
11	NaOH	1	40	3
12	NaOH	2	35	4
13	KOH	3	50	2
14	KOH	4	45	3
15	KOH	5	40	1
16	KOH	1	35	2
17	HNO ₃	2	50	4
18	HNO ₃	3	40	5
19	NH ₄ OH	4	30	10
20	NH ₄ Cl	5	30	3
21	KNO ₃	1	45	2
22	NaNO ₃	2	40	6
23	K ₂ SO ₄	3	50	6
24	CaCl ₂	4	26	10
25	Na ₂ SO ₄	5	30	10

72. Визначити стандарту ентальпію (ΔH_{298}) утворення PH_3 виходячи з рівняння:

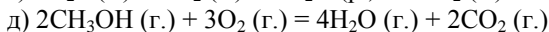
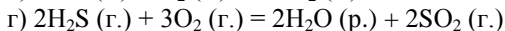
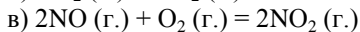
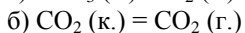
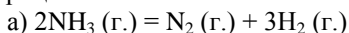


73. Розрахувати значення ΔH_{298}° для протікаючих в організмі реакцій перетворення глюкози:



Яка з цих реакцій постачає організму більше енергії?

74. Не здійснюючи розрахунків, установіть знак ΔS_{298}° наступних процесів:

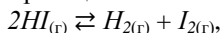


75. Визначте зміну ентропії в реакціях
 а) $2\text{ZnS (к.)} + 3\text{O}_2 \text{ (г.)} = 2\text{ZnO (к.)} + \text{SO}_2 \text{ (г.)}$
 б) $4\text{HCl (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O (г.)}$
76. Розрахувати значення ΔG_{298}° наступних реакцій і визначить, в якому напрямку вони можуть протікати самочинно в стандартних умовах при 25°C :
 а) $\text{NiO (к.)} + \text{Pb (к.)} = \text{Ni (к.)} + \text{PbO (к.)}$
 б) $\text{Pb (к.)} + \text{CuO (к.)} = \text{PbO (к.)} + \text{Cu (к.)}$
 в) $8 \text{ Al (к.)} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (к.)} = 9\text{Fe (к.)} + 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ (к.)}$
77. Використовуючи значення стандартних енергій Гіббса (ΔG_{298}°) речовин, встановити протікання яких із нижче перерахованих реакцій можливе:
 а) $\text{N}_2 \text{ (г.)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (г.)} = \text{N}_2\text{O (г.)}$
 б) $4\text{HCl (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} = 2\text{Cl}_2 \text{ (г.)} + 2\text{H}_2\text{O (ж.)}$
 в) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (к.)} + 3\text{CO (г.)} = 2\text{Fe (к.)} + 3 \text{ CO}_2 \text{ (г.)}$
78. Визначити, які з реакцій утворення оксидів нітрогекну и при яких температурах (високих чи низьких) можуть в стандартних умовах протікати самочинно:
 а) $2\text{N}_2 \text{ (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} = 2\text{N}_2\text{O (г.)}$ $\Delta H_{298}^\circ > 0$
 б) $\text{N}_2 \text{ (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} = 2\text{NO (г.)}$ $\Delta H_{298}^\circ > 0$
 в) $2\text{NO (г.)} + \text{O}_2 \text{ (г.)} = 2\text{NO}_2 \text{ (к.)}$ $\Delta H_{298}^\circ < 0$
 г) $\text{NO (г.)} + \text{NO}_2 \text{ (г.)} = \text{N}_2\text{O}_3 \text{ (к.)}$ $\Delta H_{298}^\circ < 0$
 д) $\text{N}_2 \text{ (г.)} + 2\text{O}_2 \text{ (г.)} = 2\text{NO}_2 \text{ (г.)}$ $\Delta H_{298}^\circ > 0$

Розділ 3. ХІМІЧНА КІНЕТИКА ТА РІВНОВАГА

Приклади розв'язання

Приклад 1. Для гомогенної реакції:



Константа рівноваги при деякій температурі дорівнює 0,25. Обчисліть рівноважні концентрації речовин, якщо початкова концентрація $[\text{HI}] = 2$ моль/л.

Розв'язок. Стан реагуючих речовин, при якому швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної, називається *хімічною рівновагою*. Концентрації речовин в стані рівноваги називаються рівноважними.

Константа рівноваги реакції – це відношення добутку молярних рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку молярних концентрацій вихідних речовин у степенях, які дорівнюють коефіцієнтам в рівнянні реакції, при постійній температурі:

$$K = \frac{[H_2] \cdot [I_2]}{[HI]^2} = 0,25.$$

Згідно рівняння реакцій, з 2 моль HI повинна утворюватись половина кількість, по 1 моль H_2 і I_2 . Якщо на момент рівноваги прореагувало x моль HI , то утворилось $x/2$ моль I_2 , а залишилось $2 - x$ моль HI .

	$HI_{(г)}$	$H_{2(г)}$	$I_{2(г)}$
Початкові концентрації, моль/л	2	0	0
Рівноважні концентрації, моль/л	$2 - x$	$x/2$	$x/2$

Підставляємо рівноважні концентрації у вираз константи рівноваги:

$$0,25 = \frac{0,5x \cdot 0,5x}{(2-x)^2} = \frac{0,25x^2}{(2-x)^2}.$$

Добуваючи квадратний корінь з обох частин рівняння, одержимо:

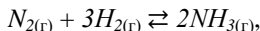
$$0,5 = \frac{0,5x}{2-x}; \quad x = 1.$$

Рівноважні концентрації:

$$[H_2]_{\text{рівн.}} = [I_2]_{\text{рівн.}} = \frac{x}{2} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ моль/л.}$$

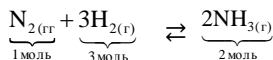
$$[HI]_{\text{рівн.}} = 2 - 1 = 1 \text{ моль/л.}$$

Приклад 2. В системі:



рівноважні концентрації речовин склали $[N_2]_{\text{рівн.}} = 4$ моль/л, $[H_2]_{\text{рівн.}} = 10$ моль/л, $[NH_3]_{\text{рівн.}} = 4$ моль/л. Обчисліть початкові концентрації водню і азоту.

Розв'язок. З рівняння реакції:



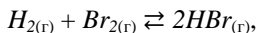
видно, що 2 моль NH_3 утворюються з 1 моль N_2 . Тоді 4 моль утворились з 2 моль N_2 . Початкова концентрація азоту дорівнює:

$$[N_2]_{\text{поч.}} = [N_2]_{\text{рівн.}} + 2 = 4 + 2 = 6 \text{ моль/л.}$$

З рівняння реакції слідує, що 2 моль NH_3 утворюються з 3 моль H_2 , тоді 4 моль NH_3 утворились з 6 моль H_2 . Початкова концентрація водню складає:

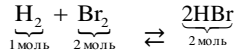
$$[H_2]_{\text{поч.}} = [H_2]_{\text{рівн.}} + 6 = 10 + 6 = 16 \text{ моль/л.}$$

Приклад 3. В рівноважній системі:



при деякій температурі константа рівноваги $K = 1$, а початкові концентрації $[H_2] = 3$ моль/л, $[Br_2] = 1,5$ моль/л. Обчисліть відсотковий об'ємний склад рівноважної суміші.

Розв'язок. Об'ємний відсотковий вміст сполуки в суміші – це її об'єм в 100 одиницях об'єму суміші. З рівняння реакції:



видно, що 2 моль HBr утворюються з 1 моль H_2 і 1 моль Br_2 ; тоді x моль HBr утвориться з $0,5 \cdot x$ моль H_2 та $0,5 \cdot x$ моль Br_2 .

	$H_{2(g)}$	+	$Br_{2(g)}$	\leftrightarrow	$2HBr_{(g)}$
Початкові концентрації, моль/л	3		1,5		0
Рівноважні концентрації, моль/л	$3 - 0,5 \cdot x$		$1,5 - 0,5 \cdot x$		x

Константа рівноваги реакції:

$$K = \frac{[HBr]^2}{[H_2] \cdot [Br_2]}$$

$$1 = \frac{x^2}{(3 - 0,5x)(1,5 - 0,5x)}$$

$$0,75x^2 + 2,25x - 4,5 = 0.$$

Корені квадратного рівняння обчислюємо за формулою:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-2,25 \pm \sqrt{2,25^2 - 4 \cdot 0,75 \cdot (-4,5)}}{2 \cdot 0,75}$$

$$x_1 = 1,37; \quad x_2 = -4,37.$$

Корінь x_2 відкидаємо, тому що кількість речовини не може бути від'ємною величиною. Рівноважні концентрації речовин складають:

$$[HBr]_{\text{рівн.}} = 1,37 \text{ моль/л;}$$

$$[H_2]_{\text{рівн.}} = 3 - 1,37 / 2 = 2,315 \text{ моль/л;}$$

$$[Br_2]_{\text{рівн.}} = 1,5 - 1,37 / 2 = 0,815 \text{ моль/л.}$$

Сумарна кількість речовин в рівноважній системі:

$$\sum n = n_{HBr} + n_{H_2} + n_{Br_2} = 1,37 + 2,315 + 0,815 = 4,5 \text{ моль.}$$

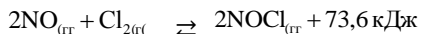
Об'ємний відсотковий вміст компонентів в газовій суміші φ співпадає з відношенням кількості речовини компонента до сумарної кількості речовин в суміші:

$$\varphi_{HBr} = \frac{n_{HBr}}{\sum n} \cdot 100 = \frac{1,37}{4,5} \cdot 100 = 30,44\%;$$

$$\varphi_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{\sum n} \cdot 100 = \frac{2,315}{4,5} \cdot 100 = 51,45\%;$$

$$\varphi_{\text{Вг}} = \frac{n_{\text{Вг}}}{\sum n} \cdot 100 = \frac{0,815}{4,5} \cdot 100 = 18,11\%.$$

Приклад 4. Для реакції:



вказати, як потрібно змінити концентрації, тиск і температуру реакції, щоб змінити рівновагу вправо, в сторону збільшення виходу NOCl .

Розв'язок. Вплив зовнішніх факторів на стан рівноваги узагальнює принцип *Ле-Шательє*: якщо на рівноважну систему діють зовнішні фактори, то рівновага зміщується в сторону реакції, яка ослаблює дію зовнішніх факторів.

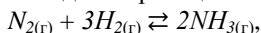
1. При збільшенні концентрацій рівновага зміщується в сторону реакції, яка проходить із зменшенням кількості моль газів, при зменшенні концентрацій – навпаки.

В реакцію вступають 3 моль газу ($2\text{NO} + \text{Cl}_2$), а утворюються 2 моль газу (2NOCl). При збільшенні концентрацій речовин рівновага зміщується в сторону прямої реакції, яка йде із збільшенням виходу NOCl .

2. Підвищення або пониження тиску для газових реакцій рівноцінно підвищенню або пониженню концентрацій.
3. При підвищенні температури рівновага зміщується в сторону ендотермічної реакції, а при пониженні – в сторону екзотермічної.

Пряма реакція – ендотермічна, тому при підвищенні температури вона відбувається з більшою швидкістю, збільшуючи вихід NOCl .

Приклад 5. Як зміниться швидкість реакції:



якщо концентрації всіх речовин збільшити в 2 рази? Швидкість якої реакції – прямої чи зворотної стане більшою?

Розв'язок. Реакція $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ є гомогенною.

Гомогенні реакції – такі, які йдуть в однорідних системах (між газами, в розчинах). Швидкість гомогенної реакції вимірюється зміною молярних концентрацій реагуючих речовин за одиницю часу:

$$v = \pm \Delta C / \Delta t.$$

Закон діючих мас: при постійній температурі швидкість хімічної реакції пропорційна добутку молярних концентрацій реагуючих речовин у степенях, які дорівнюють коефіцієнтам у рівнянні реакції.

Реакція одержання NH_3 обернена, оскільки йде в двох протилежних напрямках. Початкова швидкість прямої реакції:

$$v_{\text{пр.}} = k_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3.$$

Початкова швидкість зворотної реакції:

$$v_{зв.} = k_2[NH_3]^2.$$

Після збільшення концентрації в 2 рази швидкість прямої концентрації складе:

$$v_{пр.}^1 = k_1[2N_2][2H_2]^3 = 16k_1[N_2][H_2]^3,$$

а швидкість зворотної реакції буде дорівнювати:

$$v_{св.}^1 = k_2[2NH_3]^2 = 4k_2[NH_3]^2.$$

Швидкість прямої реакції зростає в:

$$\frac{v_{пр.}^1}{v_{пр.}} = \frac{16k_1[N_2][H_2]^3}{k_1[N_2][H_2]^3} = 16 \text{ разів.}$$

Швидкість зворотної реакції зростає в:

$$\frac{v_{св.}^1}{v_{св.}} = \frac{4k_2[NH_3]^2}{k_2[NH_3]^2} = 4 \text{ рази.}$$

Швидкість прямої реакції, у порівнянні із швидкістю зворотної реакції, зростає в $16/4 = 4$ рази.

Приклад 6. У скільки разів зростає швидкість реакції при збільшенні температури від 20 до 85 °С, якщо температурний коефіцієнт реакції $\gamma = 2,5$?

Розв'язок. За правилом Вант-Гоффа, швидкість реакції при підвищенні температури на 10 °С збільшується в 2-4 рази:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}.$$

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 2,5^{\frac{85 - 20}{10}} = 2,5^{6,5} = 386.$$

Швидкість реакції v_{t_2} при підвищенні температури на 65 °С зростає в 386 разів.

Приклад 7. При температурі 353 К реакція проходить за 20 с. Знайдіть час перебігу реакції при 293 К, якщо температурний коефіцієнт швидкості цієї реакції дорівнює 2,5.

Розв'язок. Згідно правила Вант-Гоффа, швидкість реакції обернено пропорційна часу її перебігу:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}},$$

$$\frac{\tau_1}{20} = 2,5^{\frac{353 - 293}{10}};$$

$$\tau_1 = 81,4 \text{ хв.}$$

Приклад 8. Розрахуйте енергію активації і передекспоненціальний множник, якщо константи швидкості реакції при 273 і 280 К становлять відповідно $4,04 \cdot 10^{-5}$ і $7,72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Розв'язок. Енергію активації обчислюємо за рівнянням Арреніуса:

$$E_a = \frac{R \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \ln \frac{7,72 \cdot 10^{-5}}{4,04 \cdot 10^{-5}}}{\frac{1}{273} - \frac{1}{280}} = 58,79 \text{ кДж/моль.}$$

Передекспоненціальний множник визначаємо також за рівнянням Арреніуса:

$$4,04 \cdot 10^{-5} = A \cdot e^{\frac{-58,7910^3}{8,314 \cdot 273}};$$

$$A = 7,168 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}.$$

Приклад 9. Реакція першого порядку при температурі 70 °С закінчується на 40 % за 60 хв. При якій температурі реакція закінчується на 80 % за 120 хв., якщо енергія активації дорівнює 60 кДж · моль⁻¹?

Розв'язок. Для реакції першого порядку константа швидкості виражається через ступінь перетворення таким чином:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{\tau} \ln (1-\alpha);$$

де $\alpha = x/a$ – ступінь перетворення. Запишемо це рівняння при двох температурах із врахуванням рівняння Арреніуса:

$$A \cdot e^{\frac{E_{акт.}}{RT_1}} = \frac{1}{\tau_1} \ln (1-\alpha_1);$$

$$A \cdot e^{\frac{E_{акт.}}{RT_2}} = \frac{1}{\tau_2} \ln (1-\alpha_2);$$

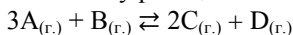
де $E_{акт.} = 60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $T_1 = 343 \text{ К}$; $\tau_1 = 60 \text{ хв.}$; $\alpha_1 = 0,4$; $\tau_2 = 120 \text{ хв.}$; $\alpha_2 = 0,8$. Поділимо одне рівняння на друге і прологарифмуємо:

$$\frac{E_{акт.}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln \left[\frac{\tau_2 \ln (1-\alpha_1)}{\tau_1 \ln (1-\alpha_2)} \right].$$

Підставивши в дане рівняння приведені вище величини, знайдемо $T_2 = 351 \text{ К}$; або $t = 78 \text{ }^\circ\text{С}$.

Задачі для розв'язків

79. Через деякий час після початку реакції



- концентрації речовин складають: $[A] = 0,03$ моль/л; $[B] = 0,01$ моль/л; $[C] = 0,008$ моль/л. Які початкові концентрації речовин А і В?
80. В системі $\text{CO}_{(г.)} + \text{Cl}_{2(г.)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(г.)}$ концентрацію CO збільшили від 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацію хлору – від 0,02 до 0,06 моль/л. В скільки разів зросла швидкість прямої реакції?
81. Реакція між речовинами А і В виражається рівнянням: $A_{(г.)} + 2B_{(г.)} \rightarrow C_{(г.)}$. Початкові концентрації складають: $[A] = 0,03$ моль/л, $[B] = 0,05$ моль/л. Константа швидкості реакцій дорівнює 0,4. Знайти початкову швидкість реакції і швидкість реакції через деякий час, коли концентрація речовини А зменшиться на 0,01 моль/л.
82. Температурний коефіцієнт швидкості певної реакції дорівнює 3. В скільки разів збільшиться швидкість цієї реакції, якщо підвищити температуру на 30 градусів?
83. В скільки разів збільшиться швидкість реакції, яка протікає при 298 К, якщо енергію активації її зменшити на 4 кДж/моль?
84. Енергія активації реакції $\text{O}_{3(г.)} + \text{NO}_{(г.)} \rightarrow \text{O}_{2(г.)} + \text{NO}_{2(г.)}$ дорівнює 101 кДж/моль. В скільки разів змінюється швидкість реакції при підвищенні температури від 27 до 37 °С?
85. Знайти константу рівноваги реакції $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, якщо початкова концентрація N_2O_4 дорівнює 0,08 моль/л, а на момент настання рівноваги дисоціювало 50 % N_2O_4 .
86. Вказати, якими змінами концентрацій реагуючих речовин можна змістити вправо рівновагу реакції $\text{CO}_{2(г.)} + \text{C}_{(графіт)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(г.)}$.
87. В якому напрямку зміститься рівновага реакції $A_{2(г.)} + B_{2(г.)} \rightleftharpoons 2AB_{(г.)}$, якщо тиск збільшити в 2 рази і одночасно підвищити температуру на 10 градусів? Температурні коефіцієнти швидкості прямої і зворотної реакцій дорівнюють відповідно 2 і 3. Який знак ΔH° в цій реакції?
88. Чому дорівнює швидкість хімічної реакції, якщо концентрація однієї з реагуючих речовин на початку реакції дорівнювала 1,2 моль/л, а через 50 хв. стала дорівнювати 0,3 моль/л.
89. Початкова концентрація етилоцтового естеру при реакції омилення дорівнювала 0,02 моль/л. Через 25 хв. вона стала дорівнювати 0,0054 моль/л. Обчисліть швидкість реакції.
90. Константа швидкості омилення етилоцтового естеру дорівнює 0,1 л/(моль·хв.). Вихідні концентрації: 0,01 моль/л естеру; 0,05 моль/л луку. Обчислити початкову швидкість реакції і в той момент, коли концентрація естеру стане дорівнювати 0,008 моль/л.

91. Температурний коефіцієнт реакції дорівнює 2. Як зміниться її швидкість:
- при підвищенні температури від 60 до 100 °С;
 - при охолодженні суміші, яка реагує, від 50 до 30 °С;
 - при підвищенні температури від 80 до 140 °С.
92. Для реакції $\text{FeO}_{(к)} + \text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$ константа рівноваги при деякій температурі дорівнює 0,5. Початкові концентрації CO і CO₂ відповідно дорівнюють 0,05 і 0,01 моль/л. Знайдіть їх рівноважні концентрації.
93. Метанол одержують за реакцією $\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(р)}$; $\Delta H^\circ_{298} = -127,8$ кДж. Куди буде зміщуватись рівновага при підвищенні: а) температури, б) тиску?
94. Як вплине на вихід хлору в системі $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(р)}$; $\Delta H^\circ_{298} = -202,4$ кДж: а) підвищення температури в реакційній суміші; б) зменшення загального об'єму суміші; в) зменшення концентрації кисню; г) збільшення об'єму реактору; д) введення каталізатора?
95. Константа рівноваги системи $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(г)}$ при деякій температурі дорівнює 50. Яку кількість речовини H₂ потрібно взяти на 1 моль I₂, щоб 90 % залишку перевести в HI?
96. Знайдіть початкову швидкість реакції $\text{H}_2\text{O}_{2(р)} + 2\text{HI}_{(р)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(р)} + \text{I}_{2(р)}$, якщо змішали рівні об'єми 0,02 М розчину H₂O₂ і 0,05 М розчину HI. Константа швидкості реакції 0,06 л/моль·с.
97. Обчисліть температурний коефіцієнт швидкості реакції розкладу мурашинної кислоти на CO₂ і H₂ у присутності каталізатора, якщо константа швидкості цієї реакції при 413 К становить $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а при 458 К – $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.
98. Розклад лікарської речовини (реакція першого порядку) при 333 К пройшов за 10 год. на 5 %. Обчисліть константу швидкості реакції.
99. На скільки градусів необхідно підвищити температуру реакції, щоб її швидкість зросла у 20 разів, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції становить 3.
100. Реакція першого порядку при температурі 25 °С закінчиться на 30 % за 30 хв. При якій температурі реакція закінчується на 60 % за 40 хв., якщо енергія активації дорівнює 30 кДж · моль⁻¹?
101. При температурі 300 К середнє значення температурного коефіцієнта дорівнює 3,5. Чому дорівнює енергія активації цієї реакції.
102. Енергія активації реакції декарбокисилування трихлороцтової кислоти дорівнює 180 кДж · моль⁻¹. Визначити значення температурного коефіцієнта цієї реакції при 350 К.

Розділ 4. ФАЗОВА РІВНОВАГА

Приклади розв'язання

Приклад 1. Виведіть формулу інтерметалічної сполуки, яка утворюється в системі Mg-Pb (рис. 39).

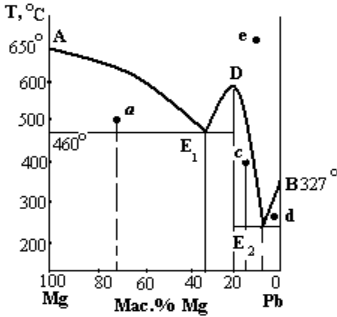


Рис. 39. Діаграма стану системи Mg-Pb

Розв'язок. В системі Mg-Pb утворюється хімічна або інтерметалічна сполука (точка D) з температурою плавлення 550 °C і складом 20 % Mg і 80 % Pb. Позначимо формулу сполуки як Mg_xPb_y .

Молярні маси металів:

$$Mg(Mg) = 24,3 \text{ г/моль,}$$

$$Mg(Pb) = 207,3 \text{ г/моль.}$$

Прийmemo масу сполуки рівною 100 г. Тоді:

$$x : y = \frac{20}{24,3} : \frac{80}{207,3} = 0,82 : 0,39 \cong 2 : 1$$

Формула інтерметалічної сполуки Mg_2Pb .

Приклад 2. Користуючись діаграмою плавкості Mg-Pb, визначте фазовий стан сплавів в точках a, E₁, c, E₂.

Розв'язок. В точці a сплав двофазний – кристали Mg + розплав, його склад: 70 % Mg + 30 % Pb.

В точці E₁ сплав трьохфазний – кристали Mg + кристали Mg_2Pb + розплав, його склад 68 % Pb + 32 % Mg.

В точці (c) сплав двофазний – кристали Mg_2Pb + розплав, його склад: 85 % Pb + 15 % Mg.

В точці E₂ сплав трьохфазний – кристали Pb + кристали Mg_2Pb + розплав, його склад: 92 % Pb + 8 % Mg.

Приклад 3. За діаграмою плавкості Ag-Au визначте температуру кристалізації і плавлення сплаву, що містить 25 % Ag і 75 % Au (рис. 40).

Розв'язок. При кристалізації розплавлених Ag і Au утворюється твердий розчин – однорідний твердий сплав, де атоми одного металу хаотично заміщують атоми іншого в його кристалічній ґратці. Такі сплави утворюють метали з близькими атомними радіусами, однотипними ґратками з близькими параметрами. Крива АСВ відповідає температурі плавлення сплавів, вище цієї кривої всі сплави

рідкі. Крива ADB відповідає температурі кристалізації сплавів, нижче цієї кривої всі сплави тверді.

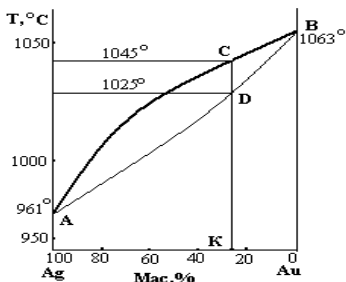
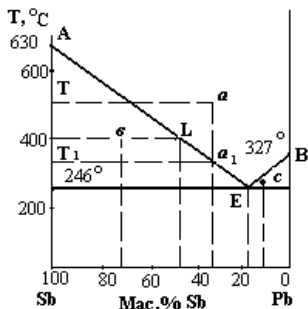


Рис. 40. Діаграма стану системи Ag-Au

Рис. 41. Діаграма стану



двохкомпон системи Sb-Pb

В точці b сплав двофазний – кристали Sb + розплав, його склад: 30 % Pb + 70 % Sb.

В точці c сплав двофазний – кристали Pb + розплав, його склад: 90 % Pb + 10 % Sb.

Точка E – евтектика, склад евтектики: 87 % Pb + 13 % Sb. В цій точці при евтектичній температурі 246 °C кристалізується евтектичний сплав – механічна неоднорідна суміш дрібних кристаликів Pb і Sb. В точці E сплав трьохфазний – кристали Pb + Sb + розплав. Нижче евтектичної температури сплави будь-якого складу тверді.

б) При охолодженні однорідного розплаву в точці a від температури T до температури T₁ його склад залишається незмінним:

Область між кривими ACB і ADB відповідає двофазним сплавам – кристали твердого розчину + розплав. Точка K на осі абсцис відповідає сплаву з вмістом 25 % Ag і 75 % Au. При охолодженні сплаву температура знижується вздовж прямої СК. В точці C (T = 1045 °C) сплав почне плавитись, в точці D (T = 1025 °C) сплав повністю затвердіє.

Приклад 4. За діаграмою плавкості Sb-Pb визначте: а) склад і фазовий стан сплавів в точках a, b, c, E; б) як відбувається кристалізація сплаву (рис. 41) із складом в точці a?

Розв'язок. а) Сурьма і свинець утворюють діаграму плавкості з евтектикою E. Точка A – температура плавлення чистої сурьми, точка B – температура плавлення чистого свинцю.

В точці a сплав однофазний, це однорідна суміш двох розплавлених металів, його склад: 70 % Pb + 30 % Sb.

70 % *Pb* + 30 % *Sb*. В точці a_1 почнуть випадати кристали *Sb*, а склад сплаву буде змінюватися вздовж кривої a_1 -Е, збагачуючись свинцем. В точці Е сплав повністю закристалізується, його склад відповідає складу евтектики.

Приклад 5. Обчисліть масовий вміст твердої і рідкої фаз в сплаві, що містить 70 % *Sb* і 30 % *Pb* при 400 °С. яка маса твердої фази міститься в 5 кг сплаву при цій температурі?

Розв'язок. Сплаву з даним складом при цій температурі відповідає точка *b*, цей сплав двофазний – кристали *Sb* + розплав. Через точку *b* проводимо пряму *KbL*. Точка *K* відповідає складу твердої фази (100 % *Sb*), точка *L* – складу рідини: 50 % *Sb* + 50 % *Pb*. Маса твердої m_T і рідкої m_p фаз в двофазному сплаві при даній температурі обчислюють за правилом важеля: маси твердої і рідкої фаз обернено пропорційні довжинам відрізків, які визначають склад твердої і рідкої фаз:

$$\frac{m_T}{m_p} = \frac{bL}{Kb}$$

Загальна маса сплаву 5 кг, тоді маса рідкої фази в сплаві складає:

$$m_p = 5 - m_T.$$

Користуючись діаграмою плавкості, виразимо довжини відрізків bL і Kb в відсотках (%):

$$bL = 20 \% ; \quad Kb = 30 \% .$$

Тоді:

$$\frac{m_T}{5 - m_p} = \frac{20}{30} ; \quad m_T = 2,0 \text{ кг.}$$

При 400 °С в 5 кг сплаву міститься 2 кг кристалів *Sb*.

Приклад 6. Сплав міді й срібла містить однакові кількості металів. Яка маса евтектики міститься в 300 г такого сплаву, якщо евтектика містить 28 % *Cu* + 72 % *Ag*?

Розв'язок. Склад сплаву 50 % *Cu* + 50 % *Ag*. Маса металів в 300 г сплаву: $m_{Cu} = 300 \cdot 0,5 = 150 \text{ г}$; $m_{Ag} = 150 \text{ г}$.

Відсотковий вміст *Ag* в сплаві менший, ніж його вміст в евтектиці, тому все срібло входить до складу евтектики.

Знаходимо масу евтектики:

72 г *Ag* міститься в 100 г евтектики,

150 г *Ag* –

в m_E .

$$m_E = \frac{150 \cdot 100}{72} = 208,3 \text{ г.}$$

Маса кристалів

міді, вкраплених в евтектику, дорівнює:

$$m_{Cu} = 300 - 208,3 = 91,7 \text{ г.}$$

Задачі для розв'язків

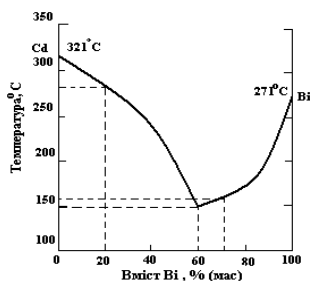


Рис. 42. Діаграма стану системи Cd – Bi

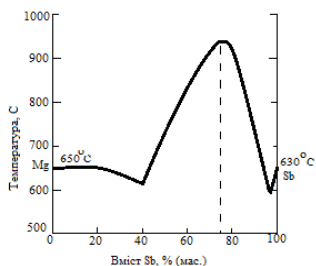


Рис. 43. Діаграма стану системи Mg – Sb

103. За діаграмою плавкості системи Cd – Bi (рис. 42) визначить, який з металів і при якій температурі почне виділятися першим при охолодженні рідких сплавів, що містять: а) 20 % Bi; б) 60 % Bi; в) 70 % Bi.

104. Який метал буде виділятися при охолодженні рідкого сплаву міді і алюмінію, який містить 25 % (мас.) міді, якщо евтектика включає 32,5 % (мас.) міді? Яку масу цього металу можна виділити із 200 г сплаву?

105. Сплав олова зі свинцем містить 73 % (мас.) олова. Знайти масу евтектики в 1 кг твердого сплаву, якщо евтектика включає 645 (мас.) олова?

106. Срібні монети зазвичай чеканять зі сплаву, який складається з рівних мас міді і срібла. Скільки грамів міді знаходиться в 200 г такого сплаву у вигляді кристалів, вкраплених в евтектику, якщо остання містить 28 % (мас.) міді?

107. За діаграмою плавкості системи Mg – Sb (рис. 43) встановить формулу інтерметалічної сполуки, утвореної цими металами. Який буде склад твердої фази, яка виділяється першою при охолодженні рідкого сплаву, який містить 60 % (мас.) сурми? Що буде представляти собою затвердівший сплав?

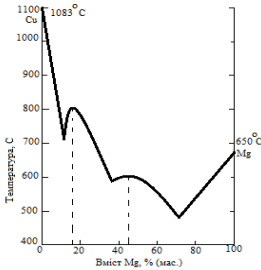


Рис. 44. Діаграма стану системи Cu – Mg

108. За діаграмою плавкості системи Cu – Mg (рис. 44) знайти формули інтерметалічних сполук, утворених цими металами.

109. При сплавленні магнію і свинцю утворюється інтерметалічна сполука, яка містить 81% (мас.) свинцю. Встановіть формулу сполуки і обчисліть, скільки грамів цієї сполуки знаходиться в 1 кг сплаву, утвореного рівними масами магнію і свинцю.

110. На основі температур початку кристалізації двокомпонентної системи:

1) побудуйте діаграму фазового стану (діаграму плавкості) системи A – B;

2) позначте такі області:

I – рідкий розплав, речовин A і B;

II – розплав, що знаходиться в рівновазі з кристалами хімічного з'єднання сполуки;

III – розплав, що знаходиться в рівновазі з кристалами A;

IV – розплав, що знаходиться в рівновазі з кристалами B;

V – рівновага трьох фаз;

3) визначте склад стійкої хімічної сполуки;

4) визначте якісний і кількісний склад евтектик;

5) накресліть всі типи кривих охолодження, можливі для даної системи, вкажіть, яким складам відповідають ці криві на діаграмі плавкості;

6) визначити число фаз і число умовних термодинамічних ступенів свободи системи при евтектичній температурі та молярній частці компонента A 95 і 5 %;

7) при якій температурі почне твердіти розплав, що містить 20% речовини A? При якій температурі він стане повністю твердим? Який склад перших кристалів?

Варіанти завдань

№ варіанту	Системи	Молярна частка А, %	Температура початку кристалізації, К	Молярна частка А, %	Температура початку кристалізації, К
1	2	3	4	5	6
1.	А – KI В – PbI ₂	0	685	45	618
		10	668	50	622
		20	640	55	651
		25	622	60	695
		30	579	70	773
		31	594	80	858
		35	603	90	914
		40	610	100	959
2.	А – SrBr ₂ В – LiBr	0	825	50	768
		5	813	54	773
		20	772	66,6	803
		30	736	85	865
		34	720	100	916
		40	744		
3.	А – NiNO ₃ В – RbNO ₃	0	585	50	464
		10	535,5	60	457,6
		20	489	65	449
		22	479	70	567
		32,5	424	80	598
		36	438	90	519,5
		40	449,5	100	527
4.	А – MgCl ₂ В – TiCl	0	708	50	767
		5	698	66,6	796
		15	682	75	658
		28	635	90	950
		33,3	685	100	991
5.	А – NiF ₂ В – KF	0	1121	23,8	12121
		4,9	1099	26	1224
		9,2	1060	30,3	1289
		13,4	1120	37,9	1359
		15,2	1141	46,7	1397
		18,4	1168	50,5	1403
		21,8	1193	58	1391

1	2	3	4	5	6
6.	A – FeCl ₃ B – TiCl ₄	0	702	35	525
		10	658	37	506
		22	598	45	533
		26	535	52	553
		29	549	62	560
		33	563	100	585
7.	A – FeCl ₃ B – NaCl	0	1073	53	983
		13,3	1052	61,6	753
		22,2	1033	66,8	680
		35,8	989	74,6	641
		37,6	975	80,6	622
		40	983	81,6	642
		47	999	84,8	697
		50,6	1003	100	859
8.	A – KCl B – SnCl ₂	0	512	40	460
		5	507	45	481
		10	496	50	497
		15	479	52,5	583
		20	477	55	658
		25	481	70	853
		30	478	80	952
		35	473	100	1050
9.	A – KCl B – PbCl ₂	0	769	45	693
		10	748	50	703
		20	713	55	733
		25	701	65	811
		30	710	75	893
		33,5	713	90	1003
		40	707	100	1048
10.	A – KCl B – MnCl ₂	0	923	50	769
		8	895	60	731
		15	865	65	705
		25	815	66	701
		34	745	75	705
		36	722	85	925
		38	735	100	1047
		40	747		
11.	A – LiCO ₃ B – K ₂ CO ₃	0	1133	50	788
		9	1055	54,5	778
		20	955	62	765
		33	765	66,6	798
		39,5	773	83,5	911
		44,2	778	100	983

1	2	3	4	5	6
12.	A – MgSO ₄ B – Cs ₂ SO ₄	0	1294	55	1048
		10	1241	60	1053
		20	1193	63	1098
		30	1116	65	1113
		40	1013	70	1163
		45	953	80	1238
		47	969	90	1323
		50	999	100	1397
13.	A – Li ₂ SO ₄ B – Cs ₂ SO ₄	0	1293	65	983
		10	1216	75,5	903
		20	1113	77,5	906
		25	1063	80	910
		31	953	85	905
		35	963	89,5	893
		40	1003	90	910
		50	1011	95	1055
14.	A – KI B – CdI ₂	0	658	53	504
		10	643	55	515
		30	596	60	575
		45	520	65	656
		47	470	80	833
		49	468	100	951
15.	A – CsCl B – CsCl ₂	0	1147	50	1180
		10	1124	60	1158
		15	1089	70	1071
		20	1059	80	877
		25	1102	85	862
		35	1155	95	875,8
		40	1166	100	876,8
16.	A – CsCl B – SrCl ₂	0	1147	55	696
		10	1089	65	896
		20	1004	70	827
		30	906	75	853
		40	964	80	879
		45	975	90	960
		50	978	100	999
17.	A – KCl B – CaCl ₂	0	1043	40	1027
		5	1023	45	1015
		10	978	55	961
		18,5	911	67	873
		20	828	70	899
		25	980	90	1021
		35	1022	100	1049
18.	A – CuCl B – CsCl	0	912	65	542
		10	868	66,6	547
		20	814	70	541

1	2	3	4	5	6
		35	645	75	521
		45	571	80	541
		50	549	90	623
		60	533	100	695
19.	A – CdCl ₂ B – TiCl	0	702	50	699
		10	656	57,5	697
		20	604	67,5	673
		28	572	80	754
		30	589	85	777
		36,5	645	95	823
		47	694	100	841
20.	A – SrBr ₂ B – KBr	0	1003	57	832
		10	972	66,7	847
		25	872	75	843
		29	829	82	835
		33,3	832	85	851
		40	826	95	897
		50	807	100	916
21.	A – MgCl ₂ B – RbCl	0	991	36,2	759
		17,5	868	37,5	784
		22,7	800	43,8	816
		23,7	764	50	823
		25,9	746	58,1	809
		28	736	65	783
		29	732	68,3	821
		30,4	743	78,7	898
		33,1	749	100	984
		35,5	754		
22.	A – MnCl ₂ B – RbCl	0	999	45	793
		15	879	50	799
		22	813	55	797
		27	749	65	755
		30	741	68	733
		32	733	70	743
		35	713	80	803
		40	767	100	923
23	A – MgSO ₄ B – K ₂ SO ₄	0	1349	63,9	1200
		10	1308	66,8	1203
		20	1236	71	1193
		30	1123	75,3	1177
		40	1019	82,3	1247
		50	1103	100	1397

Розділ 5. РОЗЧИНИ. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ

Приклади розв'язання

Приклад 1. Обчисліть нормальну і молярну концентрацію 16 % розчину $NaOH$ з густиною $\rho = 1,18$ г/мл.

Розв'язок. Маса 1 л 16 % розчину $NaOH$:

$$m = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,18 = 1180 \text{ г.}$$

Маса $NaOH$ в 1 л розчину (1180 г):

$$\begin{array}{ll} \text{в 100 г розчину} & 16 \text{ г } NaOH, \\ \text{в 1180 г} & m(NaOH). \end{array}$$

$$m(NaOH) = \frac{1180 \cdot 16}{100} = 188,8 \text{ г.}$$

Молярна маса $M_r(NaOH) = 40$ г/моль, еквівалентна маса дорівнює:

$$M_{r_{\text{екв}}} = \frac{M_r}{1} = 40 \text{ г/моль.}$$

Молярна концентрація розчину:

$$C_M = \frac{m}{M_r} = \frac{188,8}{40} = 4,72 \text{ М.}$$

Нормальна концентрація розчину:

$$C_N = \frac{m}{M_{\text{екв}}} = \frac{188,8}{40} = 4,72 \text{ н.}$$

Приклад 2. Обчисліть масову відсоткову концентрацію 2 Н розчину H_2SO_4 густиною $\rho = 1,07$ г/мл.

Розв'язок. Еквівалентна маса H_2SO_4 :

$$M_{r_{\text{екв}}}(H_2SO_4) = \frac{M_r}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль.}$$

1 л розчину містить $2 \cdot 49 = 98$ г H_2SO_4 .

Маса 1 л розчину:

$$m = 1000 \cdot 1,07 = 1070 \text{ г}$$

Масова відсоткова концентрація:

$$\begin{array}{l} \text{в 1070 г розчину} - 98 \text{ г } H_2SO_4 \\ \text{в 100 г розчину} - w(H_2SO_4) \end{array}$$

$$w(H_2SO_4) = \frac{98 \cdot 100}{1070} = 9,15 \text{ \%}$$

Приклад 3. Обчисліть тиск пари над розчином, який містить 60 г глюкози $C_6H_{12}O_6$ в 450 г води. Тиск насиченої пари чистої води при 20 °С дорівнює 17,5 мм.рт.ст.

Розв'язок. Згідно 1-го закону Рауля, пониження тиску пари над розчином пропорційне мольній частці розчиненої речовини:

$$P_0 - P = P_0 \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

де P_0 – тиск пари над чистим розчинником;

P – тиск пари над розчином;

n_1 – кількість моль розчиненої речовини;

n_2 – кількість моль розчинника.

Молярна маса глюкози: $M_{\text{г}} = 180$ г/моль. Кількість моль глюкози:

$$n_1 = \frac{m}{M_{\text{г}}} = \frac{60}{180} = 0,3 \text{ моль.}$$

Молярна маса води: $M_{\text{г}} = 18$ г/моль. Кількість моль води (розчинника):

$$n_2 = \frac{m}{M_{\text{г}}} = \frac{450}{18} = 25 \text{ моль.}$$

Пониження тиску пари над розчином:

$$17,5 - p = 17,5 \cdot \frac{0,3}{0,3 + 25} = 0,21 \text{ мм.рт.ст.};$$

$$p = 17,5 + 0,21 = 17,29 \text{ мм.рт.ст.}$$

Приклад 4. Обчисліть пониження температури замерзання розчину, який містить 9 л води і 4 л етиленгліколю $C_2H_6O_2$. Густина етиленгліколю дорівнює $1,11$ г/см³.

Розв'язок. Згідно 2-го закону Рауля, пониження температури замерзання розчину пропорційно моляльній концентрації розчину C_m :

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot C_m.$$

де K – криоскопічна стала розчинника; вона дорівнює пониженню температури замерзання одномоляльного розчину; для води $K = 1,86$.

Маса 9 л води ($\rho = 1,0$ г/мл) дорівнює 9000 г. Маса 4 л $C_2H_6O_2$:

$$m = V \cdot \rho = 4000 \cdot 1,11 = 4440 \text{ г.}$$

Молярна маса етиленгліколю $M_{\text{г}}(C_2H_6O_2) = 62$ г/моль; кількість речовини етиленгліколю:

$$n = \frac{4440}{62} = 71,6 \text{ моль.}$$

Знаходимо кількість моль етиленгліколю в 1000 г води (моляльну концентрацію розчину):

$$\text{в } 9000 \text{ г води} - 71,26 \text{ моль } C_2H_6O_2$$

$$\text{в } 1000 \text{ г води} - C_m$$

Моляльна концентрація розчину:

$$C_m = \frac{1000 \cdot 76,1}{9000} = 7,96\text{м.}$$

Пониження температури замерзання:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = 1,86 \cdot 7,96 = 14,8 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

Оскільки вода замерзає при $0 \text{ } ^\circ\text{C}$, то розчин замерзне при $t = -14,8 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Приклад 5. Знайдіть коефіцієнти рівняння, яке описує розподіл лауринової кислоти при $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ в системі ізооктанацетонітрил.

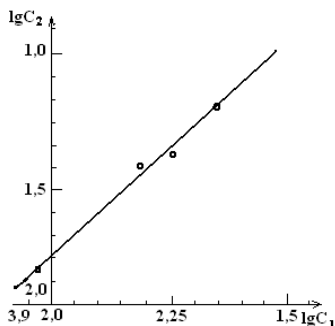


Рис. 45. Графік залежності $\lg C_2$ від $\lg C_1$

Для знаходження сталих n та K будемо графік в координатах $(\lg C_1, \lg C_2)$ (рис.45). Отримана пряма перетинає вісь ординат в точці $\lg K$. Кутовий коефіцієнт прямої дорівнює n . З графіку знаходимо $n = 1,5$; $\lg K = 1,25$ ($K = 17,8$).

Розподіл лауринової кислоти в системі ізооктанацетонітрил описується рівнянням:

$$\frac{C_2}{C_1^{1,5}} = 17,8 \cdot$$

Приклад 6. Коефіцієнт розподілу йоду між гліцерином і діетиловим ефіром дорівнює 0,20. Початкова концентрація йоду в гліцерині складає $0,016 \text{ кмоль/м}^3$. Скільки разів необхідно проводити екстракцію йоду ефіром при рівному співвідношенні об'ємів початкової рідини та екстрагенту, щоб кінцева концентрація йоду в гліцерині була не більша за $0,0002 \text{ кмоль/м}^3$?

Розв'язок. Визначимо рівноважні концентрації йоду в гліцерині C_r^1 та ефірі C_e^1 після одноразової екстракції. Приймаючи об'єм розчину V_1 , об'єм екстрагенту (ефіру) V_2 та початкову концентрацію йоду в гліцерині C_r , запишемо рівняння матеріального балансу:

$$V_1 C_r = V_1 C_r^{(1)} + V_2 C_e^{(1)}.$$

З цього рівняння та рівняння, яке виражає розподіл речовини між фазами:

$$\frac{C_r^{(1)}}{C_e^{(1)}} = K_{розн},$$

слідuje:

$$V_1 C_r = V_1 C_r^{(1)} + V_2 \frac{C_r^{(1)}}{K_{розн}} \quad \text{або} \quad C_r^{(1)} \frac{V_1 \cdot C_r}{V_1 + \frac{V_2}{K_{розн}}}.$$

Таким же чином знайдемо, що після n екстракцій концентрація йоду в гліцерині $C_r^{(n)}$ може бути визначена за формулою:

$$C_r^{(n)} = \left(\frac{V_1}{V_1 + \frac{V_2}{K_{розн}}} \right)^{(n)} C_r$$

За умовами задачі:

$$V_1 = V_2; \quad \frac{C_r}{C_r^{(n)}} = \frac{0,016}{0,0002} = 80.$$

Відповідно:

$$\frac{C_r}{C_r^{(n)}} = \left(1 + \frac{1}{K_{розн}} \right)^n; \quad n \lg \left(1 + \frac{1}{K_{розн}} \right) = \lg \frac{C_r}{C_r^{(n)}};$$

$$n = \frac{\lg \frac{C_r}{C_r^{(n)}}}{\lg \left(1 + \frac{1}{K_{розн}} \right)} = \frac{\lg 80}{\lg \left(1 + \frac{1}{0,2} \right)} = \frac{1,903}{0,778} = 2,42.$$

Так як, кількість змішувань не може бути дробним числом, то для виконання умови $C_r^{(n)} \leq 0,0002$ кмоль/м³ необхідно 3 рази змішувати розчин йоду в гліцерині з рівним об'ємом діетилового ефіру.

Приклад 7. До 1 л водного розчину, який вміщує 0,3 г I₂, додали 100 мл сірководню. Визначте масу йоду, що залишилась у водній фазі після встановлення рівноваги. Скільки разів потрібно повторити екстрагування, щоб вміст йоду у водному розчині знизився до $1 \cdot 10^{-6}$ г в 1 л? Коефіцієнт розподілу йоду між сірководнем і водою $K = 590$.

Розв'язок. Кількість йоду, що залишилось у водній фазі після однократної екстракції, розраховуємо за рівнянням:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n,$$

де m_0 – маса речовини у вихідному розчині;

V_0 – об'єм вихідного розчину;

V – об'єм екстрагенту;

n – кількість вилучень;

K – коефіцієнт розподілу.

$$m_n = 0,3 \frac{1}{1 + 590 \cdot 0,1} = 0,005 \text{ г.}$$

Для розрахунку числа екстракцій (n) використовуємо те ж рівняння:

$$1 \cdot 10^{-6} = 0,3 \left(\frac{1}{1 + 590 \cdot 0,1} \right)^n.$$

Після логарифмування маємо:

$$\lg 1 \cdot 10^{-6} = \lg 0,3 + n \lg \frac{1}{1 + 590 \cdot 0,1},$$

$$n = 3.$$

Задачі для розв'язків

111. 1 мл 25 %-го розчину містить 0,458 г розчиненої речовини. Яка густина цього розчину?
112. В якому об'ємі 1 М розчину і в якому об'ємі 1 Н розчину міститься 114 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?
113. Визначити масову частку CuSO_4 в розчині, отриманому при розчиненні 50 г мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 450 г води.
114. Визначити масову частку речовини в розчині одержаному змішуванням 300 г 25 %-го і 400 г 40 %-го розчинів цієї речовини.
115. Для нейтралізації 30 мл 0,1 Н розчину луку необхідно 12 мл розчину кислоти. Визначити нормальність кислоти.
116. З 400 г 20 %-го розчину при охолодженні виділилось 50 г розчиненої речовини. Чому дорівнює масова частка цієї речовини в розчині, що залишився?
117. З 400 г 50 %-го розчину H_2SO_4 випаровуванням видалили 100 г води. Чому дорівнює масова частка H_2SO_4 в розчині, що лишився?
118. Змішали два розчини, для яких $\omega(\text{KOH})$ дорівнює відповідно 9 % і 12 %. Маса першого розчину 120 г, другого 380 г. Визначте масову частку KOH в отриманому розчині.
119. Знайти масову частку глюкози в розчині, який містить 280 г води і 40 г глюкози.
120. Знайти масу NaNO_3 , необхідну для приготування 300 мл 0,2 М розчину.

121. Знайти масу води необхідну для приготування розчину NaCl, що містить 1,5 моль NaCl на 1000 г H₂O, якщо взяли наважку 10 г NaCl.
122. Знайти молярність 36,2 %-го розчину HCl, густина якого 1,18 г/мл.
123. На нейтралізацію 40 мл розчину лугу витрачено 24 мл 0,5 Н розчину H₂SO₄. Яка нормальність розчину лугу. Який об'єм 0,5 Н розчину HCl потрібно для такої ж реакції.
124. Обчисліть масову відсоткову концентрацію 3 Н розчину H₂SO₄ ($\rho = 1,07$ г/мл).
125. Обчисліть молярність розчину Na₂S, в 900 мл якого міститься 100 г Na₂S.
126. Обчисліть нормальність розчину NaBr, в 200 мл якого міститься 20,5 г NaBr.
127. При 25 °С розчинність NaCl дорівнює 36,0 г в 100 г води. Знайти масову частку NaCl в насиченому розчині.
128. Скільки грамів FeCl₂ потрібно для приготування 100 мл 2 М розчину?
129. Скільки грамів Na₂SO₃ необхідно для приготування 5 л 8%-го розчину ($\rho = 1,075$ г/мл)?
130. Скільки грамів Na₂CO₃ міститься в 500 мл 0,25Н розчину?
131. Скільки грамів NaOH необхідно для приготування 3 л 30 %-го розчину густиною 1,33 г/мл?
132. Скільки мілілітрів 0,5 М розчину H₂SO₄ можна приготування із 15 мл 2,5 М розчину.
133. Скільки мілілітрів 96 %-го розчину H₂SO₄ ($\rho = 1,84$ г/мл) потрібно взяти для приготування 1 л 0,25 Н розчину?
134. Чому дорівнює маса безводного ферум(II) сульфату, який міститься в розчині об'ємом 800 мл ($\rho = 1,10$ г/мл), з масовою часткою розчиненої речовини 10 %.
135. Яка маса K₃[Fe(CN)₆] потрібно для приготування 3 л 0,1 Н розчину?
136. Яка маса розчиненої речовини міститься в розчині масою 1,8 кг, з масовою часткою 20 %, і чому дорівнює масова частка розчиненої речовини, якщо вона масою 75 г міститься в розчині масою 250 г?
137. Обчисліть масову частку для розчину, який приготовлений з K₂SO₄ масою 10 г і води об'ємом 80 мл?
138. Який об'єм 2 М розчину Na₂CO₃ потрібно взяти для приготування 1 л 0,25 Н розчину?
139. В якому об'ємі 0,5 М розчину MnSO₄ міститься 25 г цієї солі?
140. В якому об'ємі 2 Н розчину NaOH міститься 40 г цієї речовини?

141. Який об'єм води необхідний для приготування розчину NaOH з масовою часткою 5 %, якщо маса NaOH в розчині 20 г.
142. Який об'єм води потрібно для розчинення калій нітрату масою 8 г, якщо масова частка солі в приготованому розчині повинна становити 1 %?
143. Які об'єми води і розчину, в якому масова частка BaCl₂ складає 10 % ($\rho = 1,090$ г/мл), потрібні для приготування розчину об'ємом 1 л з масовою часткою BaCl₂, що дорівнює 2 % ($\rho = 1,012$ г/мл)?
144. Яку масу йоду і який об'єм етилового спирту ($\rho = 0,8$ г/мл) потрібно взяти для приготування розчину, в якому масова відсоткова концентрація йоду дорівнює 5 %?
145. Яку масу має розчин об'ємом 1 л, якщо $\rho = 1,22$ г/мл, а масова частка дорівнює 20 %. Яка маса розчиненої речовини міститься в розчині?
146. Коефіцієнт розподілу SO₂ між хлороформом і водою $K = \frac{C_2}{C_1} = 1,049$. Який об'єм води необхідно додати до 1 л розчину SO₂ у хлороформі, щоб добути 25 % SO₂?
147. Яку кількість молочної кислоти можна добути з 0,1 л 0,8 М розчину кислоти у хлороформі з двома порціями води по 0,05 л? Коефіцієнт розподілу молочної кислоти між хлороформом та водою $K = 0,0203$.
148. Скільки води необхідно додати до 0,25 л розчину лимонної кислоти, щоб коефіцієнт розподілу лимонної кислоти між діетиловим етером і водою при 25 °С дорівнює $7 \cdot 10^{-3}$? Молярна маса лимонної кислоти в обох розчинах однакова.
149. Визначте рівноважні концентрації (моль/л) етанолу у кожній з двох фаз при розподілі 0,1 моль його між 0,5 л CCl₄ і 0,3 л H₂O, якщо коефіцієнт розподілу етанолу у цій системі дорівнює 0,0244.
150. Чому дорівнює осмотичний тиск розчинів неелектроліту при 0 °С молярних концентрацій: 1) 0,1 моль/л; 2) 0,8 моль/л; 3) 0,025 моль/л?
151. Чому дорівнює осмотичний тиск розчину неелектроліту при 27 °С якщо для нього об'єм і кількість речовини відповідно складають: 1) 0,5 л і 0,16 моль; 2) 125 мл і 0,05 моль?
152. Чому дорівнює при 27 °С осмотичний тиск розчину, взятого об'ємом 1 л, який містить етиловий спирт масою 23 г, і глюкозу C₆H₁₂O₆ масою 36 г?
153. Чому дорівнює при 17 °С осмотичний тиск розчину глюкози, в якому її масова частка складає 10 % ($\rho = 1,0377$ г/мл)?

154. Яким буде при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ осмотичний тиск розчину, що містить сахарозу $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ масою $25,2\text{ г}$ в 200 мл розчину?
155. При $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ густина розчину, в якому масова частка сахарози складає 17% , дорівнює $1,067\text{ г/мл}$. Який осмотичний тиск має цей розчин при тій же температурі?
156. Осмотичний тиск розчину сечовини $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ дорівнює $6,8 \cdot 10^6\text{ Па}$. Знайдіть її масу в цьому розчині об'ємом 1 л .
157. Яка маса сахарози знаходиться в розчині об'ємом 200 мл , якщо осмотичний тиск цього розчину при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ дорівнює $6,61 \cdot 10^5\text{ Па}$?
158. Чому дорівнює масова частка сахарози в розчині з осмотичним тиском $0,637 \cdot 10^5\text{ Па}$ при $6,8\text{ }^{\circ}\text{C}$?
159. Маса аніліну $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в розчині об'ємом 1 л складає $9,3\text{ г}$. Якщо цей розчин при $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ізотонічний з розчином метилового спирту, то чому дорівнює маса метилового спирту в розчині об'ємом 1 л ?
160. Яка молярна концентрація розчину, об'єм якого дорівнює 3 л , а осмотичний тиск при $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ складає $0,12\text{ МПа}$?
161. Скільки води потрібно додати до 5 л розчину цукру, щоб знизити його осмотичний тиск з $10,13 \cdot 10^5$ до $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$?
162. Розчиненням аніліну $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ масою $46,5\text{ г}$ в воді був отриманий розчин об'ємом 5 л . Який осмотичний тиск має цей розчин при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ і до якої температури його потрібно нагріти, щоб осмотичний тиск підвищився на $0,615 \cdot 10^5\text{ Па}$.
163. Чому дорівнює осмотичний тиск $0,5\text{ М}$ розчину глюкози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$?
164. До 100 мл $0,5\text{ М}$ водного розчину сахарози $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ додали 300 мл води. Чому дорівнює осмотичний тиск отриманого розчину при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$?
165. При $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ осмотичний тиск деякого водного розчину дорівнює $1,24\text{ МПа}$. Обчислити осмотичний тиск розчину при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.
166. При $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ осмотичний тиск розчину, що містить $2,8\text{ г}$ високомолекулярної сполуки в 200 мл розчину, дорівнює $0,70\text{ кПа}$. Знайти молекулярну масу розчиненої речовини.
167. При $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ змішують 1 л розчину неелектроліту осмотичний тиск якого $243,4\text{ кПа}$ з 3 л розчину неелектроліту, осмотичний тиск якого $486,8\text{ кПа}$. Знайти осмотичний тиск змішаного розчину.
168. Скільки моль неелектроліту повинен містити 1 л розчину, щоб його осмотичний тиск при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ дорівнював $2,47\text{ кПа}$?
169. Неелектроліт масою $11,5\text{ г}$ містяться в розчині об'ємом 250 мл . Осмотичний тиск цього розчину при $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ дорівнює $12,04 \cdot 10^5\text{ Па}$. Обчисліть молекулярну масу даного неелектроліту.

170. Чому дорівнює тиск пари над розчином, що містить: 1) сахарозу кількістю речовини 0,1 моль у воді масою 450 г; 2) 2,4 г сечовини у воді масою 90 г; 3) глюкозу масою 27 г в 360 мл води? Тиск пари над чистою водою при тій же температурі дорівнює 157,3 гПа.
171. Яким буде тиск пари над розчином при 65 °С, якщо він містить сахарозу масою 13,68 г і воду масою 90 г, а тиск водяної пари при цій же температурі дорівнює 250 гПа?
172. Визначити співвідношення кількості моль розчиненої речовини і розчинника в водному розчині неелектроліту, тиск насиченої пари якого при 100 °С дорівнює 957 гПа. Тиск пари над чистою водою при цій температурі дорівнює $1,013 \cdot 10^5$ Па.
173. Який тиск пари при 100 °С розчину сечовини $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, в якому її масова частка складає 10 %. Тиск пари води при 100°C дорівнює $1,013 \cdot 10^5$ Па.
174. Тиск водяної пари при 70 °С дорівнює 31,173 гПа. Знайдіть пониження тиску пари для розчину глюкози, в якому її масова частка дорівнює 11,86 %.
175. При 25 °С тиск пари води дорівнює 31,68 гПа. Знайдіть масу глюкози, яку потрібно розчинити у воді масою 540 г, щоб знизити тиск пари на 8 гПа?
176. Тиск пари розчину, що містить розчинену речовину кількістю 0,05 моль і воду масою 90 г, дорівнює 52,67 гПа при температурі 34 °С. Чому дорівнює тиск пари чистої води при цій же температурі?
177. При якій температурі повинні замерзати розчини, приготовані розчиненням в воді об'ємом 200 мл: 1) сахарози масою 20,52 г; 2) глюкози масою 14,4 г; 3) сечовини масою 3 г?
178. При якій температурі повинен кипіти і замерзати водний розчин, в якому масова частка сахарози дорівнює: а) 1 %; б) 50 %?
179. При розчиненні речовини масою 1 г у воді масою 50 г утворюється розчин, що не проводить струм, який замерзає при температурі - 0,81 °С. Знайдіть молекулярну масу розчиненої речовини.
180. При розчиненні хлороформу масою 15 г в діетиловому етері масою 400 г температура кипіння останнього підвищилась на 0,635 °С. Обчисліть значення відносної молекулярної маси для хлороформу ($K_{E(\text{етеру})} = 2,02$).
181. Розчин, що містить ацетон ($t_{\text{кип.}} = 56,3$ °С) масою 100 г і гліцерин масою 2,3 г кипить при температурі 56,73 °С. Знайдіть ебуліоскопічну сталу ацетону.

182. Знайти тиск пари над розчином при 65 °С, що містить 13,68 г сахарози $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 90 г води, якщо тиск насиченої пари над водою при тій же температурі дорівнює 25,0 кПа (187,5 мм.рт.ст.).
183. При температурі 315 К тиск насиченої пари над водою дорівнює 8,2 кПа (61,5 мм рт.ст.). На скільки понизиться тиск пари при вказаній температурі, якщо в 540 г води розчинити 36 г глюкози $C_6H_{12}O_6$?
184. Температура кипіння водного розчину сахарози $C_{12}H_{22}O_{11}$ дорівнює 101,4 °С. Обчислити молярну концентрацію і масову частку сахарози в розчині. При якій температурі замерзне цей розчин?

Розділ 6. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

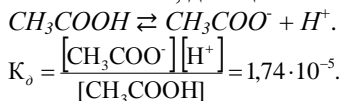
Приклади розв'язання

Приклад 1. Що таке константа дисоціації? Напишіть вираз константи дисоціації CH_3COOH і обчисліть ступінь дисоціації 0,2 М розчину CH_3COOH , якщо $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язок. Оскільки електролітична дисоціація – оборотний процес, то вона підлягає закону діючих мас.

Константа дисоціації K_a – це відношення добутку молярних концентрацій іонів в степенях, що рівні коефіцієнтам у рівнянні дисоціації, до вихідної молярної концентрації електроліту.

Оцтова кислота – слабка кислота, дисоціює оборотно:



Константа дисоціації K_a , ступінь дисоціації α і молярна концентрація C_M зв'язані співвідношенням, яке називається законом розведення Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_M}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{0,2}} = 9,34 \cdot 10^{-3} \text{ або } 0,93 \%$$

Приклад 2. Обчислити ступінь дисоціації оцтової кислоти у розчині з молярною концентрацією речовини CH_3COOH 0,1 моль/дм³.

Розв'язок. Для розв'язування задачі необхідно взяти з таблиці 13, додатку Б значення константи дисоціації оцтової кислоти:

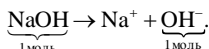
$$K_o(CH_3COOH) = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_o}{C_M}};$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-5}}{0,1}} \cong 1,33 \%$$

Приклад 3. Обчисліть молярну концентрацію іонів гідрогену і рН 0,01 М розчину $NaOH$.

Розв'язок. Гідроксид натрію – сильна основа, в розведеному розчині якої $\alpha = 1$:



При повній дисоціації з 1 моль $NaOH$ утворюються 1 моль іонів OH^- , а з 0,01 моль $NaOH$ – 0,01 моль OH^- .

Молярна концентрація $[OH^-] = 10^{-2}$ моль/л, концентрація іонів гідрогену обчислюють виходячи з іонного добутку води:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14},$$

звідси:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л},$$

$$pH = -\lg(10^{-12}) = 12.$$

Приклад 4. Обчисліть рН 0,001 М розчину NH_4OH , константа дисоціації якого $K_o = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язок. Розчин гідроксиду амонію – слабкий електроліт, який дисоціює в незначній мірі, оборотно:



Ступінь дисоціації слабого електроліту обчислюється згідно закону розведення Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_o}{C_M}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}}} = 0,134$$

З рівняння дисоціації слідує, що з 1 моль слабого електроліту NH_4OH утворюється α моль іонів NH_4^+ і α моль іонів OH^- ; тоді з C_M моль NH_4OH утвориться $C_M \cdot \alpha$ іонів NH_4^+ і $C_M \cdot \alpha$ іонів OH^- .

Молярна концентрація іонів OH^- складає:

$$[OH^-] = C_M \cdot \alpha = 0,001 \cdot 0,134 = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

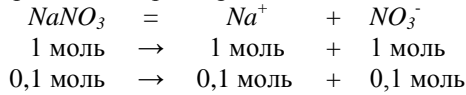
Молярна концентрація іонів H^+ складає:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1,34 \cdot 10^{-4}} = 7,46 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

$$pH = -\lg(7,46 \cdot 10^{-11}) = 10,13.$$

Приклад 5. Обчислити активність натрій і нітрат іонів у розчині натрій нітрату з молярною концентрацією речовини 0,1 моль/л.

Розв'язок. Молярна концентрація речовини кожного йона у розчині:



(Об'єм розчину сталий. Натрій нітрат у водному розчині сильний електроліт).

Отже, $[Na^+] = [NO_3^-] = C_M(Na^+) = C_M(NO_3^-) = C_M(NaNO_3) = 0,1$ моль/л

Знаходимо йонну силу розчину натрій нітрату:

$$\mu = \frac{1}{2} [C_1 (Na^+) z_{Na^+}^2 + C_1 (NO_3^-) z_{NO_3^-}^2] = \frac{1}{2} [0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2] = 0,1.$$

Значення коефіцієнта активності беремо з таблиці 10, додатку Б:

$$f(Na^+) = f(NO_3^-) = 0,81$$

(Коефіцієнти активності йонів рівні, оскільки йони мають однаковий за величиною заряд).

Активність натрій і нітрат іонів у розчині:

$$a(x) = [x] \cdot f_x,$$

де $[x]$ – молярна концентрація йона.

$$a(Na^+) = a(NO_3^-) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,81 = 0,081 \text{ моль/л}$$

Приклад 6. Обчисліть іонну силу і активність іонів в розчині, який містить 0,01 моль/л $MgSO_4$ і 0,01 моль/л $MgCl_2$.

Розв'язок. Іонна сила розчину дорівнює:

$$\mu = 0,5(C_{Mg^{2+}} \cdot 2^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^2) = 0,5(0,02 \cdot 4 + 0,01 \cdot 4 + 0,02) = 0,07$$

Коефіцієнт активності іона Mg^{2+} (і рівний йому коефіцієнт активності іона SO_4^{2-}) знайдемо за формулою:

$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{\mu} = -0,5 \cdot 4 \sqrt{0,07} = -0,53 = 1,47; \quad f = 0,30$$

Аналогічно знаходимо коефіцієнт активності іона Cl^- :

$$\lg f = -0,5 \cdot 1 \sqrt{0,07} = -0,13 = 1,87; \quad f = 0,74$$

Користуючись співвідношенням $a = f \cdot C_M$ знаходимо активність кожного іона:

$$a_{Mg^{2+}} = 0,02 \cdot 0,30 = 0,006 \text{ моль/л};$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0,01 \cdot 0,30 = 0,003 \text{ моль/л};$$

$$a_{Cl^-} = 0,02 \cdot 0,74 = 0,0148 \text{ моль/л}.$$

Приклад 7. Розчинність магній гідроксиду ($Mg(OH)_2$) при 18 °C дорівнює $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Знайти добуток розчинності $Mg(OH)_2$ при цій температурі.

Розв'язок. При розчиненні кожного моля $Mg(OH)_2$ в розчин переходить 1 моль іонів Mg^{2+} і вдвічі більше іонів OH^- . Відповідно в насиченому розчині $Mg(OH)_2$:

$$[Mg^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \quad [OH^-] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Звідси:

$$\Delta_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot (3,4 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}.$$

Приклад 8. Добуток розчинності п्लумбум (II) йодиду при 20 °С дорівнює $8 \cdot 10^{-9}$. Обчисліть розчинність солі (в моль/л і в г/л) при вказаній температурі.

Розв'язок. Позначимо через s (моль/л) розчинність, яку необхідно обчислити. Тоді в насиченому розчині PbI_2 міститься s моль/л іонів Pb^{2+} і $2s$ моль/л іонів I^- . Звідси:

$$D_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 \quad \text{і} \quad s = \sqrt[3]{\frac{D_{PbI_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Оскільки $M(PbI_2) = 461$ г/моль, то розчинність PbI_2 , виражена в г/л, становитиме $1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 461 = 0,6$ г/л.

Приклад 9. У скільки разів розчинність кальцій оксалату (CaC_2O_4) в 0,1 М розчині амоній оксалату ($(NH_4)_2C_2O_4$) менша ніж у воді? Дисоціацію амоній оксалату на іони вважати повною.

Розв'язок. Обчислимо спочатку розчинність кальцію оксалату у воді. Позначивши концентрацію солі в насиченому розчині через s (моль/л), можемо записати:

$$D_{CaC_2O_4} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = s^2.$$

Звідси, використовуючи значення $\Delta_{Na_2C_2O_4}$ із таблиці 14, додатку Б.

$$s = \sqrt{D_{CaC_2O_4}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-9}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Тепер знайдемо розчинність тієї ж солі в 0,1 М розчині $(NH_4)_2C_2O_4$; позначимо її через s' . Концентрація іонів (Ca^{2+}) в насиченому розчині тоже буде дорівнювати s' , а концентрація іонів $(C_2O_4^{2-})$ становитиме $(0,1 + s')$. Оскільки $s' \ll 0,1$, величиною s' порівняно з 0,1 можна знехтувати і рахувати, що $[C_2O_4^{2-}] = 0,1$ моль/л.

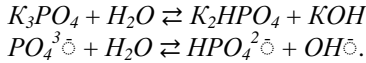
Можна записати:

$$D_{CaC_2O_4} = 2 \cdot 10^{-9} = s' \cdot 0,1 \quad \text{і} \quad s' = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}.$$

Таким чином, в присутності амоній оксалату розчинність CaC_2O_4 зменшилась у $4,5 \cdot 10^{-5} / (2 \cdot 10^{-8})$ разів, тобто приблизно в 2200 разів.

Приклад 10. Визначіть рН 0,1 М розчину калій ортофосфату.

Розв'язок. Будемо вважати, що гідроліз протікає практично лише за першим ступенем:



Константа гідролізу за цим ступенем визначається константою дисоціації утвореної слабкої кислоти HPO_4^{2-} тобто третьою константою дисоціації ортофосфатної кислоти ($1,3 \cdot 10^{-12}$):

$$K_{г1} = \frac{K_{H_2O}}{K_3} = \frac{10^{-14}}{(1,3 \cdot 10^{-12})} = 7,7 \cdot 10^{-3}$$

Знаходимо ступінь гідролізу:

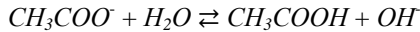
$$h = \sqrt{K_{г1}/C_M} = \sqrt{7,7 \cdot 10^{-3}/0,1} = 2,8 \cdot 10^{-2}$$

Концентрація утворених гідроксид-іонів дорівнює $h \cdot C_M$, тобто $[OH^-] = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 2,8 \cdot 10^{-3}$, звідки $pOH = -\lg(2,8 \cdot 10^{-3}) = 2,55$.

Кінцевий результат: $pH = 14 - pOH = 11,45$.

Приклад II. Обчисліть ступінь гідролізу ацетату калію в 0,1 М розчині та pH розчину.

Розв'язок. Рівняння реакції гідролізу:



Для обчислення ступеня гідролізу знайдемо перш за все константу гідролізу. Для цього скористаємося значенням константи дисоціації оцтової кислоти ($1,8 \cdot 10^{-5}$):

$$K_{г1} = \frac{K_{H_2O}}{K_{кисл}} = \frac{10^{-14}}{(1,8 \cdot 10^{-5})} = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

Тепер знайдемо ступінь гідролізу:

$$h = \sqrt{K_{г1}/C_M} = \sqrt{5,56 \cdot 10^{-10}/0,1} = 7,5 \cdot 10^{-5}$$

Для обчислення pH потрібно прийняти до уваги, що в результаті гідролізу кожного аніона CH_3COO^- утворюється один гідроксид-іон. Якщо початкова концентрація гідролізуючих аніонів C_M моль/л, а гідролізу підлягала частина h цих аніонів, то при цьому утворилось hC_M моль/л іонів OH^- . Таким чином

$$[OH^-] = h \cdot C_M = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg (7,5 \cdot 10^{-6}) = -(6,88) = -(-5,12) = 5,12$$

Звідси: $pH = 14 - pOH = 14 - 5,12 = 8,88$.

Задачі для розв'язків

185. Константа дисоціації масляної кислоти C_3H_7COOH дорівнює $1,5 \cdot 10^{-5}$. Обчислити ступінь її дисоціації в 0,005 М розчині.
186. Знайти ступінь дисоціації гіпохлоритної кислоти $HCIO$ в 0,2 М розчині.

187. Ступінь дисоціації мурашиної кислоти HCOOH в 0,2 Н розчині дорівнює 0,03. Визначити константу дисоціації кислоти.
188. Ступінь дисоціації карбонатної кислоти H_2CO_3 за першим ступенем в 0,1 Н розчині дорівнює $2,11 \cdot 10^{-3}$. Обчислити константу дисоціації K_a .
189. При якій концентрації розчину ступінь дисоціації нітритної кислоти HNO_2 буде дорівнювати 0,2?
190. В 0,1 Н розчині ступінь дисоціації оцтової кислоти дорівнює $1,32 \cdot 10^{-2}$. При якій концентрації нітритної кислоти HNO_2 її ступінь дисоціації буде така сама?
191. Скільки води потрібно додати до 300 мл 0,2 М розчину оцтової кислоти, щоб ступінь дисоціації кислоти подвоївся?
192. Чому дорівнює концентрація іонів $[\text{H}^+]$ у водному розчині мурашиної кислоти HCOOH , якщо $\alpha = 0,03$?
193. Обчислити $[\text{H}^+]$ в 0,02 М розчині сульфитної кислоти. Дисоціацією кислоти за другим ступенем знехтувати.
194. Обчислити $[\text{H}^+]$, $[\text{HSe}^-]$ і $[\text{Se}^{2-}]$ в 0,05 М розчині H_2Se .
195. В 1 л 0,01 М розчину оцтової кислоти міститься $6,26 \cdot 10^{21}$ її молекул та іонів. Визначити ступінь дисоціації.
196. Чому дорівнює ізотонічний коефіцієнт для розчинів бінарних електролітів при наступних значеннях ступені дисоціації: 1) 1 %; 2) 0,5 %; 3) 75 %?
197. Чому дорівнює ізотонічний коефіцієнт розчинів, якщо експериментально знайдено ступінь дисоціації: 1) MgCl_2 в 1 М водному розчині складає 75 %; 2) ZnSO_4 в 0,1 Н розчині дорівнює 40 %?
198. В розчині об'ємом 250 мл міститься натрій сульфат масою 3,55 г. Знайдіть молярну концентрацію іонів Na^+ і SO_4^{2-} в цьому розчині ($\alpha = 1$).
199. Вважаючи, що $\alpha = 1$, знайдіть концентрації катіонів та аніонів солей KCl , K_2SO_4 і Na_3PO_4 в розчинах: 1) з молярною концентрацією речовини 0,01 моль/л; 2) з нормальною концентрацією речовини 0,01 моль/л.
200. Концентрація іонів Na^+ в розчині NaNO_3 становить 0,322 г/л при експериментально знайденому ступені дисоціації, що дорівнює 70 %. Знайдіть молярну і масову (г/л) концентрацію NaNO_3 .
201. Знайдіть концентрацію іонів H^+ в розчинах HNO_2 і HCN , якщо їх молярна концентрація однакова і дорівнює 0,01 і 0,25 моль/л.
202. Знайдіть α і $[\text{H}^+]$ в розчинах кислот, концентрація яких (моль/л) вказана цифрою, що стоїть поряд з формулою кислоти: 1) $\text{HClO} - 0,001 \text{ М}$; 2) $\text{CH}_3\text{COOH} - 0,1 \text{ М}$; 3) $\text{HCN} - 0,05 \text{ М}$; 4) $\text{HNO}_2 - 0,02 \text{ М}$.

203. Обчислити $[H^+]$ і α за 1-м ступенем для H_2CO_3 і H_2S , якщо молярна концентрація їх розчинів дорівнює 0,1 моль/л.
204. В розчині $HClO$ з концентрацією 0,1 моль/л ступінь дисоціації дорівнює 0,08 %. При якій концентрації розчину α збільшиться: 1) в 2 рази; 2) в 10 разів?
205. Ступінь дисоціації $H_2C_2O_4$ за 1-м ступенем в розчині з нормальною концентрацією еквівалента 1 моль/л дорівнює 23,3%. При якій концентрації вона стане дорівнювати 9 %?
206. Знайдіть молярну концентрацію розчину кислоти, якщо ступінь її дисоціації: 1) $\alpha(HNO_2) = 10\%$; 2) $\alpha(HF) = 0,1\%$.
207. Обчислити молярну концентрацію розчину оцтової кислоти, якщо її ступінь дисоціації дорівнює 0,042.
208. Чому рівна масова частка CH_3COOH в розчині ($\rho = 1$ г/мл), для якого $[H^+] = 3,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $\alpha = 3,0\%$?
209. Знайдіть константи дисоціації вказаних нижче кислот за значенням ступеня їх дисоціації в розчині заданої концентрації: 1) $HCOOH$: $C_M = 0,2$ моль/л, $\alpha = 32\%$; 2) $HClO$: $C_M = 0,1$ моль/л, $\alpha = 0,07\%$; 3) H_2CO_3 (за 1- ступенем): $C_M = 0,15$ моль/л, $\alpha = 0,173\%$.
210. Обчислити наближене значення активності іонів K^+ і SO_4^{2-} в 0,01 M розчині K_2SO_4 .
211. Обчислити наближене значення активності іонів Ba^{2+} і Cl^- в 0,002 N розчині $BaCl_2$.
212. Обчислити іонну силу і активність іонів в 0,1%-му розчині $BaCl_2$, густина розчину дорівнює одиниці (г/мл).
213. Розчин містить нітрат і хлорид кальцію, концентрація яких відповідно дорівнює 0,01 моль/л і 0,05 моль/л. Знайдіть іонну силу розчину.
214. Чому дорівнює іонна сила розчину і активність іонів в розчині $CuSO_4$ з концентрацією 0,02 моль/л, в якому $f(Cu^{2+}) = 0,675$, а $f(SO_4^{2-}) = 0,660$?
215. Розчини мають сольовий склад: 1) $NaCl$, KNO_3 , $AgNO_3$; 2) $CuSO_4$, $MgSO_4$; 3) K_2SO_4 , $CaCl_2$; 4) Na_3PO_4 , $Al_2(SO_4)_3$. Молярна концентрація для всіх солей однакова і дорівнює 0,02 моль/л. Знайдіть іонну силу цих розчинів і поясніть порядок її зміни в послідовному ряді цих розчинів.
216. Знайти молярну концентрацію іонів H^+ в водних розчинах, в яких концентрація гідроксид-іонів (в моль/л) дорівнює: 1) 10^{-4} ; 2) $3,2 \cdot 10^{-6}$; 3) $7,4 \cdot 10^{-11}$.
217. Знайти молярну концентрацію іонів OH^- в водних розчинах, в яких концентрація іонів H^+ (в моль/л) дорівнює: 1) 10^{-3} ; 2) $6,5 \cdot 10^{-8}$; 3) $1,4 \cdot 10^{-6}$.

218. Обчислити рН розчинів, в яких концентрація іонів H^+ (в моль/л) дорівнює 1) $2 \cdot 10^{-7}$; 2) $8,1 \cdot 10^{-3}$; 3) $2,7 \cdot 10^{-10}$.
219. Обчислити рН розчинів, в яких концентрація іонів OH^- (в моль/л) дорівнює 1) $4,6 \cdot 10^{-4}$; 2) $5 \cdot 10^{-6}$; 3) $9,3 \cdot 10^{-9}$.
220. Обчислити рН 0,01 Н розчину оцтової кислоти, в якому ступінь дисоціації кислоти дорівнює 0,042.
221. Визначити рН розчину, в 1 л якого міститься 0,1 г NaOH. Дисоціацію луку вважати повною.
222. Визначити $[H^+]$ і $[OH^-]$ в розчині, рН якого дорівнює 6,2.
223. Обчислити рН наступних слабких електролітів: 1) 0,02 М NH_4OH ; 2) 0,1 М HCN ; 3) 0,05 Н $HCOOH$; 4) 0,01 М CH_3COOH .
224. Чому дорівнює концентрація розчину оцтової кислоти, рН якого становить 5,2?
225. Ступінь дисоціації слабкої одноосновної кислоти в 0,2 Н розчині дорівнює 0,03. Обчислити значення $[H^+]$, $[OH^-]$ і рОН для цього розчину.
226. Як зміниться рН розчину, якщо його вдвоє розбавити водою: 1) 0,1 М розчин HCl ; 2) 0,2 М розчин CH_3COOH ; 3) розчин, що містить 0,1 моль/л CH_3COOH і 0,1 моль/л CH_3COONa ?
227. Якій концентрації іонів H^+ дорівнює значення рН: 1) 0; 2) 3; 3) 7; 4) 10; 5) 12? Як в цих розчинах забарвлюються індикатори лакмусу і метилоранжу?
228. Чому дорівнює значення рН для розчинів, в яких $[H^+]$ дорівнює (моль/л): 1) 0,1; 2) 0,001; 3) 10^{-7} ; 4) 10^{-10} ; $[OH^-]$ дорівнює (моль/л): 5) 0,01; 6) 10^{-11} ?
229. Чому дорівнює молярна концентрація розчинів HNO_3 і NaOH, якщо для першого розчину рН = 2, а для другого рН = 13?
230. Яке значення має рН розчинів, в яких: $C_M(HCN) = 0,1$ моль/л; $C_M(CH_3COOH) = 5,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л?
231. Знайдіть концентрацію іонів H^+ і рН розчину, в якому масова частка HCl дорівнює 0,01 %.
232. Яке значення рН мають розчини HCN , в яких ступінь дисоціації кислоти дорівнює: 1) 0,026 %; 2) 0,0084 %?
233. Розчинність $CaCO_3$ при 25 °С дорівнює $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Обчислити добуток розчинності цієї солі.
234. Обчислити добуток розчинності $PbBr_2$ при 25 °С, якщо розчинність солі при цій же температурі дорівнює $1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
235. Для розчинення 1,16 г PbI_2 необхідно 2 л води. Знайти добуток розчинності солі.
236. Обчислити об'єм води, що необхідний для розчинення при 25 °С 1 г $BaSO_4$.

237. Чи утворюється осад аргентум сульфату, якщо до 0,02 М розчину аргентум нітрату додати рівний об'єм 0,1 Н розчину сульфатної кислоти?
238. До 50 мл 0,001 Н розчину HCl додали 450 мл 0,0001 Н розчину AgNO₃. Чи випаде осад аргентум хлориду?
239. В насиченому розчині PbI₂ концентрація іонів I⁻ дорівнює $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Знайдіть концентрацію іонів Pb²⁺ в цьому розчині.
240. В насиченому розчині PbCl₂ об'ємом 250 мл містяться іони Pb²⁺ кількістю речовини $4 \cdot 10^{-3}$ моль. Чому дорівнює концентрація іонів Cl⁻ в цьому розчині і розчинність PbCl₂?
241. Чому дорівнює концентрація кожного іону в насиченому розчині Ag₂CO₃, якщо добуток розчинності дорівнює $6,15 \cdot 10^{-12}$?
242. В насиченому розчині Mg₃(PO₄)₂ об'ємом 10 л міститься сіль масою 3 г. Обчислити її розчинність і молярні концентрації кожного іону в цьому розчині.
243. При кімнатній температурі розчинність PbI₂ і Ca₃(PO₄)₂ відповідно дорівнює $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л і $1,7 \cdot 10^{-3}$ г/л. Чому дорівнює добуток розчинності цих солей при цій же температурі?
244. В насиченому розчині CaSO₄ об'ємом 1 мл міститься сіль масою 0,408 мг. Знайдіть добуток розчинності CaSO₄.
245. При якій концентрації хромат-іону (CrO₄²⁻) починає випадати осад PbCrO₄ із розчину Pb(NO₃)₂ концентрацією 0,1 моль/л?
246. Обчислити масу осаду AgCl, який виділиться при змішуванні 100 мл NaCl концентрацією 0,5 моль/л і 50 мл AgNO₃ концентрацією 0,1 моль/л.
247. Чи випаде в осад барій сульфат при додаванні розчину сульфатної кислоти об'ємом 100 мл з концентрацією 0,2 моль/л до розчину барій хлориду такого ж об'єму, з нормальною концентрацією розчину 0,02 моль/л? Додана кількість сульфатної кислоти є еквівалентною чи надлишковою?
248. Чи випаде в осад плюмбум(II) сульфат (PbSO₄), якщо до 1 л розчину сульфатної кислоти з концентрацією 0,001 моль/л додати сполуку Pb(NO₃)₂, з концентрацією 0,0002 моль/л?
249. Чи утворюється осад, при змішуванні рівних об'ємів насиченого розчину CaSO₄ з розчином (NH₄)₂C₂O₄ з концентрацією 0,0248 г/л?
250. Обчислити і порівняти розчинність CaCO₃ (г/л) в чистій воді і в розчині соди з концентрацією 0,1 моль/л.
251. Які із перерахованих нижче солей піддаються гідролізу: NaCN, KNO₃, KOCl, NaNO₂, CH₃COONH₄, CaCl₂, NaClO₄, HCOOK, KBr? Для кожної із солей, що гідролізує, написати рівняння реакцій

- гідролізу в іонно-молекулярній формі та вказати рН її водного розчину.
252. Вказати, які з перерахованих нижче солей піддаються гідролізу: $ZnBr_2$, K_2S , $Fe_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$, $Cr(NO_3)_3$, K_2CO_3 , Na_3PO_4 , $CuCl_2$. Для кожної із солей, що гідролізує, написати в молекулярній та в іонно-молекулярній формі рівняння реакцій гідролізу за кожним ступенем, вказати рН водного розчину солі.
 253. Обчислити константу гідролізу калій флуориду, обчислити ступінь гідролізу цієї солі в 0,01 М розчині і рН розчину.
 254. Визначити рН 0,02 Н розчину соди Na_2CO_3 , враховуючи тільки перший ступінь гідролізу.
 255. Серед наведених солей вказати ті, що не гідролізують, а для тих, що гідролізують, вказати тип гідролізу: K_2SO_4 , Na_2Se , BaS , $RbNO_3$, $LiCl$, NH_4NO_3 , $ZnCl_2$, K_2SO_3 , Na_3PO_4 , $KClO_3$, $HCOOK$, NH_4ClO_4 , $NaClO_4$, $KBrO$, $Ca(ClO)_2$, $CuSO_4$, $KAl(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, $CaCl(ClO)$, $CrCl_2NO_3$, $Sr(CH_3COO)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $(NH_4)_2SO_4$, $Fe(CH_3COO)_3$, $AlSO_4NO_3$? Написати рівняння гідролізу в іонно-молекулярній формі для однієї із солей.
 256. Порівняти для якої солі рН розчину буде мати більше значення: 1) $NaNO_3$ чи $NaNO_2$, 2) CH_3COOK чи CH_3COONH_4 , 3) $KClO$ чи $KClO_3$? Відповідь обґрунтуйте розрахунками.
 257. Чи можливо за допомогою індикатора відрізнити один від одного розчини солей: 1) $NaClO_4$ та $NaClO$; 2) $KClO_3$ та $NaAsO_3$; 3) $BeCl_2$ та $BaCl_2$; 4) KI та NH_4I ; 5) Na_2CO_3 та $Zn(NO_3)_2$? Відповідь обґрунтуйте.
 258. Для яких солей гідроліз проходить ступенями? Чим визначається їх число і як змінюється інтенсивність гідролізу від першого ступеня до останнього?
 259. Напишіть рівняння гідролізу в молекулярній та іонно-молекулярній формі по кожному ступеню для солей: 1) $CuSO_4$, 2) $FeCl_3$, 3) Na_3PO_4 .
 260. Які із солей мають однакове значення константи гідролізу і чому: 1) NH_4Cl , 2) NH_4CN , 3) CH_3COONa , 4) CH_3COONH_4 ? Відповідь обґрунтуйте розрахунками.
 261. Знайдіть значення ступеню гідролізу натрій нітрату ($NaNO_3$) і калій форміату ($HCOOK$) в розчинах з молярною концентрацією 1) 0,1 М; 2) 0,001 М; 3) 10 М.
 262. Чому дорівнює ступінь гідролізу і концентрація гідролізованої солі в розчинах NH_4Cl і KCN , якщо для них $C_M = 0,1$ М?
 263. Знайдіть ступінь гідролізу солей і значення рН для їх розчинів з концентрацією 0,1 моль/л: 1) NH_4Br ; 2) $KClO$; 3) $HCOONa$.

Розділ 7. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

Приклади розв'язання

Приклад 1. За даними стандартних електродних потенціалів купруму і цинку розрахуйте ЕРС елемента, складеного з напівелементів:



Розв'язок: Розрахуємо ЕРС за рівнянням:

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 \text{ або } \Delta\varphi = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}},$$

$$\varphi_i = \varphi_i^0 + \frac{RT}{nF} \lg \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right),$$

$$\frac{2,3 RT}{F} = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{96487} = 0,059 \text{ В.}$$

Значення стандартних електродних потенціалів знаходимо в довіднику : $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$. Так як мідний півелемент більш електропозитивний в елементі катод, то:

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}};$$

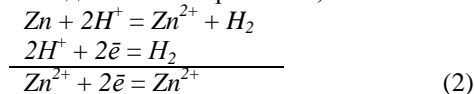
$$\Delta\varphi = 0,337 - 0,763 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,3}{0,02}; \varphi = 1,135 \text{ В.}$$

Приклад 2. Для реакції $\text{Zn} + 2\text{HCl}_{(\text{р-н})} = \text{H}_2 + \text{ZnCl}_2_{(\text{р-н})}$ встановіть направлення реакції в стандартних умовах за даними про стандартні електродні потенціали і дайте схему відповідного електрохімічного елемента.

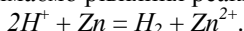
Розв'язок: Записуємо рівняння однієї з можливих електродних реакцій:



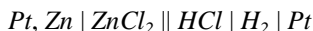
і віднімаємо його від загального рівняння, записаного в іонній формі:



Стандартні електродні потенціали електродних реакцій (1) і (2) знаходимо в довіднику $\varphi_1 = 0$; $\varphi_2 = -0,763 \text{ В}$. Так як $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$ то від рівняння реакції (1) віднімаємо рівняння реакції (2) і отримуємо:



Записуємо схему елемента відповідно до значень електродних потенціалів:

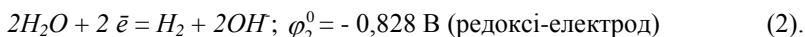
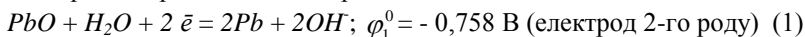


Приклад 3. Дана схема гальванічного елемента:



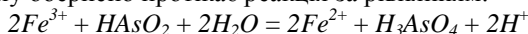
Напишіть рівняння відповідної реакції.

Розв'язок: Із схеми випливає, що потенціали електродів φ , які складають елемент, визначаються наступними речовинами: 1) Pb , PbO , OH , 2) H_2 , OH . Випишемо із довідника рівняння відповідних електродних реакцій і стандартних потенціалів:

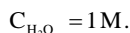
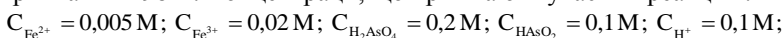


Так як $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$, із рівняння реакції (1) віднімаємо рівняння реакції (2) і отримуємо $PbO + H_2 = Pb + H_2O$.

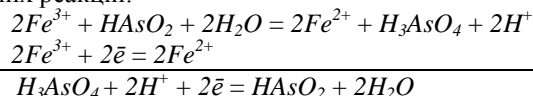
Приклад 4. Розрахуйте ЕРС і напишіть схему гальванічного елемента, в якому обернено протікає реакція за рівнянням:



при 1 атм і 298 К. Концентрації, що приймають участь в реакціях:



Розв'язок: Визначимо рівняння електродних реакцій. Для цього з рівняння реакції, яка наведена в умові, віднімаємо рівняння однієї з електродних реакцій:



В довіднику знаходимо відповідні стандартні електродні потенціали: $\varphi_1^0 = \varphi_{H_3AsO_4, 2H^+ / HAsO_2}^0 = |0,560| \text{ В}$; $\varphi_2^0 = \varphi_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0 = |0,771| \text{ В}$.

Рахуємо електродні потенціали за рівнянням Нернста:

$$\varphi_1^0 = \varphi_{H_3AsO_4, 2H^+ / HAsO_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{H_3AsO_4} \cdot C_{H^+}^2}{C_{HAsO_2} \cdot C_{H_2O}^2}; \quad n = 2$$

$$\varphi_1 = 0,560 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,2 \cdot 0,01^2}{0,1} = 0,451 \text{ В};$$

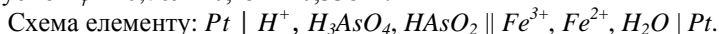
$$\varphi_2^0 = \varphi_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}}; \quad n = 2$$

$$\varphi_2 = 0,771 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{0,02}{0,005} = 0,789 \text{ В}$$

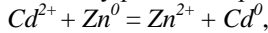
Підставляючи значення φ_1 і φ_2 у рівняння $\varphi_2 > \varphi_1$.

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1,$$

отримуємо $\Delta\varphi = 0,789 - 0,451 = 0,338 \text{ В}$.



Приклад 5. Розрахуйте константу рівноваги реакції



якщо $\varphi_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -|0,403|$ В; $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -|0,763|$ В.

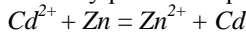
Розв'язок: Константу рівноваги визначаємо за формулою:

$$\lg K = \frac{(\varphi_2^0 - \varphi_1^0)n}{0,059} \quad (T = 298K)$$

$$\lg K = \frac{(-0,403 - (-0,763)) \cdot 2}{0,059} = 12,16$$

$$K = 1,45 \cdot 10^{-12}.$$

Приклад 6. Розрахуйте константу рівноваги реакції



за стандартними термодинамічними величинами для іонів наведеними у довіднику.

Розв'язок: Розрахуємо константу рівноваги даної реакції за рівнянням

$$\lg K = \frac{-G_{\text{реак}}^0}{2,3RT} \quad \text{і} \quad G_{\text{реак}}^0 = G_{Zn^{2+}}^0 - G_{Cd^{2+}}^0$$

Знаходимо в довіднику ΔG^0 для іонів Zn^{2+} та Cd^{2+} :

$$\Delta G_{Zn^{2+}}^0 = -147,30 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{Cd^{2+}}^0 = -77,794 \text{ кДж/моль}.$$

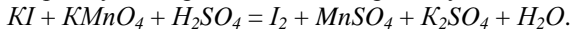
Тоді:

$$G_{\text{реак}}^0 = -147,30 - (-77,794) = -69,504 \text{ кДж/моль}.$$

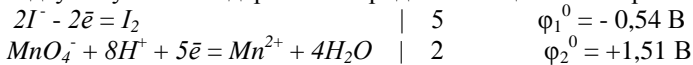
$$\lg K = \frac{-69,504}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = -0,012,$$

$$K = 2,6.$$

Приклад 7. Методом напівреакції розтавте коефіцієнти та визначте можливість перебігу такої реакції за стандартних умов:

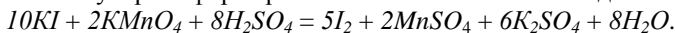


Розв'язок. Складаємо іонні схеми процесів окиснення та відновлення, урівнюємо реакцію. Для визначення напрямку перебігу окисно-відновної реакції у додатку Б, таблиця 16 знаходимо стандартні електродні потенціали та обчислюємо ЕРС реакції за стандартних умов, підсумовуючи стандартні електродні потенціали напівреакцій.



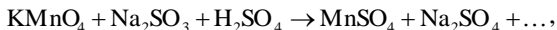
$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O; \varphi^0 = \varphi_1^0 + \varphi_2^0 = 0,97\text{В}.$$

У молекулярній формі рівняння матиме такий вигляд:



Константа рівноваги цієї реакції за стандартних умов $K = 10^{nE^0/0,059}$ буде значно більшою від одиниці. Отже, рівновага зміщена в бік утворення продуктів реакції.

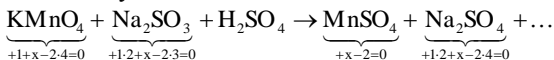
Приклад 8. Складіть рівняння окисно-відновної реакції:



і урівняйте методом електронного балансу.

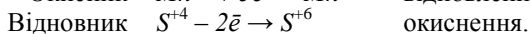
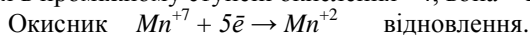
Розв'язок.

1. Визначаємо ступені окиснення елементів:

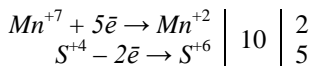


2. Визначаємо окисник, відновник, складаємо електронні рівняння процесів окиснення і відновлення.

Mn^{+7} знаходиться в вищому ступені окиснення +7, він – окисник; S^{+4} знаходиться в проміжному ступені окиснення +4, вона – відновник.



3. За методом електронного балансу підбираємо коефіцієнти перед окисником і відновником: число електронів, прийнятих окисником, повинно дорівнювати числу електронів, відданих відновником.



4. Записуємо коефіцієнт 2 перед сполуками, що містять Mn^{+7} і Mn^{+2} , коефіцієнт 5 перед сполуками, що містять S^{+4} і S^{+6} в обох частинах рівняння:



5. Допишуємо в правій частині формули речовин, яких не вистачає. Якщо в правій частині не вистачає атомів Н або О, то пишуть формулу води. Балансуємо кількість атомів всіх елементів в обох частинах рівняння:



Ця реакція належить до міжмолекулярних окисно-відновних реакцій, тому що окисник і відновник – різні речовини.

Приклад 9. Обчисліть товщину хромового покриття на сталі, якщо після хромування маса сталльної пластинки площею 100 см^2 зросла на $3,5 \text{ г}$. Густина хрому $\rho = 7,19 \text{ г/см}^3$.

Розв'язок. Маса покриття m зв'язана з площею S , товщиною і густиною хрому співвідношенням:

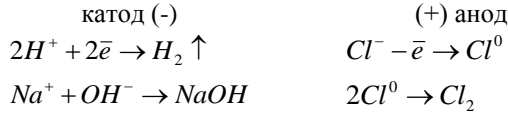
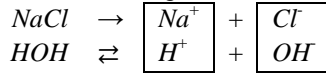
$$m = S \cdot h \cdot \rho,$$

Звідки товщина покриття дорівнює:

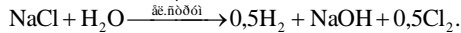
$$h = \frac{m}{S \cdot \rho} = \frac{3,5}{100 \cdot 7,19} = 0,0049 \text{ м}.$$

Приклад 10. Скільки часу потрібно, щоб повністю виділити електролізом хлор, який міститься в 1 л 1 М розчину NaCl, при силі струму 10 А?

Розв'язок. Рівняння реакції на електродах:



Сумарне рівняння електролізу:



В одному літрі одномолярного розчину NaCl міститься 1 моль солі масою $M_r(NaCl) = 58,4$ г.

Еквівалентна маса хлору $M_{\text{екв.}}(Cl) = 35,5$ г/моль.

1 моль NaCl містить 1 моль Cl⁻.

Згідно II-го закону Фарадея, для виділення еквівалента хлору потрібно $Q = 96500$ Кл електрики.

Кількість електрики:

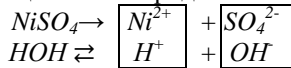
$$Q = I \cdot \tau,$$

звідки час, необхідний для виділення хлору, дорівнює:

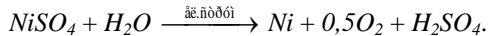
$$\tau = \frac{Q}{I} = \frac{96500}{10} = 9650 \text{ с.}$$

Приклад 11. Обчисліть масу речовин, які виділяються на електродах при електролізі водного розчину NiSO₄ силою струму 10 А протягом 2,5 год. і при виході по струму 98%.

Розв'язок. Рівняння реакцій на електродах:



Сумарне рівняння електролізу :



Згідно 1-го закону Фарадея, маса речовини m , яка виділяється на електроді, пропорційна кількості електрики:

$$m = K \cdot Q = K \cdot I \cdot \tau = \frac{M_{\text{екв}} \cdot I \cdot \tau}{F}$$

де I – сила струму, А;

τ – час, сек;

$M_{\text{екв}}$ – молярна еквівалентна маса речовини, яка виділяється на електроді;

F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл;

K – електрохімічний еквівалент:

$$K = \frac{M_{\text{екв}}}{F}, \text{ [г/Кл]}$$

Молярна маса еквівалентна Нікелю:

$$M(\text{Ni}) = \frac{M(\text{Ni})}{2} = \frac{58,7}{2} = 29,35 \text{ г/моль.}$$

Молярна маса еквівалента Оксигену:

$$M_{\text{екв}}(\text{O}_2) = 8 \text{ г/моль.}$$

Маси речовин, які можна теоретично одержати на електродах:

$$m(\text{Ni}) = \frac{M_{\text{екв}} \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{29,35 \cdot 10 \cdot 2,5 \cdot 3600}{96500} = 27,4 \text{ г,}$$

$$m(\text{O}_2) = \frac{8 \cdot 10 \cdot 2,5 \cdot 3600}{96500} = 7,5 \text{ г.}$$

Вихід по струму (V) – це відношення практично одержаної маси речовини до теоретично можливої:

$$V = \frac{m_{\text{пр.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100 \text{ \%}$$

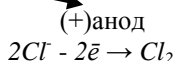
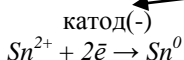
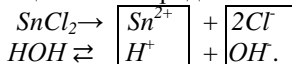
Практично на електродах одержано:

$$m_{\text{ю.}}(\text{Ni}) = m(\text{Ni}) \cdot V = 27,4 \cdot 0,98 = 26,9 \text{ г}$$

$$m(\text{O}_2) = m(\text{O}_2) \cdot V = 7,5 \cdot 0,98 = 7,35 \text{ г}$$

Приклад 12. При електролізі водного розчину SnCl_2 на аноді виділилось 1,12 л Cl_2 (н.у.). Яку масу олова одержали на катоді?

Розв'язок. Рівняння реакцій на електродах:



Згідно II-го закону Фарадея, однакова кількість електрики виділяється на електродах еквівалентні кількості речовин.

Молярна маса еквівалента Cl^- :

$$M_{\text{екв.}}(\text{Cl}) = \frac{M(\text{Cl})}{1} = \frac{35,5}{1} = 35,5 \text{ г/моль.}$$

Еквівалентний об'єм Cl_2 :

$$V_{\text{екв.}}(\text{Cl}_2) = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л.}$$

Кількість еквівалентів хлору:

$$n_{\text{екв.}}(\text{Cl}_2) = \frac{V}{V_{\text{екв.}}} = \frac{1,12}{11,2} = 0,1 \text{ моль}$$

За II законом Фарадея стільки ж еквівалентів олова виділяється на катоді:

$$n_{\text{екв.}}(\text{Sn}) = 0,1 \text{ моль}$$

Молярна маса еквівалента олова:

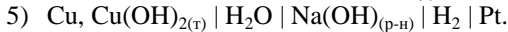
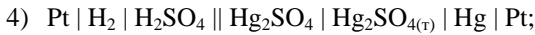
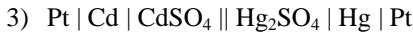
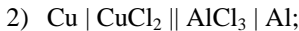
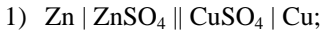
$$M_{\text{екв.}}(\text{Sn}) = \frac{M(\text{Sn})}{2} = \frac{118,7}{2} = 59,35 \text{ г/моль.}$$

Маса одержаного олова:

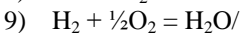
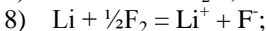
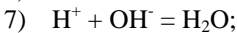
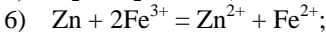
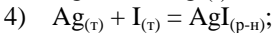
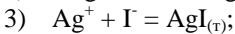
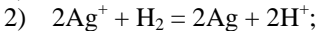
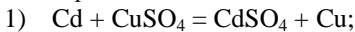
$$m(\text{Sn}) = M_{\text{екв.}}(\text{Sn}) \cdot n_{\text{екв.}}(\text{Sn}) = 59,31 \cdot 0,1 = 5,93 \text{ г.}$$

Задачі для розв'язків

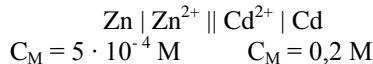
264. Напишіть рівняння реакцій, які протікають в наступних елементах:



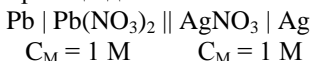
265. Як повинні бути складені елементи та напівелементи, щоб в них протікали реакції:



266. Розрахуйте ЕРС елемента:



267. Напишіть рівняння реакції для елемента:



Обчисліть ЕРС. Необхідні дані візьміть із таблиці додатку Б.

268. За даними стандартних електродних потенціалів встановіть, чи реальна в стандартних умовах при 298 К у водному розчині реакція: $\text{Ag}(\text{т}) + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$. Обчисліть константу рівноваги реакції.

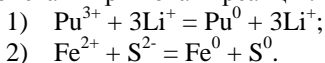
269. Розрахуйте ЕРС елемента:



Напишіть рівняння реакції елемента; встановіть самочинна чи ні дана реакція, якщо $\varphi_{\text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+}}^0 = 0,04 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15 \text{ В}$.

270. За ЕРС елемента $\text{Cd} | \text{CdI}_2 | \text{Ag} | (\text{т}) | \text{Ag}$ при 298 К визначте активність кадмій йодиду в розчині ($\varphi = 0,286 \text{ В}$).

271. За стандартними електродними потенціалами розрахуйте при 298 К константи рівноваги реакцій:



272. Зобразіть схематично гальванічний елемент, запишіть напівреакції анодного та катодного процесів, обчисліть його ЕРС, якщо він складений:

- 1) з мідного та цинкового електродів, занурених в 1 М розчини їх сульфатів;
- 2) зі срібного та залізного (III) електродів, занурених в 1 М розчини їх нітратів;
- 3) з кадмієвого та мідного електродів, занурених в 1 М розчини їх хлоридів;
- 4) із золотого та кадмієвого електродів, занурених в 1 М розчини їх нітратів;
- 5) з магнієвого та цинкового електродів, занурених в 1 М розчини їх сульфатів;
- 6) з алюмінієвого та олов'яного електродів, занурених в 1 М розчини їх хлоридів.

273. Для окисно-відновного елемента типу

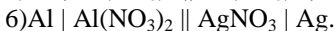
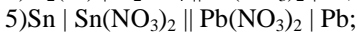
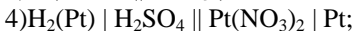
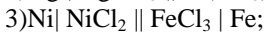
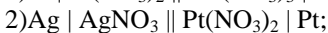
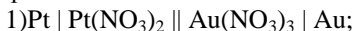


за стандартними електродними потенціалами напівелементів напишіть рівняння і обчисліть константи рівноваги реакції окиснення-відновлення. Обчисліть ЕРС елемента при 298 К. Вважайте, що $C_M(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ M}$, $C_M(\text{H}_2\text{O}) = 0,02$.

№ варіанта	A	B	C	D	См(A)	См(B)	См(C)	См(D)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1*	MnO_4^-	Mn^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,10	0,02	0,01	0,01
2*	MnO_4^-	Mn^{2+}	H_3AsO_4	HAsO_2	0,005	0,015	0,001	0,03
3*	MnO_4^-	Mn^{2+}	MnO_2	Mn^{2+}	0,009	0,014	0,001	0,07
4*	MnO_4^-	Mn^{2+}	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,02	0,01	0,08.	0,15
5	MnO_4^-	Mn^{2+}	V^{3+}	V^{2+}	0,018	0,005	0,1	0,15
6	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,005	0,15	0,1	0,001
7	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Co^{3+}	Co^{2+}	0,06	0,06	0,04	0,005
8	Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Pt^{3+}	Pt^+	0,006	0,1	0,08	0,002
9	Co^{3+}	Co^{2+}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,04	0,009	0,06	0,001
10*	Co^{3+}	Co^{2+}	MnO_4^-	Mn^{2+}	0,1	0,006	0,01	0,007
11*	Co^{3+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,012	0,01	0,005	0,06
12	Cu^{2+}	Cu^+	UO_2^{2+}	U^{4+}	0,007	0,016	0,002	0,05
13*	Cu^{2+}	Cu^+	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,14	0,009	0,002	0,08
14	H_3AsO_4	HAsO_2	MnO_2	Mn^{7+}	0,08	0,04	0,02	0,007
15*	H_3AsO_4	HAsO_2	V^{3+}	V^{2+}	0,15	0,005	0,005	0 01
16	V^{3+}	V^{2+}	Pt^{3+}	Pt^+	0,016	0,007	0,001	0,1
17*	Sn^{4+}	Sn^{2+}	H_3AsO_4	HAsO_2	0,06	0,008	0,04	0,003
18	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Pu^{4+}	Pu^{3+}	0,08	0,06	0,007	0,005
19	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Pt^{3+}	Pt^+	0,1	0,05	0,02	0,01
20	Ce^{4+}	Ce^{3+}	Co^{3+}	Co^{2+}	0,08	0,007	0,02	0 005
21	Ce^{4+}	Ce^{3+}	Co^{3+}	Co^{2+}	0,01	0,02	0,01	0,04
22	Pt^{3+}	Pt^+	Ce^{4+}	Ce^{3+}	0,009	0,04	0,02	0,02
23*	UO_2^{2+}	U^{4+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,012	0,1	0,01	0,1
24*	UO_2^{2-}	U^{4+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,04	0,08	0,06	0,003
25*	Pu^{4+}	Pu^{3+}	UO_2^{2+}	U^{4+}	0,02	0,10	0,08	0,001

* - В реакції беруть участь H^+ і H_2O .

274. Запишіть напівреакції анодного та катодного процесів, обчисліть ЕРС таких гальванічних елементів, якщо концентрації розчинів електродів 1 М:



275. Обчисліть ЕРС гальванічного елементу, складеного з таких електродів:

- 1) мідний електрод занурений в 0,01 М розчин $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, а цинковий – в 0,02 М розчин $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$;

- 2) срібний електрод занурений в 0,05 М розчин AgNO_3 , а залізний в 0,03 М розчин $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$;
 - 3) кадмієвий електрод занурений в 0,15 М розчин CdCl_2 , а алюмінієвий – в 0,3 М розчин AlCl_3 ;
 - 4) золотий електрод занурений в 0,25 М розчин AuCl_3 , а кадмієвий – в 0,25 М розчин $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$;
 - 5) магнієвий електрод занурений в 0,05М розчин $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, а цинковий – в 0,025 М розчин ZnSO_4 ;
 - 6) один олов'яний електрод занурений в 2 М розчин $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, а другий олов'яний – в 0,5 М розчин $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$.
276. Запишіть напівреакції анодного та катодного процесів, обчисліть ЕРС таких гальванічних елементів:
- 1) $\text{Pt} | \text{Pt}(\text{NO}_3)_2 (1 \text{ M}) || \text{AuCl}_3 (1 \text{ M}) | \text{Au}$;
 - 2) $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 (0,25 \text{ M}) || \text{Pt}(\text{NO}_3)_2 (0,04 \text{ M}) | \text{Pt}$;
 - 3) $\text{Ni} | \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 (0,05 \text{ M}) || \text{FeCl}_3 (0,125 \text{ M}) | \text{Fe}$;
 - 4) $\text{H}_2(\text{Pt}) | \text{H}_2\text{SO}_4 (0,01 \text{ M}) || \text{PtCl}_2 (0,01 \text{ M}) | \text{Pt}$;
 - 5) $\text{Sn} | \text{SnCl}_2 (1 \text{ M}) || \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (1 \text{ M}) | \text{Pb}$;
 - 6) $\text{Al} | \text{Al}(\text{NO}_3)_2 (0,1 \text{ M}) || \text{AgNO}_3 (1 \text{ M}) | \text{Ag}$.
277. При електролізі розчину CuCl_2 на аноді виділилось 560 мл газу. Знайти масу міді, що виділилась на катоді.
278. Обчислити масу срібла, що виділилось на катоді при пропусканні струму силою 6 А через розчин аргентум нітрату за 30 хв.
279. Скільки часу потрібно для повного розкладу 2 молей води силою струму 2 А?
280. Як електролітично отримати літій гідроксид (LiOH) із солі літію? Яка кількість струму необхідна для отримання 1 т LiOH ? Складіть схеми електродних процесів.
281. Знайти об'єм кисню (н.у.), який виділиться при пропусканні струму силою 6 А протягом 30 хв. через водний розчин KOH .
282. Знайти об'єм водню (н.у.), який виділиться при пропусканні струму силою в 3 А протягом 1 год. через водний розчин H_2SO_4 .
283. Яка кількість струму необхідна для виділення із розчину:
- 1) 2 г водню;
 - 2) 2 г кисню?
284. При електролізі водного розчину $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ струмом силою в 2 А масса катоду збільшилась на 8 г. Скільки часу проводився електроліз?
285. При електролізі водного розчину SnCl_2 на аноді виділилось 4,48 л хлору (н.у.). Знайти масу виділеного на катоді олова.
286. За 10 хв. із розчину платинової солі струм силою 5 А виділив 1,517 г Pt. Визначити молярну масу еквівалента платини.

287. Чому дорівнює молярна маса еквівалента кадмію, якщо для виділення 1 г кадмію з розчину його солі протібно пропустити через розчин 1717 Кл електрики?
288. При проходженні через розчин солі тривалентного металу струму силою 1,5 А протягом 30 хв. на катоді виділилось 1,071 г металу. Обчислити атомну масу металу.
289. Користуючись правилом електронного балансу урівняти рівняння окисно-відновних реакцій, визначити окисник і відновник, вказати процеси окиснення та відновлення й тип реакції:
- 1) $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 2) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{KCl}$;
 - 3) $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 4) $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$;
 - 5) $\text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 6) $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 7) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$;
 - 8) $\text{Zn} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$;
 - 9) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{S} + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
 - 10) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$;
 - 11) $\text{H}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 12) $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$;
 - 13) $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$;
 - 14) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$;
 - 15) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 16) $\text{MgI}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 17) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 18) $\text{SO}_2 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$;
 - 19) $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 20) $\text{NaBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 21) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$;
 - 22) $\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 23) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

- 24) $\text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 25) $\text{NO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{HNO}_3$;
- 26) $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 27) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 27) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 28) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{HNO}_3$;
- 29) $\text{H}_2\text{S} + \text{HClO} \rightarrow \text{S} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 30) $\text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 31) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 32) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 33) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 34) $\text{B} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + \text{H}_2$;
- 35) $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HIO}_3$;
- 36) $\text{Si} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2$.

290. Допишіть рівняння окисно-відновних реакцій, визначте окисник і відновник, вкажіть процеси окиснення та відновлення й тип реакції; урівняйте рівняння методом електронного балансу:

- 1) $\text{KClO} + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$;
- 2) $\text{KBiO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{BiCl}_3 + \text{Cl}_2 + \dots$;
- 3) $\text{KClO}_3 + \text{KNO}_2 \rightarrow \text{KCl} + \dots$;
- 4) $\text{KClO} + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KCl} + \text{I}_2 + \dots$;
- 5) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \dots$;
- 6) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \dots$;
- 7) $\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \dots$;
- 8) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$;
- 9) $\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \dots$;
- 10) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl} + \dots$;
- 11) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 + \dots$;
- 12) $\text{H}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \dots$;
- 13) $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \dots$;
- 14) $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$;
- 15) $\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \dots$;

- 16) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$;
- 17) $\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \dots$;
- 18) $\text{MgI}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$;
- 19) $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$;
- 20) $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$;
- 21) $\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$;
- 22) $\text{FeSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$;
- 23) $\text{NaAsO}_2 + \text{I}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \dots$;
- 24) $\text{KI} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
- 25) $\text{KI} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \dots$;
- 26) $\text{SnCl}_2 + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \dots$;
- 27) $\text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \dots$;
- 28) $\text{NO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$;
- 29) $\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$;
- 30) $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3 + \dots$;
- 31) $\text{Zn} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3 + \dots$

291. Дopiшiть та урiвняйте тi рiвняння, в яких окисником є концентрована нiтратна кислота:

- 1) $\text{C} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \dots$;
- 2) $\text{Sb} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HSbO}_3 + \dots$;
- 3) $\text{Bi} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \dots$;
- 4) $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{NO}_2 + \dots$;

292. Дopiшiть та урiвняйте тi рiвняння, в яких окисником є концентрована сульфатна кислота:

- 1) $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \dots$; 3) $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \dots$;
- 2) $\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \dots$;

Розділ 8. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

Приклади розв'язання

Приклад 1. При адсорбції аргону коксовим вугіллям при 197,7 К отримані наступні результати:

P , Па	$31,9 \cdot 10^3$	$130,5 \cdot 10^3$	$290 \cdot 10^3$
P , мм рт. ст.	24	98,4	218
a , мг/г	5	15,4	24

Обчисліть константи в рівнянні Ленгмюра.

Розв'язок. Відповідно до рівняння Ленгмюра a/a_∞ є кутовим коефіцієнтом прямої залежності між P/a і P , а $1/ba_\infty$ – відрізком, що відсікає пряма на осі ординат. Обчислюємо величини P/a :

P , Па	$31,9 \cdot 10^3$	$130,5 \cdot 10^3$	$290 \cdot 10^3$
P/a	$6,4 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^3$	$12,1 \cdot 10^3$

Після отримання даних будуємо графік, відклавши на осі абсцис P , а на осі ординат P/a . Як видно із графіка (рис. 46),

$$1/a = (11 - 7)/(240 - 60) = 0,0222.$$

Отже, $a = 45,1/ba_\infty = 5,7 \cdot 10^3$. Відповідно, $b = 1/5,7 \cdot 45 = 0,004$.

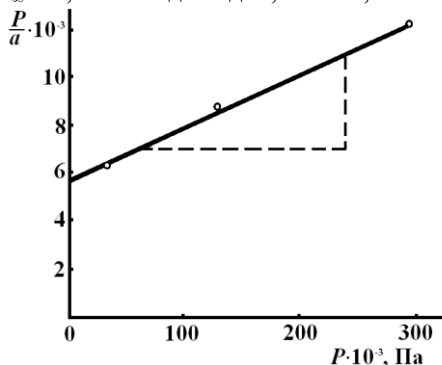


Рис. 46. Залежність P/a від P

Приклад 2. При 77,5 К на срібному катализаторі була знята ізотерма адсорбції криптону, яка характеризується наступними показниками:

P , мм рт. ст.	0,0992	0,1800	0,3686	0,5680	0,6843
Об'єм адсорбованого газу 1 кг катализатора, см ³ /г	0,0127	0,0150	0,0176	0,0190	0,198

Розрахуйте константи в рівнянні БЕТ, питому поверхню катализатора, прийнявши площу однієї молекули криптону $S(\text{Kr}) = 19,5 \cdot 10^{-20}$ м²,

густина криптону $d_{0^{\circ}\text{C}} = 3,739 \text{ г/см}^3$, тиск насиченої пари криптону $P_S = 2,57 \text{ мм рт. ст.}$

Розв'язок. Експериментальні дані зведемо в таблицю:

$P, \text{ мм рт. ст.}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	P/P_S	$P_S - P$
0,0992	0,0127	0,0385	0,4708
0,1800	0,0150	0,0700	2,3900
0,3686	0,0176	0,1430	2,2014
0,5680	0,0190	0,2200	2,0020
0,6843	0,0198	0,2660	1,8857

На основі цих даних будуємо графік в координатах $\frac{P}{V(P_S - P)} \cdot \frac{P}{P_S}$

(рис. 47). По графіку знаходимо $tg \alpha$:

$$tg \alpha = \frac{C - 1}{V_m - C} = 68; \quad (8.1)$$

відрізок, який відсічений на осі ординат, дорівнює:

$$\frac{1}{V_m C} = 0,5. \quad (8.2)$$

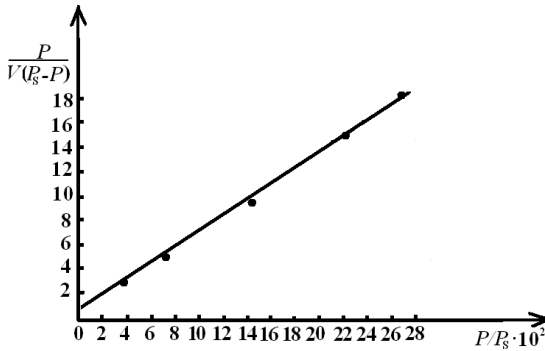


Рис. 47. Залежність $P/[V(P_S - P)]$ від P/P_S

Обчислюючи разом рівняння (8.1) і (8.2), отримуємо $C = 136$; $V_m = 0,0146 \text{ см}^3/\text{г}$. Щоб обчислити питому поверхню, віднесемо V_m до 1 моль:

$$V_m = 0,0146 \text{ см}^3/\text{г} = \frac{0,0147 \cdot 3,739 \cdot 10^{-3}}{83,6} = 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/г};$$

Тоді питома поверхня дорівнюватиме

$$S_{\text{num}} = 6,5 \cdot 10^{-7} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 19,5 \cdot 10^{-16} = 763,05 \text{ см}^2/\text{г}$$

Приклад 3. Залежність поверхневого натягу водних розчинів алілового спирту ($C_5H_{11}OH$) від концентрації при $25\text{ }^\circ\text{C}$ проявляється наступним чином:

Концентрація, кмоль/м ³	Поверхневий натяг, мН/м
0	72,0
0,0019	70,4
0,0038	69,2
0,0075	66,7
0,015	61,7
0,030	55,3
0,060	46,6
0,120	38,0

Визначте графічно адсорбцію алілового спирту із розчину з концентрацією $0,030\text{ кмоль/м}^3$.

Розв'язок. Побудуємо графік, який відображає залежність σ від C (рис. 48).

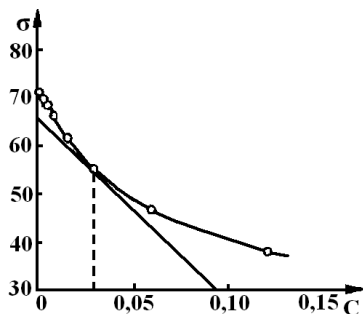


Рис. 48. Графік залежності σ від C

Проведемо дотичну до кривої в точці, яка має ординату $0,030\text{ кмоль/м}^3$. Тангенс кута нахилу дотичної до осі абсцис дорівнює $\frac{d\sigma}{dC}$. Із

графіка знаходимо:

$$\frac{d\sigma}{dC} = -\frac{4,7 \cdot 10^{-3}}{0,095} = -0,495 \text{ (Н} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль)},$$

де множник 10^{-3} в чисельнику вводиться в зв'язку з тим, що поверхневий натяг в таблиці і на рис. 48 виражено в мН/м.

За рівнянням ізотерми адсорбції Гіббса знаходимо:

$$\Gamma = -\frac{0,030}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298} \cdot (-0,495);$$

$$\Gamma = 5,95 \cdot 10^{-9} \text{ (кмоль/м}^2\text{)}$$

Приклад 4. Визначте константи рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра для розчинів гексилового і гептилового спиртів. Чи виконується

правило Дюкло-Траубе в даному випадку? Залежності адсорбції цих з'єднань від концентрації наведено в таблиці.

Гексиловий спирт		Гептиловий спирт	
концентрація $C \cdot 10^3$ кмоль/л	адсорбція $\Gamma \cdot 10^{10}$ кмоль/м ²	концентрація $C \cdot 10^3$ кмоль/л	адсорбція $\Gamma \cdot 10^{10}$ кмоль/м ²
0,935	8,75	0,384	11,1
1,875	17,35	0,50	14,5
3,10	25,1	0,655	18,2
5,55	37,8	1,25	27,8
11,05	56,5	2,60	49,2

Розв'язок. В координатах $\left(\frac{1}{\Gamma}, \frac{1}{C}\right)$ графік ізотерми, обраховується за рівнянням Ленгмюра, що є прямою, рівняння якої:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} b} \cdot \frac{1}{C}.$$

Відрізок, що відсікається прямою на осі ординат, дорівнює $1/\Gamma_{\infty}$, а тангенс кута нахилу прямої дорівнює $1/\Gamma_{\infty} b$.

Побудувавши графіки в координатах $\left(\frac{1}{\Gamma}; \frac{1}{C}\right)$ (рис. 49),

знаходимо кутові коефіцієнти прямих: для гексилового спирту – $0,9 \cdot 10^7$, для гептилового спирту – $0,3 \cdot 10^7$. Звідси знаходимо коефіцієнти рівняння Ленгмюра: гексиловий спирт – $\Gamma_{\infty} = 1 \cdot 10^{-8}$, $b = 1,1 \cdot 10^{-7}$, гептиловий спирт – $\Gamma_{\infty} = 1 \cdot 10^{-8}$, $b = 3,3 \cdot 10^{-7}$.

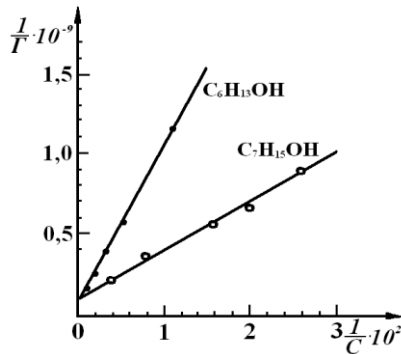


Рис. 49. Графік залежності $\frac{1}{\Gamma}$ від $\frac{1}{C}$

Константа b при переході від гексилового спирту до гептилового збільшується в 3 рази. Отже, правило Дюкло-Траубе виконується.

Приклад 5. При розділенні суміші ліпідів на пластинці із силікагелем отримано чотири плями, відстань яких від лінії старту рівна: а) 1,2 см; б) 2,5 см; в) 6,4 см; г) 7,2 см. Шлях який пройшов розчинник дорівнює

11,6 см. Ідентифікуйте плями холестерину та стеаринової кислоти на хроматограмі, якщо індекс утримування R холестерину та стеаринової кислоти в суміші «вода – змішаний органічний розчинник» рівні відповідно 0,103 та 0,560. Який з компонентів суміші ліпідів більш полярний? Відповідь обґрунтуйте.

$$L_1 = 1,2 \text{ см;}$$

$$L_2 = 2,5 \text{ см;}$$

$$L_3 = 6,4 \text{ см;}$$

$$L_4 = 7,2 \text{ см;}$$

$$L_{\text{роз}} = 11,6;$$

$$R_{\text{стear.к-ти}} = 0,560;$$

$$R_{\text{хол}} = 0,103.$$

Розв'язок: Фактор утримування R рівен відношенню шляху, який пройшла речовина від лінії старту, до шляху який пройшов розчинник. Для кожної з чотирьох плям розраховують R за формулою:

$$R = \frac{L_1}{L_2}$$

Ідентифікувати на хроматограмі плями холестерину та стеаринової кислоти. Який з компонентів більш полярний?

$$R_1 = \frac{1,2}{11,6} = 0,103;$$

$$R_2 = \frac{2,5}{11,6} = 0,216;$$

$$R_3 = \frac{6,4}{11,6} = 0,552;$$

$$R_4 = \frac{7,2}{11,6} = 0,620.$$

При порівнянні розрахованих значень індексів утримування з індексами утримування наведеними в умові задачі, можна стверджувати, що пляма $R_1 = 0,103$ відповідає значенню R холестерину і, відповідно, належить йому. Відповідно значення $R_3 = 0,552$ належить плямі стеаринової кислоти, значення R якої дорівнює 0,560 (незначна відмінність).

Силікагель є полярним адсорбентом і фіксує полярний розчинник – воду, (нерухому фазу). Полярна речовина краще розчиняється в полярному розчиннику, ніж в неполярному органічному розчиннику, який є рухомою фазою, тому характеризується меншим значенням R . В нашому випадку значення R менше у холестерина і тому він більш полярний, ніж стеаринова кислота.

Приклад 6. Розташуйте катіони солей $CaCl_2$, Na_2SO_4 , KCl , $FeCl_3$, $LiNO_3$ в ряд за збільшенням їх здатності поглинатись H^+ – формою катионіта з водних розчинів. Як зміниться цей ряд, якщо розчинники будуть слабополярними?

Розв'язок. Адсорбційна здатність іонів залежить від величини заряду і радіуса. Чим більше заряд іону, тим сильніше він проявляє здатність до іонного обміну. Для іонів однакового заряду максимальну іонообмінну здатність проявляють ті іони, радіус яких в гідратованому стані

менший. Тому здатність поглинатись катіонами з водних розчинів зростає в ряду іонів $Li^+ < Na^+ < K^+ < Ca^{2+} < Fe^{3+}$.

У слабопорярих розчинниках слід враховувати радіус несольватованих іонів, тому здатність іонів поглинатися катіонами зростає в наступному ряду: $K^+ < Na^+ < Li^+ < Ca^{2+} < Fe^{3+}$.

Приклад 7. На титрування 0,50 г повітряно-сухого сильно-кислотного катіоніту із сульфатними групами $-SO_3H$ пішло 25,5 мл 0,100 М розчину гідроксиду натрію. Визначте об'ємну ємність катіоніту, якщо масова частка води у зразку складає 8 %.

$$m = 0,50 \text{ г};$$

$$V(NaOH) = 25,5 \text{ мл};$$

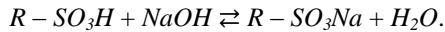
$$C(NaOH) = 0,100 \text{ М};$$

$$\omega(H_2O) = 8 \text{ \%}.$$

ОС - ?

Розв'язок: Об'ємну ємність іонітів (ОС) характеризують кількістю еквівалентів (ммоль) активних груп (або против іонів), які містяться в 1 г іоніту і здатні замінюватись в розчині на еквівалентну кількість іонів такого ж знаку.

1. Реакція іонного обміну відбувається за рівнянням:



З рівняння видно, що обмін проходить між H^+ та Na^+ в еквівалентних кількостях. Отже, кількість $NaOH$ рівна кількості іонів H^+ , які містяться у сухому катіоніті.

2. Знаходимо масу сухого катіоніту:

$$m(\text{сух.кат.}) = m(\text{кат}) \cdot \omega(\text{кат}) = 0,5 \cdot 0,92 = 0,46 \text{ г}.$$

3. Розраховуємо ОС_{кат}, виходячи з її визначення:

$$ОС = \frac{n(H^+)}{m(\text{сух.кат.})} = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH)}{m(\text{сух.кат.})} = \frac{25,5 \cdot 0,100}{0,46} = 5,54$$

Відповідь: 5,54 ммоль/г.

Задачі для розв'язків

293. Об'єм V речовини [віднесений до 273 К і $1,01 \cdot 10^5$ Па (1 атм)] і назва адсорбованого 1 г адсорбенту при 273 К і при різному тиску, наведено в таблиці. За приведеними даними виконайте наступні завдання:

1) побудуйте ізотерму адсорбції $V = f(P)$ і $P/V = f(P)$;

2) опишіть ізотерму адсорбції за допомогою рівняння Ленгмюра;

3) визначте адсорбцію (m^3/g) при максимальному заповненні адсорбенту;

4) визначте ступінь заповнення адсорбенту при тискові P_1 ;

5) визначте, при якому тискові газу ступінь заповнення адсорбенту дорівнюватиме 0,4.

№ вар.	T, K	Адсорбент	Адсорбат	$P_i \cdot 10^{-4}, Pa$	$P \cdot 10^{-3}, Pa$	$V \cdot 10^6, m^3/g$
1	2	3	4	5	6	7
1	273	Вугілля	N_2	2,0	1,62	0,31
					5,30	0,99
					17,30	3,04
					30,70	5,10
					44,50	6,90
2	273	»	CO_2	2,0	4,20	12,73
					8,10	21,20
					11,70	26,40
					16,50	32,20
					24,00	38,60
3	273	»	CO	5,0	9,80	2,53
					24,20	5,57
					41,30	8,43
					60,00	11,20
					72,50	12,85
4	273	»	NH_3	5,0	10,50	60,40
					21,60	90,30
					42,70	115,70
					65,60	127,00
					85,20	132,40
5	273	BaF_2	CO	5,0	11,30	2,04
					24,40	3,72
					44,50	5,30
					61,00	6,34
					82,50	7,30
6	273	Вугілля	H_2	2,0	27,60	0,447
					43,30	0,698
					57,40	0,915
					72,20	1,142
					86,10	1,352
7	194,5	»	N_2	2,7	1,67	3,47
					8,83	13,83
					20,00	23,00
					36,30	27,94
					52,00	33,43
8	194,5	»	CH_4	5,0	25,60	15,20
					36,70	19,10
					47,80	22,30
					60,50	25,30
					77,00	28,40
9	194,5	»	CO	0,5	4,00	15,80
					5,34	19,05
					9,65	27,70
					16,65	34,10
					19,80	39,95

1	2	3	4	5	6	7
10	194,5	»	Ar	3,0	3,22	5,09
					7,25	10,02
					13,15	15,56
					17,25	18,81
					39,50	29,14
11	273	»	C ₂ H ₄	5,0	9,35	39,50
					12,45	42,80
					22,50	49,90
					42,60	56,50
					82,50	64,50
12	293	»	C ₂ H ₄	2,0	2,00	10,40
					4,27	20,80
					10,57	30,50
					29,50	42,40
					91,5	55,20

294. Перевірте, чи виконується правило Дюкло-Траубе для розведених розчинів насичених органічних кислот, поверхневий натяг яких наводиться в таблиці:

Поверхнево-активна речовина	Капронова кислота	Енантна кислота	Капрілова кислота	Капрінова кислота
Концентрація, моль/м ³	1	1	0,073	0,0087
Поверхневий натяг розчину, мН/м ²	71,02 (20 °C)	67,00 (20 °C)	70,40 (25 °C)	70,50 (25 °C)

Поверхневий натяг чистої води (в мН/м²): 72,75 при 20 °C і 71,96 при 25 °C.

295. Залежність поверхневого натягу від концентрації валеріанової кислоти при 80°C описується рівнянням:

$$\sigma = 62,6 \cdot 10^{-3} - 17,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19,72^\circ\text{C})$$

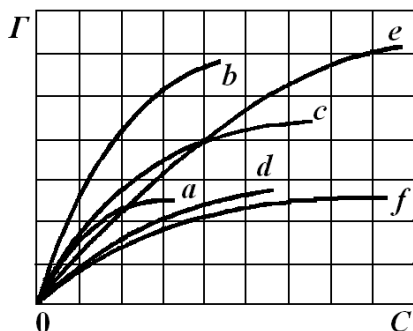
Визначте адсорбцію валеріанової кислоти на межі з повітрям із розчину, концентрація якого дорівнює 0,05 кмоль/м³.

296. Обчисліть адсорбцію масляної кислоти при 273 К із водного розчину при концентрації 0,1 кмоль/м³ на межі з повітрям, якщо залежність поверхневого натягу і концентрації описується рівнянням:

$$\sigma = 75,62 \cdot 10^{-3} - 16,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21,5^\circ\text{C})$$

В яких межах повинна знаходитись адсорбція капронової кислоти C₅H₁₁COOH при таких же умовах, якщо виконується правило Дюкло-Траубе?

297. На рис. 50 представлені результати вивчення адсорбції на межі з повітрям декількох з'єднань.


 Рис. 50. Ізотерми адсорбції речовин a, b, c, d, e, f

Скільки класів речовин вивчалось в цій роботі? Які речовини відносяться до одного класу (одного гомологічного ряду)? Розмістіть речовини в межах одного класу в порядку зростання довжини карбонового радикалу.

298. Визначте константи емпіричного рівняння Фрейндліха, використовуючи наступні дані для адсорбції при 231 К вуглекислого газу на вугіллі із коксової шкарлупи:

Рівноважний тиск, Па·10 ⁻³	1,00	4,480	10,000	14,400	25,000	45,200
Адсорбція, кг/кг·10 ²	3,23	6,67	9,62	11,72	14,50	17,70

299. При хроматографії пігментів зеленого листя на полярному адсорбенті Al_2O_3 зафарбовані прошарки розташувались наступним чином:

- жовто-зелений – β -хлорофіл;
- синьо-зелений – α -хлорофіл;
- жовтий – ксантофіли;
- червоний – каротин.

Зробіть висновок про ступінь полярності окремих пігментів листя.

300. В колонку, яка заповнена сильнокислотним катіонітом КУ-2, було введено розчин, що містить катіони Fe^{3+} , Ca^{2+} , Li^+ , K^+ . В якій послідовності вийдуть ці катіони з колонки при вимиванні їх 0,5 М HCl.
301. До 1,00 г сухого катіоніту в H^+ -формі залили 100 мл 0,10 М розчину NaOH. На титрування рівноважного розчину, що містить надлишок лугу який непрореагував з іонітом, пішло 4,8 мл 0,10 М розчину HCl. Розрахуйте обмінну ємність катіоніту.
302. Вкажіть схему реакції, яка пріотікає на іоніті при розділенні суміші солей NaCl, KCl, CaCl₂, FeCl₃:
- $R - Kt^+OH^- + MeAn \rightleftharpoons R - Kt^+An^- + MeOH$;

- б) $R - An \bar{H}^+ + MeAn \rightleftharpoons R - An \bar{Me}^+ + HAn$;
 в) $R - Kt^+OH^- + MeAn \rightleftharpoons R - Kt^+Me^+ + AnOH$;
 г) $R - An \bar{H}^+ + MeAn \rightleftharpoons R - An \bar{An}^- + MeH$.

303. В якій послідовності при вимиванні розчином NaOH з колонки, заповненої аніонітом, вийдуть розчини солей NaCl, NaBr, NaI та Na_2SO_4 :

- а) Na_2SO_4 , NaCl, NaBr, NaI;
 б) NaBr, NaCl, NaI, Na_2SO_4 ;
 в) NaCl, NaBr, NaI та Na_2SO_4 ;
 г) Na_2SO_4 , NaI, NaBr, NaCl.

Розділ 9. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Приклади розв'язання

Приклад 1. Суспензія кварцу містить сферичні частинки, причому 30 % маси приходить на частинки, що мають радіус $1 \cdot 10^{-5}$ м, а маса інших – на частинки радіус $5 \cdot 10^{-5}$ м. Чому дорівнює питома поверхня кварцу?

Розв'язок. Позначимо: r_1 – радіус більш крупних частинок, r_2 – радіус більш дрібних частинок, S_1 – сумарна поверхня крупних частинок, S_2 – сумарна поверхня дрібних частинок, V_1 – об'єм крупних частинок, V_2 – об'єм дрібних частинок. Прийемо $V_1 = 0,7$ м³, а $V_2 = 0,3$ м³, тобто $V_1 + V_2 = 1$ м³.

Знаходимо кількість частинок в об'ємах V_1 і V_2 :

$$n_1 = \frac{V_1}{\frac{4}{3}\pi \cdot r_1^3}; \quad n_2 = \frac{V_2}{\frac{4}{3}\pi \cdot r_2^3}$$

і їх сумарні поверхні:

$$S_1 = n_1 \cdot 4\pi \cdot r_1^2; \quad S_2 = n_2 \cdot 4\pi \cdot r_2^2;$$

$$S_1 = \frac{V_1}{\frac{4}{3}\pi \cdot r_1^3} \cdot 4\pi \cdot r_1^2 = V_1 \cdot \frac{3}{r_1}; \quad S_2 = V_2 \cdot \frac{3}{r_2}.$$

Питому поверхню знаходимо як суму $S_1 + S_2$, оскільки $V_1 + V_2 = 1$ м³.

$$S_{num} = V_1 \cdot \frac{3}{r_1} + V_2 \cdot \frac{3}{r_2} = 0,7 \cdot \frac{3}{5 \cdot 10^{-5}} + 0,3 \cdot \frac{3}{1 \cdot 10^{-5}};$$

$$S_{num} = 5,1 \cdot 10^{-4} \left(\frac{1}{\text{м}} \right).$$

Приклад 2. Обчисліть коефіцієнт дифузії барвника конго червоного в водному розчині, якщо при градієнті концентрація $0,5$ кг/м³ за 2 години через $25 \cdot 10^{-7}$ м² проходить $4,9 \cdot 10^{-7}$ г речовини.

Розв'язок. Коефіцієнт дифузії знаходимо із першого закону Фіка:

$$D = \frac{\Delta m}{S \cdot \Delta t \cdot [\text{grad } C]},$$

де Δm – маса речовини, S – площа, Δt – час, $\text{grad } C$ – градієнт концентрації:

$$D = \frac{4,9 \cdot 10^{-7}}{25 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 3600 \cdot 0,5} = 5,4 \cdot 10^{-8} (\text{м}^2/\text{с})$$

Приклад 3. Обчисліть радіус частинок золю аргентум йодиду, використовуючи наступні дані: коефіцієнт дифузії дорівнює $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, температура 298 К.

Розв'язок. Визначаємо радіус по формулі:

$$r = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D}; \quad r = \frac{1,38 \cdot 10^{-28} \cdot 298}{6 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2 \cdot 10^{-10}} = 1,8 \cdot 10^{-9} (\text{м}).$$

Приклад 4. Розрахуйте середнє квадратне зміщення аерозольної частинки за 15 с за наступним даними: радіус частинки – 10^{-8} м , в'язкість середовища – $1 \cdot 10^{-7} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$, температура – 298 К.

Розв'язок. Використовуючи формулу для середньоквадратичного зсуву, отримуємо:

$$\bar{x}^2 = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \cdot t; \quad \bar{x}^2 = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3 \cdot \pi \cdot 1,9 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-8}} \cdot 15 = 3,45 \cdot 10^{-6} (\text{м}).$$

Приклад 5. Визначте, за який час осяде частинка бентоніту, що знаходиться на поверхні рідини, якщо висота стовпчика рідини дорівнює 0,1 м, в'язкість середовища – $2 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$, радіус частинки – $14 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, густина частинки – $2,1 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$, густина рідини – $1,1 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$. У скільки разів швидше осяде дана частинка, якщо рідину центрифугувати в пробірці з кутовою швидкістю 600 с^{-1} ? Початкова відстань частинки від осі обертання 0,15 м, кінцева – 0,25 м.

Розв'язок. Відповідно до формули для обчислення радіусу частинки за швидкістю осідання отримаємо:

$$\frac{h}{\tau} = \frac{2 (d_u - d_c) \cdot r^2}{9 \eta} g,$$

де h – шлях, що проходить частинка за час t :

$$\tau = \frac{9 \eta \cdot h}{2 (d_u - d_c) \cdot r^2 \cdot g};$$

$$\tau = \frac{9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1}{2(2,1 \cdot 10^3 - 1,1 \cdot 10^3) \cdot 14^2 \cdot 10^{-12} \cdot 9,8} = 460 (\text{с}).$$

Знайдемо час осідання частинки при центрифугуванні рідини:

$$\tau = \frac{9 \eta \cdot \ln \frac{x_2}{x_1}}{2 \omega^2 \cdot (d_u - d_c) \cdot r^2};$$

$$\tau = \frac{10^{-3} \cdot 2,3 \lg \frac{0,25}{0,15}}{600^2 (2,1 \cdot 10^3 - 1,1 \cdot 10^3) \cdot 14^2 \cdot 10^{-12}} = 3,2 \cdot 10^{-2} (\text{с});$$

$$\frac{\tau}{\tau'} = \frac{460}{3,2 \cdot 10^{-2}} \approx 15 \cdot 10^3.$$

Приклад 6. Золь силіцій(IV) оксиду у воді складається з частинок, радіус яких дорівнює $2 \cdot 10^{-8}$ м. Визначити, на якій висоті початкового рівня концентрація частинок зменшиться у 2 рази. Для розрахунків використовуйте наступні дані: густина частинок – $2,1 \cdot 10^3$ кг/м³, густина середовища – $1 \cdot 10^3$ кг/м³, температура – 298 К.

Розв'язок. З формули, що описує розподіл частинок по висоті, слідує:

$$\ln \frac{n_0}{n} = \ln 2 = \frac{m}{k \cdot T} \cdot \frac{d_u - d_c}{d_u} \cdot g \cdot h_{1/2},$$

де $h_{1/2}$ – шукана висота, $m = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot d_u$ – маса частинок.

Перетворюючи дану формулу, отримуємо:

$$h_{1/2} = \frac{2,3 \cdot \lg 2 \cdot k \cdot T}{\frac{4}{3} \pi r^3 (d_u - d_c) g} = \frac{0,69 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{\frac{4}{3} \pi \cdot 2^3 \cdot 10^{-24} \cdot (2,1 \cdot 10^3 - 1,1 \cdot 10^3) \cdot 9,8} = 7,85 \cdot 10^{-3} (\text{м}).$$

Приклад 7. Розрахуйте електрофоретичну швидкість частинок золю алюмінію в етилацетаті при градієнті потенціалу $2 \cdot 10^3$ В/м, якщо відомо, що ζ -потенціал частинок алюмінію дорівнює 42 мВ. Властивості дисперсного середовища (етилацетату) характеризуються наступними даними: відносна діелектрична проникність дорівнює 6, а в'язкість – $0,43$ мН·с/м².

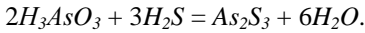
Розв'язок. Із рівняння для розрахунку ζ -потенціалу виходить:

$$W = \frac{\epsilon_a \cdot E}{\eta \cdot f} \cdot \xi.$$

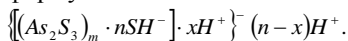
Вважатимемо, що частинки золю алюмінію мають сферичну форму ($f = \frac{2}{3}$). Крім того, абсолютна діелектрична проникність виражається як похідна відносної діелектричної проникності на абсолютну діелектричну проникність вакууму $\epsilon_a = 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 6$ Ф/м. Підставимо чисельні значення величин в рівняння:

$$W = \frac{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 6 \cdot 2 \cdot 10^3}{0,43 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{2}{3}} \cdot 42 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-5} (\text{м/с}).$$

Приклад 8. Визначте, до якого електроду повинні перемішуватися частинки золю, що отримаємо за реакцією при невеликому надлишку H_2S :



Розв'язок. Потенціалопередрозділяючими іонами в даному випадку можуть бути іони SH , так як в склад агрегату входять іони сульфуру. В склад адсорбційного шару можуть входити іони H^+ . Іони H^+ утворюють дифузний шар. Таким чином, схематична будова міцели золю можна виразити наступною формулою:



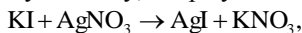
Частинка має негативний заряд, відповідно, електрофоретичний рух направлений до аноду.

Приклад 9. Час половинної коагуляції золю аргентум іодиду при вихідному вмісті частинок в 1 м^3 , дорівнює $3,2 \cdot 10^{14}$, складає 11,5 с. Визначте константу швидкості коагуляції.

Розв'язок. Розрахунок проводимо використовуючи формулу, що пов'язує константу швидкості коагуляції з часом половинної коагуляції:

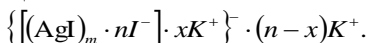
$$k = \frac{1}{n_0 \cdot t_{1/2}} = \frac{1}{3,2 \cdot 10^{14} \cdot 11,5} = 2,8 \cdot 10^{-16} \left(\frac{1}{\text{div} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}} \right)$$

Приклад 10. Золь аргентум іодиду, одержуємо за реакцією:



При деякому надлишку KI , коагулюють розчинами калій сульфату і кальцій ацетату. Коагулююча дія якого електроліту сильніша?

Розв'язок. Будова міцели золю така:



Іонами, що утворюють дифузний шар, тобто притіонами, є катіони K^+ . відповідно, при порівнянні коагулюючої дії необхідно порівнювати заряди катіонів введеного електроліту. Так як заряд іону Ca^{2+} вище заряду іону K^+ , то відповідно до правила Шульце-Гарді коагуляційна дія $Ca(CH_3COO)_2$ сильніша.

Приклад 11. Для визначення молекулярних мас високомолекулярних сполук методом віскозиметрії потрібно, щоб час перебігу був не менше 100 с. ,об'єм рідини, що протікає по капіляру, дорівнює $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ (10 см^3), довжина капіляру дорівнює 0,2 м. Рідина з в'язкістю $10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ протікає під дією власної ваги, причому висота стовпчика рідини дорівнює 0,27 м, а її густина – $10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$. який радіус повинен мати капіляр?

Розв'язок. Запишемо рівняння Гайна-Пуазейля перетворивши його наступним чином:

$$r = \sqrt[4]{\frac{8 \cdot \eta \cdot l}{\pi \cdot \Delta P} V}$$

Розрахуємо об'ємну швидкість рідини з урахуванням вимог представлених в умові:

$$V \leq \frac{10 \cdot 10^{-6}}{100} = 10^{-7} (\text{м}^3/\text{с}).$$

Тиск стовпчика рідини обчислюють за формулою:

$$P = h \cdot d \cdot g,$$

де $h = 0,27$ м – висота стовпчика; $d = 10^3$ кг/м³ – густина; $g = 9,8$ – швидкість сили тяжіння; $P = 0,27 \cdot 10^3 \cdot 9,8 = 2,65 \cdot 10^3$ (Н/м²). Підставляємо числові дані в формулу, отримуємо:

$$r \leq \sqrt[4]{\frac{8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2}{\pi \cdot 2,65 \cdot 10^3} \cdot 10^{-7}} = 3,83 \cdot 10^{-4} (\text{м}).$$

Приклад 12. Константи рівняння для синтетичного каучуку в хлороформі дорівнюють: $\alpha = 0,56$; $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$. Обчисліть, чому дорівнює характеристична в'язкість зразку, молекулярна маса якого $3 \cdot 10^5$.

Розв'язок. Розрахункова формула має наступний вигляд:

$$[\eta] = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,56}.$$

За умовою задачі $M = 3 \cdot 10^5$. Відповідно,

$$[\eta] = 1,85 \cdot 10^{-5} \cdot (3 \cdot 10^5)^{0,56} = 0,0211.$$

Задачі для розв'язків

304. Визначити питому поверхню наступних частинок:
- 1) куб з довжиною ребра 1 мкм (10^{-6} м);
 - 2) шар з діаметром 1 мкм;
 - 3) циліндр з висотою і діаметром основи по 1 мкм.
305. Обчисліть коефіцієнт дифузії колоїдного золота при 20 °С в воді, якщо радіус його частинок дорівнює 10^{-9} м, в'язкість – 0,001 Н·с/м².
306. Визначте коефіцієнт опору при рухові частинки кварцу в воді, якщо коефіцієнт дифузії дорівнює $2,1 \cdot 10^{-12}$ м²/с, температура дорівнює 25 °С.
307. Пробірка висотою 0,1 м заповнена високодисперсною суспензією кварцу (густина 2650 кг/м³) в воді (густина 1000 кг·м³, в'язкість 0,001 Н·с/м²). Повне осідання частинок відбувається за 2 год. Який мінімальний розмір частинок, якщо вони мають сферичну форму?
308. Характеристикою стійкості дисперсних систем проти дії сили тяжіння є гіпсометрична висота, що дорівнює відстані між двома горизонтальними шарами, на якій концентрація частинок зменшується в 2 рази. Обчисліть гіпсометричну висоту золю

- золота (густина золота дорівнює 19300 кг/м^3 ; радіус частинок дорівнює $4 \cdot 10^{-9} \text{ м}$) при $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
309. Обчисліть ξ -потенціал для суспензії кварцу в воді, використовуючи наступні дані: швидкість змищення частинок дорівнює $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$, довжина трубки, в якій знаходиться суспензія і контактна рідина (дисперсійне середовище), $-0,2 \text{ м}$; в'язкість середовища $-1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$; різниця потенціалів -200 В ; відносна діелектрична проникність середовища -80 .
310. Розрахуйте величину ξ -потенціалу поверхні кварцу, що знаходиться в водному розчині калій хлориду, якщо при силі струму $8 \cdot 10^{-4} \text{ А}$ об'ємна швидкість рідини, що переноситься через мембрану, дорівнює $0,15 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$. Питома електропровідність розчину дорівнює $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, відносна діелектрична проникність -81 .
311. При продавлюванні через керамічний фільтр водного розчину калій хлориду потенціал протікання дорівнює $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ В}$. Різниця тиску дорівнює $27 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Властивості рідини: в'язкість $-1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$, відносна діелектрична проникність -81 , електропровідність $-1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Визначте, з якою швидкістю повинні переміщатись частини суспензій, що отримуємо при подрібненні фільтра, якщо їх розподілити в цій же рідині і забезпечити наругу електричного поля $2,0 \cdot 10^2 \text{ В/м}$. Врахувати те, що частинки мають сферичну форму.
312. Напишіть схему будову міцели барій сульфату, що утворюється при взаємодії барій хлориду з надлишком натрій сульфату:
- $$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$$
313. Напишіть схеми будови міцел цинк сульфід, що утворюється при утворенні золю: а) в випадку надлишку ZnSO_4 ; б) в випадку надлишку $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, за наступною реакцією:
- $$\text{ZnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{ZnS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$
314. Вкажіть, до якого електроду повинні рухатись частинки алюміній гідроксиду, що утворюються при гідролізі. Вважати, що гідроліз протікає неповністю:
- $$\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$$
315. В воді містяться ультрамікроскопічні радіоактивні частинки. Для очистки води від них запропоновано вводити електроліти: алюмінію хлориду або натрію ортофосфату. Попередньо встановлено, що частинки при електрофорезі рухаються до катода. Якому електроліту слід надати перевагу в даному випадку?

316. Вивчення швидкої коагуляції суспензії каоліну, що поводи́ли шляхом підрахунку частинок за допомогою ультрамікроскопа, дало наступні результати:

Час коагуляції, с	0	105	180	255	335	420
Загальна кількість частинок в 1 м^3 золю, 10^{14}	5,0	3,90	3,18	2,92	2,52	2,00

Обчисліть за наведеними даними час половинної коагуляції.

317. Швидка коагуляція золю золота характеризується наступними даними:

Час коагуляції, с	0	30	60	120	240	480
Загальна кількість частинок в 1 м^3 золю, 10^{14}	20,2	14,70	10,80	8,25	4,89	3,03

Обчисліть, яка кількість вторинних частинок опиниться в системі через 240 с від початку коагуляції.

318. В'язкість гліцерину при 25°C дорівнює $0,954 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$. Обчисліть, за який час через капіляр радіусом $1\cdot 10^{-3} \text{ м}$ і довжиною $0,1 \text{ м}$ протече $16\cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ гліцерину при різниці тиску $0,05\cdot 1,013\cdot 10^{-5} \text{ Н}/\text{м}^2$.

319. На рис. 51 вказана частина реологічної кривої структурованої системи, побудованої в координатах «напряга зсуву – швидкість зсуву». На питання, як зміниться в'язкість зі зміною

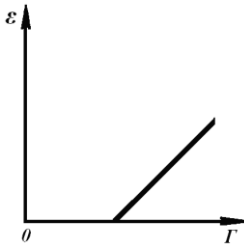


Рис. 51. Реологічна крива структурованої системи

напряги зсуву, іноді виходить неправильна відповідь, в'язкість у випадку прямої повинна лишатись постійною. Чому відповідь застосована до даного випадку помилкова? Для якої прямої повинно виконуватися умова сталості в'язкості? Як зміниться в'язкість для системи, показаної на рис. 51?

320. Визначте, чому дорівнює питома в'язкість суспензії, 10 % об'єму якої складає тверда фаза, що складається із частинок сферичної форми.

321. Обчисліть молекулярні маси, використовуючи наступні рівняння:

- $[\eta] = 0,15 = 4,53\cdot 10^{-5} M^{0,74}$ (розчин полівінілового спирту в воді);
- $[\eta] = 0,105 = 1,7\cdot 10^{-5} M^{0,69}$ (розчин полістиролу в толуолі);
- $[\eta] = 0,204 = 0,89\cdot 10^{-5} M^{0,9}$ (розчин нітроцелюлози в ацетоні).

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Приклади тем реферативних досліджень

Частина I

1. Кварц та кварцове скло.
2. Кришталь технологія виробництва.
3. Біомедскло. Особливості технологій виробництва.
4. Силікатне, боросилікатне скло.
5. Скловарні підприємства Житомирщини, їх сировинна база.
6. Рідке скло і галузі його використання.
7. Технологія виробництва скла та її хімічне обґрунтування.
8. Технологія виробництва кольорового скла та її хімічне обґрунтування.
9. Виробництво кераміки. Основні технологічні процеси.
10. Виробництво фарфору. Основні технологічні процеси.
11. Виробництво фаянсу. Основні технологічні процеси.
12. Виробництво силікагелю та галузі його використання.
13. Технологія виробництва скловолокна та його застосування.
14. Цемент. Технологія виробництва.

Частина II

1. Структура дисперсних систем.
2. Визначення форми, розмірів та маси колоїдних частинок.
3. Електрофоретичні методи дослідження в будівельній галузі.
4. Практичні застосування електроосмосу.
5. Антагонізм, аддитивність, синергізм іонів.
6. Теорія Дерягіна – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО).
7. Застосування емульсій в будівельній галузі.
8. Злежування, гранулювання і розпилювання порошків. Застосування при виробництві будівельних сумішей.
9. Поліамфоліти.
10. Відхилення властивостей розчинів ВМС від законів Ньютона і Пуазейля.
11. Рівняння Бігмана.
12. Причини аномальної вязкості розчинів полімерів.
13. Тиксотропія студнів та гелей. Синерезис студнів та гелей.
14. Рівняння Шишковського.
15. Розвиток вчення про каталіз (О. О.Баландін, Н. І.Кобозев).
16. Гель-фільтрація.
17. Правило Шульце-Гарді.
18. Явище вивітрювання і процеси, які з ним пов'язані.
19. Слюди та гідрослюди. Їх використання у будівництві.

ДОДАТОК Б
Таблиця 1

Фізико – хімічні сталі

Назва	Значення		
Гравітаційна стала,	G	$= 6,6720 \cdot 10^{-11}$	Н· м/кг ²
Швидкість поширення електромагнітних хвиль в вакуумі,	c	$= 2,99792458 \cdot 10^8$	м/с
Магнітна проникливість вакууму,	μ_0	$= 1,256637061 \cdot 10^{-6}$	Гн/м
Електрична проникливість вакууму,	ϵ_0	$= 8,85418782 \cdot 10^{-12}$	Ф/м
Стала Планка,	h	$= 6,626176 \cdot 10^{-34}$	Дж/Гц
Атомна одиниця маси,	а.о.м.	$= 1,6605655 \cdot 10^{-27}$	кг
Маса електрона,	m_e	$= 9,109584 \cdot 10^{-31}$	кг
Маса протону,	m_p	$= 1,6726485 \cdot 10^{-27}$	кг
Маса нейтрона,	m_n	$= 1,6749543 \cdot 10^{-27}$	кг
Елементарний електричний заряд,	e	$= 1,6021892 \cdot 10^{19}$	Кл
Класичний радіус електрона,	r_e	$= 2,817938 \cdot 10^{-15}$	м
Стала Авогадро,	N_A	$= 6,022045 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Стала Фарадея,	F	$= 9,648456 \cdot 10^4$	Кл/моль
Стала Лошмідта,	N_L	$= 2,686754 \cdot 10^{25}$	м ³
Універсальна газова стала,	R	$= 8,31441$	Дж/(К·моль)
Нормальні умови: – тиск, – температура,	p T	$= 1,01325 \cdot 10^5$ $= 273,15$	Па °К
Молярний об'єм газу,	V_M	$= 2,241383 \cdot 10^{-2}$	м ³ /моль
Стала Больцмана,	k	$= 1,380662 \cdot 10^{-23}$	Дж/К
Магнітний момент електрона	μ_e	$= 9,284832 \cdot 10^{-24}$	А· м ²

Таблиця 2

Приставки для утворення кратних і ділених одиниць

Приставка	Множник	Приставка	Множник
Тера, Т	10^{12}	Деци, д	10^{-1}
Гіга, Г	10^9	Сантис, с	10^{-2}
Мега, М	10^6	Мілі, м	10^{-3}
Кіло, к	10^3	Мікро, мк	10^{-6}
Гекто, г	10^2	Нано, н	10^{-9}
Дека, да	10^1	Піко, п	10^{-12}

Таблиця 3

Фізико–хімічні величини і одиниці Міжнародної системи (СІ)

Величина	Одиниці СІ
Внутрішня енергія, U	джоуль, Дж
Час, t	секунда, с
Тиск, p	паскаль, Па
Дипольний момент, μ	кулон-метр, Кл· м
Довжина, l	метр, м
Кількість речовини, ν	моль, моль
Кількість тепла, Q	джоуль, Дж
Кількість електрики, g	кулон, Кл
Маса, m	кілограм, кг
Молярна маса, M	кілограм на моль, кг/моль
Молярний об'єм, V_M	куб.метр на моль, м ³ /моль
Молярна концентрація, C_m	моль на кілограм, моль/кг
Молярна концентрація, C_M	моль на куб. метр, моль/м ³
Потужність, P	ват, Вт
Об'єм, V	кубічний метр, м ³
Густина, ρ	кілограм на куб. метр, кг/м ³
Площа, S	квадратний метр, м ²
Поверхневий натяг, σ	джоуль на квадр. Метр, Дж/м ³
Робота, W	джоуль, Дж
Різниця потенціалів, ΔU	вольт, В
Сила, F	ньютон, Н
Сила струму, I	ампер, А
Швидкість реакції, ν	моль в секунду, моль/с
Температура термодинамічна, T	кельвін, К
Температура Цельсія, °С	градус Цельсія, °С
Теплоємність, C	джоуль на кельвін, Дж/К
Енергія, E	джоуль, Дж
Енергія Гіббса, ΔG	джоуль на моль, Дж/моль
Ентальпія, ΔH	джоуль на моль, Дж/моль
Ентропія, S	джоуль на кельвін-моль, Дж/(К· моль)

Таблиця 4

Відносні атомні маси хімічних елементів

Елемент	A_r	Елемент	A_r	Елемент	A_r
$^{89}\text{*Ac}$	227,0278	$^{87}\text{*Fr}$	223,0197	^8O	15,9994±3
^{47}Ag	107,8682±3	^{31}Ga	69,723±4	^{76}Os	190,2±1
^{13}Al	26,98154±1	^{64}Gd	157,25±3	^{15}P	30,97376±1
$^{95}\text{*Am}$	243,0614	^{32}Ge	72,59±3	$^{91}\text{*Pa}$	231,0359
^{18}Ar	39,948±1	^1H	1,00794±7	^{82}Pb	207,2±1
^{33}As	74,9216±1	^2He	4,002602±2	^{46}Pd	106,42±1
$^{85}\text{*At}$	209,9871	^{72}Hf	178,49±3	$^{61}\text{*Pm}$	144,9128
^{79}Au	196,9665±1	^{80}Hg	200,59±3	$^{84}\text{*Po}$	208,9824
^5B	10,811±5	^{67}Ho	164,9304±1	^{59}Pr	140,9077±1
^{56}Ba	137,33±1	^{53}I	126,9045±1	^{78}Pt	195,08±3
^4Be	9,01218±1	^{49}In	114,82±1	$^{94}\text{*Pu}$	244,0642
^{83}Bi	208,9804±1	^{77}Ir	192,22±3	$^{88}\text{*Ra}$	226,0254
$^{97}\text{*Bk}$	247,0703	^{19}K	39,0983±1	^{37}Rb	85,4678±3
^{35}Br	79,904±1	^{36}Kr	83,80±1	^{75}Re	186,207±1
^6C	12,011±1	$^{104}\text{*Ku}$	[261]	^{45}Rh	102,9055±1
^{20}Ca	40,078±4	^{57}La	138,9055±3	$^{86}\text{*Rn}$	222,0176
^{48}Cd	112,41±1	^3Li	6,941±2	^{44}Ru	101,07±2
^{58}Ce	140,12±1	$^{103}\text{*}(Lr)$	260,1054	^{16}S	32,066±6
$^{98}\text{*Cf}$	251,0796	^{71}Lu	174,967±1	^{51}Sb	121,75±3
^{17}Cl	35,453±1	$^{101}\text{*Md}$	258,0986	^{21}Sc	44,95591±1
$^{96}\text{*Cm}$	247,0703	^{12}Mg	24,305±1	^{34}Se	78,96±3
^{27}Co	58,9332±1	^{25}Mn	54,9380±1	^{14}Si	28,0855±3
^{24}Cr	51,9961±6	^{42}Mo	95,94±1	^{62}Sm	150,36±3
^{55}Cs	132,9054±1	^7N	14,0067±1	^{50}Sn	118,710±7
^{29}Cu	63,546±3	^{11}Na	22,98977±1	^{38}Sr	87,62±1
^{66}Dy	162,50±3	^{41}Nb	92,9064±1	^{73}Ta	180,9479±1
^{68}Er	167,26±3	^{60}Nd	144,24±3	^{65}Tb	158,9254±1
$^{99}\text{*Es}$	252,0828	^{10}Ne	20,179±1	$^{43}\text{*Tc}$	97,9072
^{63}Eu	151,96±1	^{28}Ni	58,69±1	^{52}Te	127,60±3
^9F	18,998403±1	$^{102}\text{*}(No)$	259,1009	^{90}Th	232,0381
^{26}Fe	55,847±3	$^{93}\text{*Np}$	237,0482	^{22}Ti	47,88±3
$^{100}\text{*Fm}$	257,0951	$^{105}\text{*Ns}$	[262]	^{81}Tl	204,383±1
^{69}Tm	168,9342±1	^{54}Xe	131,29±3	^{40}Zr	91,224±2
^{92}U	238,0289	^{39}Y	88,9059±1	$^{*}_{106}$	[263]
^{23}V	50,9415±1	^{70}Yb	173,04±3	$^{*}_{107}$	[262]
^{74}W	183,85±3	^{30}Zn	65,39±2		

Таблиця 5

**Інтегральні теплоти розчинення солей у воді при 25 °С
(0,2 моль солі на 1 кг H₂O)**

Речовина	ΔH, кДж/моль	Речовина	ΔH, кДж/моль
KCl	17,56	NH ₄ NO ₃	25,66
KNO ₃	34,77	NH ₄ Cl	15,15

Таблиця 6

**Інтегральні теплоти розчинення солей, що утворюють
кристалогідрати при 25 °С**

Речовина	Число моль води на 1 моль солі	ΔH, кДж/моль	Речовина	Число моль води на 1 моль солі	ΔH, кДж/моль
BaCl ₂	400	-11,18	Na ₂ SO ₄	400	-1,07
BaCl ₂ ·H ₂ O	400	7,74	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	400	78,51
BaCl ₂ ·2H ₂ O	400	18,74	Na ₂ S ₂ O ₃	400	-8,37
CuSO ₄	500	-68,37	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	400	47,42
CuSO ₄ ·H ₂ O	500	-40,42	ZnSO ₄	500	-77,28
CuSO ₄ ·3H ₂ O	500	-12,68	ZnSO ₄ ·H ₂ O	500	-42,13
CuSO ₄ ·5H ₂ O	500	10,50	ZnSO ₄ ·H ₂ O	500	4,31
Na ₂ CO ₃	400	-23,43	ZnSO ₄ ·H ₂ O	500	18,87
Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O	400	45,86	MgSO ₄	400	-87,61
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	400	69,04	MgSO ₄ ·H ₂ O	400	-46,36
Na ₂ HPO ₄	500	-25,94	MgSO ₄ ·H ₂ O	400	17,66
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	500	-0,17	MgSO ₄ ·H ₂ O	400	-1,00
Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	500	47,95	MgSO ₄ ·H ₂ O	400	15,86
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	500	96,06			

Таблиця 7 А

Стандартна ентальпія утворення $\Delta H^\circ(298)$, ентропія $S^\circ(298)$ і енергія Гиббса утворення $\Delta G^\circ(298)$ деяких речовин

Речовина	ΔH°_{298} , кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	ΔG°_{298} , кДж/моль
1	2	3	4
Прості речовини			
Ag _(т)	0	42,55	0
Al _(т)	0	28,33	0
Br _(т)	0	152,21	0
C _(графіт)	0	5,74	0
Cl _(т)	0	222,95	0
Cu _(т)	0	33,14	0
Fe _(т)	0	27,15	0
H _{2(т)}	0	130,52	0
Hg _(т)	0	75,90	0
Mg _(т)	0	32,68	0
N _{2(т)}	0	191,50	0
O _{2(т)}	0	205,04	0
S _(т ромб.)	0	32,9	0
Ti _(т)	0	30,6	0
Хімічні сполуки			
Ag ₂ O _(т)	-31,1	121,0	-11,3
AgNO _{3(т)}	-124,5	140,9	-33,6
Al ₂ O _{3(т)}	-1676	49,9	-1582
Al ₂ (SO ₄) _{3(т)}	-3442	239,2	-3101
B ₂ H _{6(т)}	38,5	232,0	+89,6
BaCO _{3(т)}	-1202	112,1	-1164,8
BaO _(т)	-553,54	70,29	-525,84
Ba(OH) _{2(р)}	-943,49	100,83	-855,42
CO _(т)	-110,53	197,55	-137,15
CO _{2(т)}	-393,51	213,66	-394,37
CaO _(т)	-635,09	38,07	-603,46
CaCO _{3(т)}	-1206,83	91,71	-1128,35
Ca(OH) _{2(т)}	-985,12	83,39	-897,52
CS ₂	+88,7	151,0	+64,4
CH _{4(т)}	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H _{2(т)}	+226,75	200,82	+209,20
C ₂ H _{4(т)}	52,3	219,4	68,1
CrCl _{3(т)}	-556,47	123,01	-486,37
FeO _(т)	-264,8	60,75	-244,3
Fe ₂ O _{3(т)}	-822,16	87,45	-740,34
Fe ₃ O _{4(т)}	-1117,1	146,2	-1014,2
Fe(OH) _{2(т)}	-561,7	88,0	-479,7
Fe(OH) _{3(т)}	-826,6	105,0	-699,6

Продовження таблиці 7 А

1	2	3	4
HCl _(т)	-92,31	186,79	-95,30
H ₂ O _(т)	-291,85	(39,33)	-
H ₂ O _(п)	-285,83	69,95	-237,23
H ₂ O _(р)	-241,81	188,72	-228,61
H ₂ O _{2(п)}	-187,8	109,5	-120,4
HCN _(т)	135,0	113,1	125,5
H ₂ SO _{4(п)}	-813,99	156,9	-690,14
HNO _{3(п)}	-173,00	156,16	-79,90
HgCl _{2(т)}	-229,00	242,3	-197,4
HgO _(т)	-90,9	70,29	-58,6
HgS _(т)	-59,0	82,4	-51,4
KCl _(т)	-436,68	82,55	-408,93
K ₂ Cr ₂ O _{7(т)}	-2067,27	291,21	-1887,85
KMnO _{4(т)}	-828,89	+171,54	-729,14
KNO _{3(т)}	-493,2	132,93	-393,1
K ₂ SO _{4(т)}	-1433,69	175,56	-1316,04
MnO _{2(т)}	-521,49	53,14	-466,68
MgC _(т)	-601,49	27,07	-569,27
MgSO _{4(т)}	-3089,50	348,1	-2635,1
NH _{3(т)}	-46,2	192,5	-16,1
NH ₄ Cl _(т)	-314,2	94,5	-203,2
N ₂ H _{4(т)}	-50,50	12,1	149,2
NaBr _(т)	-151,86	62,1	-
NO _(т)	91,26	210,64	87,58
NO _{2(т)}	33	240,2	51,5
NaOH _(п)	-426,35	64,43	-380,29
Na ₂ SO _{3(т)}	-1089,43	146,02	-1001,21
Na ₂ SO _{4(т)}	-4324,75	591,87	-3644,09
Pb ₃ O _{4(т)}	-723,41	211,29	-606,17
PbCl _{2(т)}	-359,82	135,98	-314,56
PbO _{2(т)}	-276,56	71,92	-217,55
Pb(NO ₃) _{2(т)}	-451,7	217,9	-256,9
SO _{2(т)}	-296,90	249,1	-300,21
SO _{3(п)}	-439,0	122	-368,4
TiO _{2(т)}	-938,6	49,92	883,3
ZnO _(т)	-350,6	43,64	-320,7
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O _(т)	-2306,8	426,3	-1174,9
Zn(NO ₃) _{2(т)}	-483,7	-	-

Таблиця 7 Б

**Інтегральні теплоти розчинення кислот, основ та солей
у воді при 25 °С**

№ п.п.	Число молей H ₂ O на 1 моль кислоти або основи	т, моль кислоти або основи на 1 кг H ₂ O	кДж/моль	ккал/моль	кДж/моль	ккал/моль	кДж/моль	ккал/моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9
			кислоти					
			HCl		H ₂ SO ₄		HNO ₃	
1	0,5	111,02	-	-	15,73	3,76	-	-
2	1	55,51	26,23	6,268	28,07	6,71	13,11	3,134
3	2	27,75	48,82	11,668	41,92	10,02	20,08	4,800
4	3	18,50	56,85	13,588	48,99	11,71	24,30	5,808
5	4	13,88	61,20	14,628	54,06	12,92	26,98	6,448
6	5	11,10	64,05	15,308	58,03	13,87	28,73	6,866
7	6	9,25	65,89	15,748	60,75	14,52	29,84	7,131
8	8	6,94	68,23	16,308	64,60	15,44	31,12	7,439
9	10	5,55	69,49	16,608	67,03	16,02	31,84	7,610
10	15	3,70	70,99	16,967	70,17	16,77	32,46	7,758
11	20	2,78	71,78	17,155	71,50	17,09	32,67	7,808
12	30	1,85	72,59	17,350	72,68	17,37	32,76	7,830
13	40	1,39	73,02	17,453	73,09	17,47	32,75	7,828
14	50	1,11	73,28	17,514	73,35	17,53	32,74	7,826
15	75	0,740	73,65	17,602	73,68	17,61	32,74	7,825
16	100	0,555	73,85	17,650	73,97	17,68	32,75	7,287
17	200	0,278	74,20	17,735	74,94	17,91	32,80	7,840
18	500	0,111	74,52	17,811	76,73	18,34	32,90	7,863
19	700	0,0793	74,61	17,832	77,57	18,54	32,94	7,873
20	1000	0,0555	74,68	17,850	78,58	18,78	32,98	7,882
21	2000	0,0278	74,82	17,883	80,88	19,33	33,05	7,899
22	5000	0,0111	74,93	17,909	84,43	20,18	33,13	7,919
23	10000	0,0056	74,99	17,924	87,07	20,81	33,19	7,932
24	20000	0,0028	75,04	17,935	89,62	21,42	-	-
25	50000	0,0011	75,08	17,944	92,34	22,07	33,27	7,951
26	∞	1/∞	75,14	17,960	96,19	22,99	33,34	7,968
			основи					
			NH ₂ (г)		NaOH		KOH	
1	0,5	111,02	-	-	-	-	-	-
2	1	55,51	29,54	7,06	-	-	-	-
3	2	27,75	32,05	7,66	-	-	-	-
4	3	18,50	32,76	7,83	28,89	6,905	41,80	9,99
5	4	13,88	33,26	7,95	34,43	8,230	45,77	10,94
6	5	11,10	33,60	8,03	37,76	9,025	48,24	11,53
7	6	9,25	-	-	39,87	9,530	49,87	11,920
8	8	6,94	-	-	41,92	10,020	51,76	12,370

Продовження таблиці 7 Б

1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	10	5,55	34,27	8,19	42,51	10,160	52,66	12,585
10	15	3,70	-	-	42,84	10,240	53,62	12,815
11	20	2,78	34,43	8,23	42,87	10,245	53,95	12,895
12	30	1,85	34,48	8,24	-	-	-	-
13	40	1,39	34,48	8,24	-	-	-	-
14	50	1,11	34,52	8,25	42,53	10,165	54,33	12,985
15	75	0,740	-	-	-	-	-	-
16	100	0,555	34,56	8,26	42,34	10,120	54,45	13,015
17	200	0,278	34,64	8,28	42,30	10,110	54,56	13,040
18	500	0,111	-	-	42,36	10,125	54,75	13,085
19	700	0,0793	-	-	-	-	-	-
20	1000	0,0555	-	-	42,47	10,150	54,87	13,115
21	2000	0,0278	-	-	42,55	10,170	55,00	13,145
22	5000	0,0111	-	-	42,66	10,195	55,10	13,170
23	10000	0,0056	-	-	42,72	10,210	55,17	13,185
24	20000	0,0028	-	-	-	-	-	-
25	50000	0,0011	-	-	42,80	10,230	55,25	13,204
26	∞	1/ ∞	34,64	8,28	42,87	10,245	55,31	13,220
солі								
			LiCl		LiBr		NaCl	
1		1/ ∞	-37,13	-8,875	-49,02	-11,717	3,89	0,930
2		0,01	-36,97	-8,835	-48,91	-11,690	4,06	0,970
3		0,02	-36,86	-8,810	-48,87	-11,680	4,10	0,980
4		0,05	-36,71	-8,775	-48,74	-11,650	4,18	1,000
5		0,1	-36,48	-8,720	-48,62	-11,620	4,25	1,015
6		0,2	-36,34	-8,685	-48,39	-11,565	4,27	1,020
7		0,3	36,19	-8,650	-48,28	-11,540	4,25	1,015
8		0,4	-36,07	-8,620	-48,20	-11,520	4,16	0,995
9		0,5	-35,98	-8,600	-48,12	-11,500	4,10	0,980
10		1,0	-35,65	-8,520	-47,74	-11,410	3,79	0,905
11		2,0	-35,15	-8,400	-47,11	-11,260	3,18	0,760
12		3,0	-34,52	-8,250	-46,53	-11,120	2,66	0,635
13		4,0	-33,89	-8,100	-46,02	-11,000	2,26	0,540
14		5,0	-33,18	-7,930	-45,50	-10,875	1,99	0,475
15		6,0	-32,43	-7,750	-44,85	-10,720	1,88	0,450
16		7,0	31,63	-7,560	-44,22	-10,570	-	-
17		8,0	-30,79	-7,360	-43,51	-10,400	-	-
18		9,0	-29,92	-7,150	-42,80	-10,230	-	-
19		10,0	-29,00	-6,930	-41,97	-10,030	-	-
20		12,0	-27,03	-6,460	-35,82	-8,560	-	-
21		15,0	-23,97	-5,730	-36,57	-8,740	-	-
22	Насичений розчин		-19,35	-4,624	-31,88	-7,62	1,95	0,466
Концентрація m насиченого розчину, моль солі на 1 кг H ₂ O			19,9		18,6		6,15	

Продовження таблиці 7 Б

1	2	3	4	5	6	7	8	9
			NaBr		KCl		KBr	
1		1/∞	-0,63	-0,150	17,23	4,119	20,04	4,790
2		0,01	-0,50	-0,120	17,39	4,157	20,17	4,820
3		0,02	-0,42	-0,100	17,44	4,168	20,25	4,840
4		0,05	-0,31	-0,075	17,51	4,185	20,29	4,850
5		0,1	-0,29	-0,070	17,55	4,195	20,33	4,860
6		0,2	-0,27	-0,065	17,57	4,199	20,29	4,850
7		0,3	-0,29	-0,070	17,55	4,194	20,25	4,840
8		0,4	-0,40	-0,095	17,50	4,182	20,15	4,815
9		0,5	-0,44	-0,105	17,43	4,166	20,04	4,790
10		1,0	-0,86	-0,205	17,28	4,130	19,54	4,670
11		2,0	-1,65	-0,395	16,72	3,995	18,68	4,465
12		3,0	-2,28	-0,545	16,17	3,865	17,99	4,300
13		4,0	-2,78	-0,665	15,75	3,765	17,36	4,150
14		5,0	-3,20	-0,765	-	-	16,82	4,021
15		6,0	-3,47	-0,830	-	-	-	-
16		7,0	-3,66	-0,875	-	-	-	-
17		8,0	-3,70	-0,885	-	-	-	-
18		9,0	-3,62	-0,865	-	-	-	-
19		10,0	-	-	-	-	-	-
20		12,0	-	-	-	-	-	-
21		15,0	-	-	-	-	-	-
22	Насичений розчин		-3,61	-0,863	15,45	3,692	16,49	3,942
	Концентрація m насиченого розчину, моль солі на 1 кг H ₂ O		9,15		4,82		5,76	
			NH ₄ Cl		NH ₄ NO ₃		CaCl ₂	
1		1/∞	14,73	3,520	25,77	6,16	-82,93	-19,82
2		0,01	14,85	3,550	25,77	6,16	-82,68	-19,76
3		0,02	14,94	3,570	25,79	6,165	-82,38	-19,69
4		0,05	15,02	3,590	25,82	6,17	-81,25	-19,42
5		0,1	15,10	3,610	25,75	6,158	-80,88	-19,33
6		0,2	15,19	3,630	25,56	6,11	-80,50	-19,24
7		0,3	15,23	3,640	25,38	6,065	-80,25	-19,18
8		0,4	15,27	3,650	25,21	6,025	-80,02	-19,125
9		0,5	15,27	3,650	25,06	5,99	-79,83	-19,08
10		1,0	15,31	3,660	24,31	5,81	-79,04	-18,89
11		2,0	15,27	3,650	23,05	5,51	-77,74	-18,58
12		3,0	15,23	3,640	21,97	5,25	-	-
13		4,0	15,19	3,630	21,17	5,06	-	-
14		5,0	15,15	3,620	20,46	4,89	-	-
15		6,0	15,10	3,610	19,92	4,76	-	-
16		7,0	15,02	3,950	19,41	4,64	-	-
17		8,0	-	-	18,95	4,53	-	-
18		9,0	-	-	18,54	4,43	-	-

Продовження таблиці 7 Б

1	2	3	4	5	6	7	8	9
19		10,0	-	-	18,16	4,34	-	-
1	2	3	4	5	6	7	8	9
20		12,0	-	-	17,45	4,17	-	-
21		15,0	-	-	16,84	4,025	-	-
22		18,0	-	-	16,61	3,97	-	-
23	Насичений розчин		15,02	3,590	-	-	-	-
	Концентрація m насиченого розчину, моль солі на 1 кг H_2O		7,35		-		-	
			KI		KNO ₃		K ₂ SO ₄	
1		1/∞	20,50	4,900	34,93	8,348	23,71	5,667
2		0,01	20,67	4,940	35,03	8,372	24,48	5,850
3		0,02	20,71	4,950	35,02	8,371	24,58	5,875
4		0,05	20,73	4,955	34,94	8,352	24,75	5,915
5		0,1	20,71	4,950	34,77	8,310	24,78	5,923
6		0,2	20,67	4,940	-	-	24,58	5,875
7		0,3	20,59	4,920	-	-	24,27	5,800
8		0,4	20,42	4,880	-	-	23,95	5,725
9		0,5	20,29	4,850	-	-	23,58	5,635
10		1,0	19,73	4,715	-	-	-	-
11		2,0	18,62	4,450	-	-	-	-
12		3,0	17,66	4,220	-	-	-	-
13		4,0	16,82	4,020	-	-	-	-
14		5,0	16,09	3,845	-	-	-	-
15		6,0	15,47	3,697	-	-	-	-
16		7,0	14,92	3,565	-	-	-	-
17		8,0	14,46	3,455	-	-	-	-
18		9,0	-	-	-	-	-	-
19		10,0	-	-	-	-	-	-
20		12,0	-	-	-	-	-	-
21		15,0	-	-	-	-	-	-
22		18,0	-	-	-	-	-	-
23	Насичений розчин		14,07	3,362	-	-	22,78	5,445
	Концентрація m насиченого розчину, моль солі на 1 кг H_2O		8,098		-		0,69	

Таблиця 8

Функції ($H_T - H_{298}$) для деяких речовин, кДж/моль

T, K	H ₂ O	H ₂	O ₂	CO ₂	CO	COCl ₂	HCl
30	0,084	0,054	0,054	0,084	0,084	0,126	0,084
40	3,743	2,958	3,025	4,017	3,012	6,234	2,971
50	6,945	5,883	6,04	8,326	5,941	12,845	8,889
60	10,544	8,812	9,242	12,929	8,953	19,790	8,870
70	14,226	11,749	12,502	17,782	12,050	27,029	11,841
80	18,033	14,703	15,841	22,803	15,188	34,434	14,853
90	21,966	17,673	19,246	28,033	18,410	42,007	17,949
100	26,024	20,677	22,707	33,388	21,741	49,706	21,046
T, K	NH ₃	NH ₄ Cl	Na ₂ CO ₃	NaOH	S ₂	H ₂ S	
30	0,084	0,159	0,205	0,109	0,042	0,04	
40	3,807	9,68	11,996	6,350	4,640	3,556	
50	7,824	23,47	26,295	13,300	8,565	7,196	
60	12,217	33,09	40,693	34,200	12,150	11,046	
70	16,62	43,82	57,612	42,748	15,498	15,021	
80	21,840	-	74,630	51,296	73,341	19,205	
90	27,112	-	91,251	59,727	75,174	23,514	
100	32,635	-	107,872	6,157	77,019	28,033	

Таблиця 9

Середні іонні коефіцієнти активності NaCl і KCl у водних розчинах при 25 °C

c	y _±	c	y _±
NaCl		KCl	
0,01	0,903	0,01	0,902
0,0125	0,895	0,0125	0,881
0,02	0,872	0,02	0,869
0,025	0,858	0,025	0,860
0,04	0,830	0,03	0,849
0,05	0,822	0,04	0,833
0,06	0,815	0,05	0,817
0,07	0,793	0,06	0,808
0,075	0,790	0,07	0,798
0,08	0,788	0,075	0,791
0,09	0,785	0,08	0,789
0,1	0,778	0,09	0,779
		0,1	0,770

Таблиця 10
Середні величини коефіцієнтів активності іонів

Заряд іонів	Коефіцієнти активності при іонній силі					
	0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Однозарядний	1	0,96	0,92	0,90	0,81	0,78
Двохзарядний	1	0,86	0,72	0,63	0,44	0,33
Трьохзарядний	1	0,73	0,51	0,39	0,15	0,08
Чотиризарядний	1	0,56	0,30	0,19	0,04	0,01

Таблиця 11
Густина води при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}, \text{г/л}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}, \text{г/л}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}, \text{г/л}$
0	999,841	24	997,296	48	988,93
1	999,900	25	997,044	50	988,04
2	999,941	26	996,783	52	987,12
4	999,973	28	996,232	55	985,70
6	999,941	30	995,646	60	983,21
8	999,849	32	995,02	65	980,56
10	999,700	34	994,37	70	977,78
12	999,498	36	993,68	75	974,86
14	999,244	38	992,96	80	971,80
16	998,943	40	992,21	85	968,62
18	998,595	42	991,44	90	965,31
20	998,203	44	990,63	95	961,89
22	997,770	46	989,79	100	958,35

Таблиця 12
Поверхневий натяг води при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$
15	73,49	19	72,90	23	72,28	27	71,66
16	73,34	20	72,75	24	72,13	28	71,50
17	73,19	21	72,59	25	71,97	29	71,35
18	73,05	22	72,44	26	71,82	30	71,18

Таблиця 13

Константи дисоціації деяких слабких електролітів

Електроліт	Рівняння дисоціації	K
Нітритна кислота	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Амонія гідроксиду	$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Боратна кислота (I ступінь)	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$6,0 \cdot 10^{-10}$
Вода	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Силікатна кислота	$\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SiO}_3^-$ $\text{HSiO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-12}$
Форміатна кислота	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Сульфітна кислота	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$ $6 \cdot 10^{-8}$
Сульфідна кислота	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$8,9 \cdot 10^{-8}$ $1,3 \cdot 10^{-13}$
Карбонатна кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,31 \cdot 10^{-7}$
Фторидна кислота	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
Ацетатна кислота	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,86 \cdot 10^{-5}$
Фосфатна кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $2,2 \cdot 10^{-13}$
Ціанідна кислота	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$7,2 \cdot 10^{-10}$
Оксалатна кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$ $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$ $6,4 \cdot 10^{-5}$

Таблиця 14

Добуток розчинності малорозчинних речовин у воді

Формула	$t, ^\circ\text{C}$	ДР	Формула	$t, ^\circ\text{C}$	ДР
Гідроксиди			Хромати		
$\text{Al}(\text{OH})_3$	25	$1,9 \cdot 10^{-33}$	Ag_2CrO_4	25	$9,0 \cdot 10^{-12}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	17	$5,4 \cdot 10^{-31}$	BaCrO_4	25	$2,4 \cdot 10^{-10}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	18	$3,8 \cdot 10^{-33}$	CaCrO_4	18	$2,3 \cdot 10^{-2}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	18	$4,8 \cdot 10^{-16}$	PbCrO_4	25	$1,8 \cdot 10^{-11}$
$\text{Mg}(\text{OH})_3$	25	$5,0 \cdot 10^{-12}$	SrCrO_4	25	$3,5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	18	$4,0 \cdot 10^{-14}$	Сульфати		
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	20	$1,0 \cdot 10^{-17}$			
Галогеніди			Ag_2SO_4	25	$7,7 \cdot 10^{-5}$
			BaSO_4	25	$1,1 \cdot 10^{-10}$
AgCl	25	$1,6 \cdot 10^{-10}$	CaSO_4	25	$6,3 \cdot 10^{-5}$
AgBr	25	$7,7 \cdot 10^{-13}$	PbSO_4	25	$2,2 \cdot 10^{-3}$
AgI	25	$1,5 \cdot 10^{-16}$	SrSO_4	25	$2,8 \cdot 10^{-2}$
PbCl_2	25	$2,4 \cdot 10^{-4}$	Карбонати		
PbI_2	25	$8,7 \cdot 10^{-9}$			
Сульфіди			Ag_2CO_3	25	$6,2 \cdot 10^{-12}$
			BaCO_3	25	$8,1 \cdot 10^{-9}$
Ag_2S	25	$1,6 \cdot 10^{-49}$	CaCO_3	25	$4,8 \cdot 10^{-9}$
As_2S_3	18	$4,0 \cdot 10^{-29}$	MgCO_3	25	$1,0 \cdot 10^{-5}$
CdS	18	$3,6 \cdot 10^{-29}$	SrCO_3	25	$1,6 \cdot 10^{-9}$
CuS	25	$8,5 \cdot 10^{-45}$	Фосфати		
FeS	25	$3,7 \cdot 10^{-39}$			
HgS	18	$4,0 \cdot 10^{-53}$	Ag_3PO_4	20	$1,8 \cdot 10^{-18}$
MnS	18	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$	25	$3,5 \cdot 10^{-33}$
PbS	18	$1,1 \cdot 10^{-29}$	CaHPO_4	25	$\sim 5 \cdot 10^{-6}$
ZnS	25	$1,2 \cdot 10^{-23}$	MgNH_4PO_4	25	$2,5 \cdot 10^{-13}$

Таблиця 15
Стандартні електродні потенціали металів

Електрод	Електродна реакція	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ ⇌ K	-2,925
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e ⁻ ⇌ Rb	-2,925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e ⁻ ⇌ Cs	-2,923
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mg	-2,363
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mn	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0,126
H ⁺ /1/2H ₂	H ⁺ + e ⁻ ⇌ 1/2H ₂	±0,000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	+0,337
Hg ₂ ²⁺ /2Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2Hg	+0,788
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	+0,799
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Au	+1,498

Таблиця 16

Стандартні електродні потенціали окисно-відновних систем (25 °С)

Окислена форма	Відновлена форма	Електродна реакція	E° , В
2H^+	H_2	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
S	S^{2-}	$\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,51
PbSO_4	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
Cu^{2+}	Cu^+	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,22
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2OH^-	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	+0,401
$\frac{1}{2}\text{I}_2$	I^-	$\frac{1}{2}\text{I}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{I}^-$	+0,536
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2(\text{т}) + 4\text{OH}^-$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{т}) + 4\text{OH}^-$	+0,57
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
2Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,910
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{ж})$	Br^-	$\frac{1}{2}\text{Br}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Br}^-$	+1,065
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$	$\frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,195
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2$	Cl^-	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
Co^{3+}	Co^{2+}	$\text{Co}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,82
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\frac{1}{2}\text{F}_2$	F^-	$\frac{1}{2}\text{F}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{F}^-$	+2,87

Таблиця 17

Стойкість деяких комплексних іонів у водних розчинах при 25 °С

Комплексоутворювач	Рівняння дисоціації комплексних іонів	K_{H}	K_{CT}
Ag^+	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$6,8 \cdot 10^{-8}$ $1,0 \cdot 10^{-21}$	$1,5 \cdot 10^7$ $1,0 \cdot 10^{21}$
Al^{3+}	$[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$2,0 \cdot 10^{-28}$	$5,0 \cdot 10^{27}$
Co^{3+}	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$8,0 \cdot 10^{-36}$	$1,3 \cdot 10^{35}$
Cu^{2+}	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$ $[\text{CuCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$4,6 \cdot 10^{-14}$ $2 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{13}$ $5 \cdot 10^3$
Fe^{2+}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-37}$	$1,0 \cdot 10^{37}$
Fe^{3+}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-44}$	$1,0 \cdot 10^{44}$
Pt^{2+}	$[\text{PtCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	$1,0 \cdot 10^{16}$
Zn^{2+}	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$ $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$ $6,3 \cdot 10^{-18}$	$2,5 \cdot 10^9$ $1,6 \cdot 10^{17}$
N^{3-}	$[\text{NH}_4]^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^9$

Таблиця 18

Молярна маса та густина деяких поверхнево-активних речовин

ПАР	М	10^{-13} , кг/м ³
Пропіловий спирт	60,09	0,804
Ізоаміловий спирт	60,09	0,789
Бутіловий спирт	74,04	0,804
Ізобутіловий спирт	74,04	0,800
Аліловий спирт	88,10	0,815
Ізоаміловий спирт	88,10	0,810
Етиленгліколь	62,00	1,113
Оцтова кислота	60,03	1,049
Пропіонова кислота	74,05	0,992
Масляна кислота	88,06	0,964
Валеріанова кислота	102,08	0,932
Ізвалеріанова кислота	102,08	0,931
Капронова кислота	116,10	0,929
Молочна кислота	90,05	1,240

Таблиця 19

Варіанти завдань для вивчення адсорбції карбонової кислоти на активному вугіллі

Умови проведення дослідів		Температура кімнатна				
		Концентрація розчинів CH_3COOH				
Номери варіантів	I	0,02	0,05	0,10	0,25	0,40
	II	0,04	0,08	0,15	0,25	0,30
	III	0,03	0,10	0,20	0,20	0,35
	IV	0,02	0,05	0,08	0,20	0,30
	V	0,025	0,04	0,10	0,25	0,35
	VI	0,03	0,06	0,10	0,30	0,40
	VII	0,025	0,05	0,10	0,20	0,35
Об'єм розчину кислоти, мл		15	10	10	5	5

Таблиця 20

Варіанти завдань для вивчення залежності в'язкості водних розчинів ВМР від їх концентрації

Варіант	Полімер	Розчинник	K	α
1	Метилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза	Вода	$2,80 \cdot 10^{-4}$	0,67
2	Полівініловий спирт	Вода	$3,00 \cdot 10^{-4}$	0,50
3	Желатин	Вода	$1,30 \cdot 10^{-3}$	0,52
4	Полівінілацетат	Ацетон	$1,02 \cdot 10^{-4}$	0,72
5	Поліакриламід	Вода	$0,63 \cdot 10^{-4}$	0,80

РОЗЧИННІСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВ І СОЛЕЙ У ВОДІ

Аніони	Катіони																		
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Su ²⁺
ОН ⁻		Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н
Сl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	-	Н	М
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	-
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Н	Р
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	-	Н	Н	Н	-	Н	Н	-
SiO ₃ ²⁻	Н	Р	Р	-	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	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р

Примітка: Р – розчиняється; М – мало розчиняється; Н – практично не розчиняється; риска – сполука розкладається водою або не існує.

PERIODICHESKAYA SISTEMA HIMICHESKIX ELEMENTOV D. I. MENDELEEVA



Д.И. Менделеев
1834—1907

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА →
ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР →

Rb 37
 85,468
 РУБИДИЙ
 НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА
 ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА
 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

Периоды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ VIII													
	I	II	III	IV	V	VI	VII	0	1	2				
1	1 H водород 1,008									2 He гелий 4,003				
2	3 Li литий 6,941	4 Be бериллий 9,012		5 B бор 10,811	6 C углерод 12,011	7 N азот 14,007	8 O кислород 15,999	9 F фтор 18,998		10 Ne неон 20,179				
3	11 Na натрий 22,989	12 Mg магний 24,312	13 Al алюминий 26,982	14 Si кремний 28,086	15 P фосфор 30,974	16 S сера 32,064	17 Cl хлор 35,453	18 Ar аргон 39,948						
4	19 K калий 39,098	20 Ca кальций 40,078	21 Sc скандий 44,956	22 Ti титан 47,88	23 V ванадий 50,942	24 Cr хром 51,996	25 Mn марганец 54,938	26 Fe железо 55,845	27 Co кобальт 58,933	28 Ni никель 58,69				
5	29 Cu медь 63,546	30 Zn цинк 65,38	31 Ga галлий 69,723	32 Ge германий 72,59	33 As мышьяк 74,922	34 Se селен 78,96	35 Br бром 79,904	36 Kr криптон 83,8						
6	37 Rb рубидий 85,468	38 Sr стронций 87,62	39 Y итрий 88,906	40 Zr цирконий 91,224	41 Nb никель 92,906	42 Mo молибден 95,94	43 Tc технеций 98	44 Ru рутений 101,07	45 Rh родий 102,905	46 Pd палладий 106,4				
7	47 Ag серебро 107,868	48 Cd кадмий 112,41	49 In индий 114,82	50 Sn олово 118,69	51 Sb сурьма 121,75	52 Te теллур 127,6	53 I йод 126,905	54 Xe ксенон 131,3						
8	55 Cs цезий 132,905	56 Ba барий 137,34	57-71 лантаноиды	72 Hf гафний 178,49	73 Ta тантал 180,948	74 W вольфрам 183,85	75 Re рений 186,207	76 Os осмий 190,2	77 Ir иридий 192,22	78 Pt платина 195,08				
9	79 Au золото 196,967	80 Hg ртуть 200,59	81 Tl таллий 204,38	82 Pb свинец 207,2	83 Bi висмут 208,98	84 At астат	85 Po полоний	86 Rn радон						
10	87 Fr франций 223	88 Ra радий 226	89-103 актиноиды	104 Rf резерфордий 261	105 Db дубний 262	106 Sg сигордий 263	107 Bh борнхеймий 264	108 Hn хайнриховий 265	109 Mt мюллерий 266	110				
Высшие окислы	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄						
Летучие водородные соединения		RH ₄	RH ₃	RH ₂ R	HR ₃	HR								
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
лантан	церий	протактиний	неодим	прометий	самарий	европий	гадолиний	тербий	диспрозий	гольмий	эрий	иттербий	лютеций	лютеций
138,906	140,12	140,908	144,24	144,913	150,4	151,96	157,25	158,928	162,50	164,930	167,26	168,934	173,04	174,967
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
актиний	торий	протактиний	уран	нептуний	плутоний	амерций	куриум	берклий	кальфорний	эйнштейний	фермий	мэнделевий	нобелий	лоуренсий
122,7	232,038	231	238,029	237	239	243	247	247	251	252	257	258	259	260

ДОДАТОК В

Отримання коефіцієнта рівняння $C_p = a + bT + cT^2$ для трьох відомих значень теплоємності і температури. Для розрахунку коефіцієнта використовують три програми, які слід водити в машину в представленій послідовності не виключаючи (I) із мережі мікрокалькулятор.

Програма I

Адрес	Операція	Код	Адрес	Операція	Код	Адрес	Операція	Код
00	П→x 1	61	26	П→x 3	63	52	П→x b	6L
01	П→x 2	62	27	x	12	53	x	12
02	П→x 3	63	2	+	10	54	+	10
03	+	10	29	x → П 6	46	55	П→x 3	63
04	+	10	30	П→x 1	61	56	П→x c	6L
05	x → П 4	44	31	Fx ²	22	57	x	12
06	П→x 1	61	32	Fx ²	22	58	+	10
07	Fx ²	22	33	П→x 2	62	59	x → П 8	48
08	П→x 2	62	34	Fx ²	22	60	П→x 1	61
09	Fx ²	22	35	Fx ²	22	61	Fx ²	22
10	+	10	36	+	10	62	П→x a	6-
11	П→x 3	63	37	П→x 3	63	63	x	12
12	Fx ²	22	38	Fx ²	22	64	П→x ²	62
13	+	10	39	Fx ²	22	65	Fx ²	22
14	x → П 5	45	40	+	10	66	П→x 6	6L
15	П→x 1	61	41	x → П 7	47	67	x	12
16	Fx ¹	22	42	П→x a	6-	68	+	10
17	П→x 1	61	43	П→x b	6L	69	П→x 3	63
18	x	12	44	П→x c	6L	70	Fx ²	22
19	П→x 2	62	45	+	10	71	П→x c	6L
20	Fx ²	22	46	+	10	72	x	12
21	x ²	62	47	x → П 0	40	73	+	10
22	x	12	48	П→x a	6-	74	x → П 9	49
23	+	10	49	П→x 1	61	75	c/l	50
24	П→x 3	63	50	x	12			
25	Fx ²	22	51	П→x 2	62			

Введіть у комірки пам'яті необхідні для розрахунку величини

№ комірки пам'яті	1	2	3	a	b	c
Величина	T ₁	T ₂	T ₃	C _{p1}	C _{p2}	C _{p3}

Після набору програми і введення даних нажміть клавіши в/о і с/п. Після закінчення розрахунку перейти в режим програмування, для

чого потрібно нажать клавiшу в/о $F_{ПРГ}$ і ввести в мікроканкулятор програму П.

Перевірка програми I

Ввести: $T_1 = 400$; $T_2 = 600$; $T_3 = 1200$; $Cp_1 = 29,154$; $Cp_2 = 29,685$;
 $Cp_3 = 32,911$;

Примітка: Після закінчення розрахунку за програмою I в комірках

пам'яті 4,5,6,7 будуть знаходитись відповідно $\sum_{i=1}^3 T_i$; $\sum_{i=1}^3 T_i^2$; $\sum_{i=1}^3 T_i^3$; $\sum_{i=1}^3 T_i^4$; і в комірках 0,9 відповідно $\sum_{i=1}^3 Cp_i$; $\sum_{i=1}^3 (Cp_i T_i)$; $\sum_{i=1}^3 (Cp_i T_i^2)$.

При правильній роботі програми в комірках пам'яті повинен знаходитись наступні значення:

№ комірки пам'яті	4	5	6	7	0	8	9
Величина	2200	$1,96 \cdot 10^6$	$2,008 \cdot 10^9$	$2,2288 \cdot 10^{12}$	91,75	68965,8	627430 80

Програма П

Адрес	Операція	Код	Адрес	Операція	Код	Адрес	Операція	Код
00	$\Pi \rightarrow x 7$	67	30	$\Pi \rightarrow x 7$	67	59	x	12
01	$\Pi \rightarrow x 5$	65	31	x	12	60	$\Pi \rightarrow x 5$	65
02	3	03	32	$\Pi \rightarrow x 6$	66	61	Fx^2	22
03	x	12	33	Fx^2	22	62	-	11
04	x	12	34	-	11	63	$\Pi \rightarrow x d$	6Г
05	$\Pi \rightarrow x 4$	64	35	$\Pi \rightarrow x d$	6	64	\div	13
06	$\Pi \rightarrow x 6$	66	36	\div	13	65	$x \rightarrow \Pi a$	4-
07	$\Pi \rightarrow x 5$	65	37	$x \rightarrow \Pi 1$	41	66	$\Pi \rightarrow x 6$	66
08	x	12	38	$\Pi \rightarrow x 4$	64	67	3	03
09	x	12	39	$\Pi \rightarrow x 7$	67	68	x	12
10	+	10	40	x	12	69	$\Pi \rightarrow x 5$	65
11	FBx	0	41	$\Pi \rightarrow x 6$	66	70	$\Pi \rightarrow x 4$	64
12	+	10	42	$\Pi \rightarrow x 5$	65	71	λ	12
13	$\Pi \rightarrow x 5$	65	43	x	12	72	-	11
14	Fx^2	22	44	-	11	73	$\Pi \rightarrow x d$	6Г
15	$\Pi \rightarrow x 5$	65	45	$\Pi \rightarrow x d$	6	74	\div	13
16	x	12	46	\div	13	75	$x \rightarrow \Pi b$	4
17	-	11	47	$x \rightarrow \Pi 2$	42	76	$\Pi \rightarrow x 5$	65
18	$\Pi \rightarrow x 6$	66	48	$\Pi \rightarrow x 4$	64	77	3	03
19	Fx^2	22	49	$\Pi \rightarrow x 6$	66	7	x	12
20	3	03	50	x	12	79	$\Pi \rightarrow x 4$	64
21	x	12	51	$\Pi \rightarrow x 5$	65	80	Fx^2	22
22	-	11	52	Fx^2	22	81	-	11
23	$\Pi \rightarrow x 4$	64	53	-	11	82	$\Pi \rightarrow x d$	6Г
24	Fx^1	22	54	$\Pi \rightarrow x d$	6Г	83	\div	13

25	П→x 7	67	55	÷	13	84	x→ПC	4
26	x	12	56	x→ПЗ	43	85	с/п	50
27	-	11	57	П→x 7	67			
28	x→Пd	4Г	58	3	03			
29	П→x 5	65						

Для перевірки правильності програми використовуються дані програми І. Після закінчення розрахунків у комірках 1, 2, 3, a, b, c, d повинні бути наступні значення:

№ комірки пам'яті	1	2	3	a	b	c	d
Величина	36,5	0,105	$6,25 \cdot 10^{-5}$	$3,087 \cdot 10^{-4}$	$1,857 \cdot 10^{-7}$	$1,128 \cdot 10^{-10}$	$9,216 \cdot 10^{18}$

Програма III

Адрес	Операція	Код	Адрес	Операція	Код	Адрес	Операція	Код
00	П→x 1	61	14	Y-Λ	0	28	П→x 0	60
01	П→x 0	60	15	П→x 0	60	29	x	12
02	x	12	16	x	12	30	П→x 8	68
03	П→x	62	17	П→x a	6-	31	П→x b	6L
04	Y-Λ	0	18	П→x 8	68	32	Y-Λ	0L
05	П→x 8	68	19	x	12	33	x	12
06	x	12	20	+	10	34	+	10
07	+	10	21	П→x 9	69	35	П→x c	6L
08	П→x 3	63	22	П→x b	6	36	П→x 9	69
09	П→x 9	69	23	Y-Λ	0	37	x	12
10	x	12	24	x	12	3	+	10
11	+	10	25	+	10	39	x → П 6	46
12	x → П 4	44	26	П→x 5	45	40	с/п	50
13	П→x 2	62	27	П→x 3	63			

Коефіцієнти рівняння $Cp = a + bT + cT^2$, a, b і зберігаються відповідно в 4, 5, 6 комірках пам'яті. Для витягання із пам'яті нажати клавішу П → x і номер потрібної комірки.

Перевірка програми III

Правильні значення коефіцієнтів: $a=28.9085$; $b = 4,602 \cdot 10^{-3}$;
 $c = 4,8454 \cdot 10^{-6}$.

ВІДПОВІДІ ДО ЗАДАЧ

РОЗДІЛ 1

- | | | |
|-------------|-------------|---|
| 32. 11,2 л | 38. 6,8 г | 46. 5,6 т; $2,24 \cdot 10^6$ л |
| 33. 31,92 л | 39. 55,90% | 47. Al_2O_3 |
| 34. 13,68 г | 40. 0,40 г | 51. 77,4 г Fe_2O_3 ; 54,21 Fe |
| 35. 39,36 г | 41. так | 57. 17 кг |
| 36. 90,14 г | 42. 4,83 г | 61. 0,24 г |
| 37. 147 т | 43. 1,435 г | |

РОЗДІЛ 2

65. 23 кДж
66. а) -1423 кДж; б) -3301 кДж

68. № варіанта	1	2	3	4	5	6	7	8
ΔH_{298}° , кДж/моль	-128,14	-202,42	175,97	1531	1166	114,14	57,27	81,36
№ варіанта	9	10	11	12	13	14	15	16
ΔH_{298}° , кДж/моль	178,23	108,22	274,76	260,06	-197,9	-66,27	-260,15	-269,06
№ варіанта	17	18	19	20	21	22	23	
ΔH_{298}° , кДж/моль	-108,97	-2,85	-253,8	566,4	247,5	152	44,1	

70. -1113 кДж/моль
72. 5,3 кДж/моль
73. а) -69,2 кДж; б) -2803 кДж
75. а) -146,4 кДж; б) -129 кДж
76. а) 22,5 кДж; б) -59,2 кДж;
в) -3285 кДж
77. б); в)
78. б)

РОЗДІЛ 3

79. $[\text{A}]_0 = 0,42$ моль/л;
 $[\text{B}]_0 = 0,014$ моль/л
80. в 12 раз
81. $v_1 = 3 \cdot 10^{-5}$; $v_2 = 7,2 \cdot 10^{-6}$
82. у 27 раз
83. у 5 раз
84. в 1,14 раз
87. вліво, $\Delta H^\circ < 0$
88. 0,018 моль/л · хв.
89. $5,84 \cdot 10^{-4}$ моль/л · хв.
90. $5 \cdot 10^{-5}$, $3,84 \cdot 10^{-5}$ моль/л · с
91. а) збільшиться у 16 раз;
б) зменшиться у 4 рази;
в) збільшиться у 64 рази
92. $[\text{CO}]_p = 0,04$ моль/л;
 $[\text{CO}_2]_p = 0,02$ моль/л
95. 1,55 моль
96. $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л · с
97. 1,87
98. $8,55 \cdot 10^{-5}$ хв⁻¹
99. 27,2 °С
100. 42 °С
101. 93,5 кДж/моль
102. 5,86

РОЗДІЛ 4

107. $Mg_3 \cdot Sb_2$

108. $MgCu_2$ та $MgCu$

109. 617,3 г

РОЗДІЛ 5

111. 1,83 г/мл

136. 0,36 кг; 30%

161. 45 л

112. 0,3 л; 2 л

137. 0,11

162. $2,269 \cdot 10^5$ Па;
74°C

113. 6,4%

138. 62,5 мл

163. 1,24 МПа

114. 33,6%

139. 333 мл

164. 309,6 кПа

115. 6,25 Н

140. 500 мл

165. 1,14 МПа

116. 8,6%

141. 380 мл

166. $4,95 \cdot 10^4$ г/моль

117. 66,7%

142. 792 мл

167. 426 кПа

118. 11,28%

143. 92,16 мл H_2O ;
94 мл розчину

168. 0,01 моль

119. 12,5%

144. 1 г I_2 ;
23,8 мл спирту

169. 92,07 г/моль

120. 5,1 г

145. 1,220 г; 0,244 г

170. 1) 156,7 Па;
2) 156,0 Па;
3) 156,1 ГПа

121. 114 г

146. 0,35 л

171. 248 ГПа

122. 11,7 моль/л

147. 7,19 г

172. 1:17

123. 0,3 Н; 24 мл

148. $1,6 \cdot 10^{-2}$ л

173. 980,5 ГПа

124. 13,7%

149. $7,8 \cdot 10^{-3}$ моль\л;
 $3,2 \cdot 10^{-1}$ моль\л

174. 41,4 Па

125. 1,4 моль/л

150. 1) $2,669 \cdot 10^5$ Па;
2) $1,815 \cdot 10^5$ Па;
3) $5,672 \cdot 10^4$ Па;

175. 13,67 г

126. 1,08 Н

151. 1) $7,98 \cdot 10^5$ Па;
2) $9,97 \cdot 10^5$ Па

176. 5320 Па

127. 26,5%

152. $1,246 \cdot 10^6$;
 $4,986 \cdot 10^5$ Па

177. 1) -0,558 °C;
2) -0,744°C;
3) -0,465°C;

128. 25,4 г

153. $1,39 \cdot 10^6$ Па

178. 1) 100,016 °C;
-0,056 °C;
2) 101,52 °C; -5,44 °C;

129. 430 г

154. $8,257 \cdot 10^5$ Па

179. 45,9 г/моль

130. 6,625 г

155. $1,291 \cdot 10^6$ Па

180. 119,3 г/моль

131. 1197 г

156. 18,0 г

181. 1,7 г

132. 75 мл

157. 19,93 г

182. 24,8 кПа

133. 6,9 мл

158. 1%

183. на 54Па

134. 82 г

159. 3,2 г

184. 2 моль/кг; 40,6%;

135. 32,9 г

160. 0,051 моль/л

-3,72 °C

РОЗДІЛ 6

185. 0,055
 186. $5 \cdot 10^{-4}$
 187. $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$; $pK = 3,75$
 188. $4,5 \cdot 10^{-7}$
 189. 0,01 моль/л
 190. 2,3 моль/л
 191. 900 мл
 192. $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л
 193. 0,014 моль/л
 194. $[H^+] = [HSe^-] = 2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[Se^{2-}] = 10^{-11}$ моль/л
 195. 0,04
 196. 1) 2; 2) 1,5; 3) 1,75
 197. 1) 2,5; 2) 1,4
 198. 0,2 моль/л; 0,1 моль/л
 199. 1) KCl – 0,01 моль/л;
 0,01 моль/л
 K_2SO_4 – 0,02 моль/л;
 0,01 моль/л
 Na_3PO_4 – 0,03 моль/л;
 0,01 моль/л
 2) KCl – 0,01 моль/л;
 0,01 моль/л
 K_2SO_4 – 0,01 моль/л;
 0,005 моль/л
 Na_3PO_4 – 0,01 моль/л;
 0,003 моль/л
 200. 0,02 моль/л; 1,7 г/л
 201. HNO_2 - $2,2 \cdot 10^{-3}$;
 $1,12 \cdot 10^{-2}$ моль/л
 HCN - $2,8 \cdot 10^{-6}$;
 $1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л
 202. 1) $7,07 \cdot 10^{-4}$; $7,07 \cdot 10^{-5}$
 2) $1,34 \cdot 10^{-1}$; $1,34 \cdot 10^{-4}$
 3) $1,26 \cdot 10^{-4}$; $6,28 \cdot 10^{-6}$
 4) $1,58 \cdot 10^{-1}$; $2,83 \cdot 10^{-3}$
 203. H_2CO_3 – $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л
 $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л
 H_2S – $7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л
 $7,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л
 204. 1) $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л
 2) 10^{-3} моль/л
 205. 0,06 моль/л
 206. 1) 0,04 моль/л;
 2) $6,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л
 207. 0,01 моль/л
 208. 0,12 %
 209. 1) $2 \cdot 10^{-4}$
 2) $4,9 \cdot 10^{-8}$
 3) $4,5 \cdot 10^{-7}$
 210. $a(K^+) = 0,0164$ моль/л;
 $a(SO_4^{2-}) = 0,0045$ моль/л
 211. $a(Ba^{2+}) = 7,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
 $a(Cl^-) = 1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 212. $\mu = 0,0144$
 $a(Ba^{2+}) = 2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $a(Cl^-) = 8,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 213. $\mu = 0,16$
 214. $\mu = 0,08$;
 $a(Cu^{2+}) = 0,0135$ моль/л;
 $a(SO_4^{2-}) = 0,0132$ моль/л
 215. 1) 0,006; 2) 0,16;
 3) 0,12; 4) 0,51
 216. 1) 10^{-10} моль/л;
 2) $3,12 \cdot 10^{-9}$ моль/л;
 3) $7,14 \cdot 10^{-3}$ моль/л
 217. 1) 10^{-11} моль/л;
 2) $1,54 \cdot 10^{-7}$ моль/л;
 3) $7,14 \cdot 10^{-3}$ моль/л
 218. 1) 6,7; 2) 2,09; 3) 9,57
 219. 1) 10,66; 2) 8,70; 3) 5,97
 220. 3,38
 221. 11,40
 222. $[H^+] = 6,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л;
 $[OH^-] = 1,6 \cdot 10^{-8}$ моль/л
 223. 1) 10,8; 2) 5,1; 3) 2,5; 4) 3,
 225. $2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л
 225. $[H^+] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $[OH^-] = 1,7 \cdot 10^{-12}$ моль/л;
 $pOH = 11,78$

226. 1) збільшиться на 0,3;
2) з на 0,15;
3) не зміниться
229. 0,01 моль/л; 0,1 моль/л
230. 5,06; 3,87
231. $2,74 \cdot 10^{-3}$; 2,56
232. 1) 5,53; 2) 5,03
233. $4,8 \cdot 10^{-9}$
234. $9,2 \cdot 10^{-6}$
235. $8 \cdot 10^{-9}$
236. 408 л
237. да
238. да
239. $0,65 \cdot 10^{-3}$ моль/л
240. $3,2 \cdot 10^{-2}$; $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л
241. $2,30 \cdot 10^{-4}$; $1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л
242. $1,14 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $3,42 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $2,28 \cdot 10^{-3}$ моль/л
243. $1,1 \cdot 10^{-9}$; $2,0 \cdot 10^{-29}$ моль/л
244. $9,0 \cdot 10^{-6}$
245. $1,8 \cdot 10^{-13}$ моль/л
246. 0,7175 г
247. в надлишку 50 мл H_2SO_4
248. да
250. $7 \cdot 10^{-3}$; $4,8 \cdot 10^{-6}$ г/л
253. $1,5 \cdot 10^{-11}$; $4 \cdot 10^{-5}$;
254. 4,68
260. NH_4Cl і CH_3COONa
261. NaNO_2 : 1) $1,6 \cdot 10^{-5}$;
2) $1,58 \cdot 10^{-4}$;
3) $1,58 \cdot 10^{-6}$
- HCOOK : 1) $2,4 \cdot 10^{-5}$;
2) $2,4 \cdot 10^{-4}$;
3) $2,4 \cdot 10^{-6}$
262. NH_4Cl : 1) $7,45 \cdot 10^{-5}$;
2) $7,45 \cdot 10^{-6}$ моль/л
- KCN : 1) $1,12 \cdot 10^{-2}$;
2) $1,12 \cdot 10^{-3}$ моль/л
264. NH_4Br : $h = 7,45 \cdot 10^{-5}$;
 $\text{pH} = 5,13$
 KClO : $h = 1,41 \cdot 10^{-3}$;
 $\text{pH} = 10,15$
 HCOONa : $h = 2,36 \cdot 10^{-5}$;
 $\text{pH} = 8,37$

РОЗДІЛ 7

265. 1) $\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$
2) $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+||\text{Ag}^+|\text{Ag}$
3) $\text{Ag}|\text{AgI}||\text{AgI}|\text{Ag}$
4) $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}|\text{Cl}_2|\text{Pt}$
5) $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$
6) $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{OH}^-||\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}$
7) $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{OH}^-||\text{O}_2|\text{Pt}$
266. 0,43648 В
267. 0,925 В
268. ні; $K = 2,65$
269. 0,11 В
270. 0,065 моль/л
271. 1) $K = 6,8 \cdot 10^{85}$;
2) $K = 1,313$
273. 1) 1,1 В; 2) 0,84 В; 3) 0,74 В;
4) 1,9 В; 5) 1,52 В
274. 1) 0,31 В; 2) 0,29 В; 3) 0,21 В;
- 4) 0,01 В; 5) 2,46 В
275. 1) 1,1 В; 2) 0,77 В; 3) 1,259 В;
4) 1,889 В; 5) 2,21 В; 0,008 В
276. 1) 0,31 В; 2) 0,77 В; 3) 1,26 В;
4) 1,25 В; 5) 0,01 В; 6) 2,48 В
277. 1,60 г
278. 12 г
279. 53,6 год
280. $4 \cdot 10^9$ Кл
281. 627 мл
282. 1,25 л
283. 1) $1,93 \cdot 10^5$ Кл;
2) $2,41 \cdot 10^4$ Кл
284. 6,19 год
285. 23,7 г
286. 48,8 г/моль
287. 56,2 г/моль

288. 114,8

РОЗДІЛ 8

296. $3,0 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м²

297. $4,6 \cdot 10^{-9}$;

$5,85 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м²

298. 0,4; 3,15

301. 1,52 моль/л

РОЗДІЛ 9

304. 1) $6 \cdot 10^6$; 2) $6 \cdot 10^6$;

3) $6 \cdot 10^6$ м²/м³

305. 2,15 м²/с

306. $1,95 \cdot 10^{-10}$ Н·с·м⁻¹

307. $2 \cdot 10^{-5}$ м

308. 0,62 м

309. 0,235 В

310. 0,42 В

316. 329 с

317. $0,93 \cdot 10^{14}$ частинок/м³

318. 773 с

320. 0,2

321. 1) 57500; 2) 316000;

3) 72500

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Баталин Г. И. Расчеты по физической химии. / Г. И. Баталин. – К.: Вища шк., 1977. – 191 с.
2. Добош Д. Электрохимические константы. / Д. Добош. – М.: Мир, 1980. – 365 с.
3. Дулицкая Р. А. Практикум по физической и коллоидной химии. / Р. А. Дулицкая, Р. И. Фельдман. – М.: Высш. шк., 1978. – 296 с.
4. Евстратова К. И. Физическая и коллоидная химия. / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова – М.: Высш. шк., 1990. – 488 с.
5. Захарченко В. Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии: Учеб. пособие для пед. ин-ов. / В. Н. Захарченко. – М.: Просвещение, 1978. – 175 с.
6. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. / М. Х. Карапетьянц. – М.: Химия, 1975. – 587 с.
7. Карапетьянц М. Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. / М. Х. Карапетьянц. – М.; Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1950. – 324 с.
8. Киселева Е. В. Сборник примеров и задач по физической химии. / Е. В. Киселева, Г. С. Каретников, И.В. Кудряшов. – М.: Высш. шк., 1993. – 456 с.
9. Красовский И. В. Физическая и коллоидная химия. / И. В. Красовский, Е. И. Вайль, В. Д. Безуглый. – К.: Вища шк., 1983. – 296 с.
10. Краткий справочник физико-химических величин. – 8-е изд., перераб. / Под ред. А. А. Радвеля, А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
11. Кудряшов И. В. Сборник примеров и задач по физической химии. / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – М.: Высш. шк., 1991. – 527 с.
12. Лабовиц Л. Задачи по физической химии с решениями. / Л. Лабовиц, Дж. Аернс. – М.: Мир, 1972. – 444 с.
13. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. / Под. ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
14. Плетенев С. А. Сборник примеров и задач по физической химии. / С. А. Плетенев, С. И. Складенко. – М. – Л.: ОНТИ, 1934. – 304 с.
15. Стромберг А. Г. Сборник задач по химической термодинамике. / А. Г. Стромберг, Х. А. Лельчук, А. И. Картушинская. – М.: Высш. шк., 1985. – 192 с.

16. Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; [под ред. А. Г. Стромберг]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
17. Кабачний В. І. Фізична і колоїдна хімія. / В. І. Кабачний, Л. К. Осіпенко, Л. Д. Грицан та ін. – Х.: Прапор, 1999. – 368 с.
18. Шутова А. И. Задачник по коллоидной химии. / А. И. Шутова. – М.: Высш. шк., 1966. – 88 с.
19. Эткинс П. Физическая химия: В 2-х т. / П. Эткинс. – М.: Мир, 1980. – Т.1 – 582 с.
20. Эткинс П. Физическая химия: В 2-х т. / П. Эткинс. – М.: Мир, 1980. – Т.2 – 584 с.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Адсорбент, 123
Адсорбція, 124
Активация, 55
Активність, 99
Амфотерний гідроксид, 20
Вільна поверхнева енергія, 117
Віскозиметр, 156
Високомолекулярні речовини (ВМР), 154
Вихід по струму, 114
Водневий показник, 93
В'язкість, 156
Гальванічний елемент, 98
Гідроліз, 96
Діаграма плавкості, 61, 62
Дисперсна система, 131
Добуток розчинності, 93, 202
Евтектика, 66
Екстракція, 84
Електрод
 водневий, 94, 100
 окислювально-відновний, 104
 порівняння, 94
 скляний, 94
 хлор срібний, 94
Електроліз, 113
Електроліт, 90
Електролітична дисоціація, 90
Електрорушійна сила, 98
Електрофорез, 150
Елемент
 Вестона стандартний, 100
 Вольта, 103
 Данієля-Якобі, 101
Емульсія, 147
Енергія
 активності, 55
 Гіббса, 168
Закон
 Бугера-Ламберта-Бера, 84
 Гесса, 168
 Рауля, 76, 192
 розведення Оствальда, 201
 розподілу, 80
 Фарадея, 113
Золь, 144
Ізоморфізм, 27
Ізотерма адсорбції, 118
Індикатори, 93
Іонна сила, 202
Іонний добуток води, 93
Калібрувальна пряма, 85
Калориметр, 48
Кислоти, 19
Коагуляція, 144
Коефіцієнт
 активності іонів, 202
 ізотонічний, 89
 температурний швидкості, 178
 розподілу, 80, 126
Константа
 гідролізу, 204
 електролітичної дисоціації, 201
 розподілу, 80
 хімічної рівноваги, 104
 швидкості реакції, 55
Кріоскопія, 75
Лінія ліквідуса, 66
Масова частка, 71
Метод
 визначення рН, 93
 Вант-Гофа для порядку реакції, 56
Міцела, 132
Молярність, 71
Молярність, 71
Мольна частка, 71
Оксиди, 17
Основи, 18
Осмотичний тиск, 88
Поверхневий натяг, 117
Поверхневі явища, 117

Поверхнево-активні речовини, 116, 122
Порядок реакції, 56
Потенціал
електродний, 99
електрокінетичний (ζ), 150
ізохорно-ізотермічний, 117
Нерста, 99, 108
стандартний електродний, 99
Потенціометрія, 108
Правило
важеля, 67
Вант-Гоффа, 178
Дюкло-Травбе, 226
Пескова-Фаянса, 144
фаза Гіббса, 70
Принцип Ле-Шательє, 177
Процес
гетерогенний, 58
електрохімічний, 113
Реакції гомогенні, 174
Рівняння
БЕТ, 224
Вант-Гоффа, 88
Гайна-Пуазейля, 236
Гельмгольца-Сокуховського, 150, 151
Гіббса адсорбційне, 117
Дебая-Глоккеля, 105
ізотерми адсорбції Ленгмюра, 119
Ленгмюра, 119
Нерста, 99, 104, 108
Пуазейля, 155
Френдліха, 123
Шишковського, 118
Штаудінгера, 154
Щукарева, 58
Розчин, 70
Седиментаційний аналіз, 138
Скловидний стан, 38
Силікати
каркасні, 45
ланцюжкові, 44
острівні, 42
стрічкові, 44,
шаруваті, 45
Солі, 21, 22
Солідуса лінія, 66
Стала
кріоскопічна, 193
універсальна газова, 109
Фарадея, 109
Сталагмометр, 120
Ступінь
гідролізу, 96, 204
дисоціації, 91, 202
свободи, 66
Температура
евтектики, 63
замерзання розчину, 76
Тепловий ефект, 47
Теплоємність, 48
Теплота
молярна нейтралізації, 50
розчинення інтегральна, 47
Термічний аналіз, 61
Титр, 72
Тонкошарова хроматографія, 128
Точка
потрійна, 66
евтектики, 66
Фаза, 61
Фактор утримання, 128, 227
Фігуративна точка, 70
Фізико-хімічний аналіз, 61
Формула кристало-хімічна, 32
Функція стану, 47
Хіміяна рівновага, 174
Хімічні джерела струму, 98
Хроматографія, 126
Час половинної коагуляції, 235
Швидкість реакції, 53, 55
вплив температури, 53
вплив концентрації, 53

Навчальне видання

Г. В. Скиба, О. Л. Герасимчук

ФІЗИЧНА ХІМІЯ ТА ХІМІЯ СИЛКАТІВ

Навчальний посібник для виконання лабораторних робіт та
самостійної роботи студентів

Редактор: Давидова І. В.
Технічний редактор: Левицька О. К.
Комп'ютерний дизайн та верстка: Венгловська О. В.,
Сікач Т. І.

Підп. до друку 20.07.16. Формат 60x84 1/16.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.
Ум. друк. арк. 15,81. Зам. № 184. Наклад 300 прим.

Видавець О. О. Євенок
м. Житомир, вул. М. Бердичівська, 17-а
тел.: (0412) 422-106

*Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції України
серія ДК № 3544 від 05.08.2009 р.*

Віддруковано ФОП О. О. Євенок
м. Житомир, вул. М. Бердичівська, 17-а
тел.: (0412) 422-106, e-mail: zt_druk@i.ua