

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧУВАННЯ ТА ТОРГІВЛІ**

Фізична та колоїдна хімія харчових систем

**Методичні вказівки до виконання
лабораторних робіт**

**для студентів напряму підготовки 6.030510
"Товарознавство і торговельне підприємство"**

Харків 2010

УДК 541.1

Савгіра Ю.О., Самойленко С.О. Фізична та колоїдна хімія харчових систем. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт/ХДУХТ.– Харків, 2010. – 75 с.

Рецензент: проф., к.х.н. Кононенко Л.В.

Савгіра Ю.О., Самойленко С.О. Фізична та колоїдна хімія харчових систем. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт.

Методичні вказівки призначені для студентів, що навчаються на товарознавчому факультеті ХДУХТ. Матеріал у методичних вказівках викладено відповідно робочій програмі дисципліни "Хімія" і побудований таким чином, щоб студенти змогли самостійно оволодіти основами фізичної та колоїдної хімії, зрозуміти закономірності процесів, що мають місце у харчовій продукції під час її виготовлення, переробки та зберігання, оволодіти сучасними фізико-хімічними методами аналізу, що застосовуються під час дослідження харчової продукції.

Рекомендовано кафедрою загальної та харчової хімії, протокол №3 від 25.10.2010р.

Обговорено і схвалено на засіданні науково-методичної комісії товарознавчого факультету ХДУХТ, протокол №3 від 29.10.2010 р.

Савгіра Ю.О., Самойленко С.О. Харківський державний університет харчування та торгівлі

Зміст

Передмова	4
Розділ 1 Рефрактометричний метод аналізу	5
Лабораторна робота "Визначення імовірних структурних формул органічних сполук"	9
Лабораторна робота "Визначення зв'язаної води у харчових біополімерах".	10
Завдання для самостійної роботи	11
Розділ 2 Фотоколориметричний метод аналізу.	16
Лабораторна робота "Фотоколориметричний метод визначення концентрації розчинів глюкози"	19
Завдання для самостійної роботи	21
Розділ 3 Потенціометричний метод аналізу.	25
Лабораторна робота "Визначення концентрації хлоридної кислоти методом потенціометричного титрування"	30
Завдання для самостійної роботи	32
Розділ 4 Дослідження кінетики хімічних реакцій	37
Лабораторна робота "Дослідження кінетики кислотного гідролізу естерів оцтової кислоти об'ємно-титриметричним методом"	41
Завдання для самостійної роботи	43
Розділ 5 Дослідження поверхневих явищ і адсорбції	48
Лабораторна робота "Визначення поверхневого натягу водних розчинів спиртів сталагмометричним методом".	51
Завдання для самостійної роботи	55
Розділ 6 Дослідження агрегативної стійкості дисперсних систем	57
Лабораторна робота "Одержання золів і визначення порогів їх коагуляції".	62
Завдання для самостійної роботи	64
Розділ 7 Дослідження процесів набрякання ВМС	66
Лабораторна робота "Визначення ступеню і швидкості набрякання харчових біополімерів об'ємним і гравіметричним методами".	70
Завдання для самостійної роботи	72
Список рекомендованої літератури	75

Передмова

Дисципліна "Хімія", складовою частиною якої є модуль "Фізична та колоїдна хімія харчових систем" є однією з профільюючих дисциплін професійної підготовки студентів напряму підготовки 6.030510 "Товарознавство і торговельне підприємство" у Харківському державному університеті харчування та торгівлі.

Методичні вказівки призначені для підготовки і виконання лабораторних робіт модулю "Фізична та колоїдна хімія харчових систем". Вони складаються з 7 розділів, у кожному з яких розглядається певний аналітичний метод дослідження, який широко застосовується під час дослідження фізико-хімічних властивостей продовольчої сировини, харчової продукції і контролю їх якості.

Теоретичний матеріал методичних вказівок не являє собою систематичний курс модулю "Фізична та колоїдна хімія харчових систем", а включає лише ті розділи, що передбачені планом лабораторних робіт. Незначний об'єм теоретичного матеріалу дозволить студентам засвоїти основні положення фізичної та колоїдної хімії у строк, передбачений навчальним планом. Розділи дисципліни викладені у найбільш доступній формі, математичні розрахунки і виводи необхідних формул наведені у скороченому вигляді.

У методичних вказівках наведені лабораторні роботи, в межах яких студенти ознайомляться з відомими широко розповсюдженими аналітичними методами – рефрактометричним, фотоколориметричним, потенціометричним, об'ємно-титрометричним, гравіметричним та ін. Опанування запропонованих фізико-хімічних методів дослідження дозволить студентам навчитися визначати концентрацію і властивості розчинів, досліджувати кінетику фізико-хімічних процесів, у тому числі електрохімічних і адсорбційних, засвоїти основні закономірності процесів одержання, коагуляції і стабілізації золів, набрякання високомолекулярних сполук.

Лабораторні роботи, що включені до складу методичних вказівок, не потребують складного обладнання і можуть бути проведені у будь-якій хімічній лабораторії. Методика виконання лабораторних робіт дозволяє провести їх за 2...3 години за умови домашньої теоретичної підготовки студентів.

Кожен розділ методичних вказівок містить у своєму складі розрахункові задачі, які студенти повинні навчитися розв'язувати під час виконання індивідуального домашнього завдання. Там же наведені приклади розв'язання типових задач.

Підготовка до лабораторних занять може здійснюватися студентами за допомогою літератури, список якої наведено наприкінці методичних вказівок. Більша частина рекомендованої літератури є в наявності в бібліотеці ХДУХТ.

Розділ I. Рефрактометричний метод аналізу

Рефрактометричний метод, що ґрунтується на вимірюванні показників заломлення рідких систем, застосовують для ідентифікації речовин, визначення їх структурних формул і чистоти, а також для визначення концентрації розчинів, яку знаходять за графіком її залежності від показників заломлення. Рефрактометричний метод є дуже поширеним стандартизованим експрес-методом визначення вмісту жирів, білків і вуглеводів у харчових продуктах.

1.1 Рефракція

Під дією зовнішнього електричного поля в структурі молекул (атомів, іонів) відбуваються низка суттєвих змін, а самі молекули деформуються. Всі ці зміни називаються **поляризацією** речовини. Поляризація, віднесена до одного молю речовини, називається мольною поляризацією. Взагалі повна поляризація одного молю молекул речовини складається з поляризації електронів, атомних ядер і орієнтаційної поляризації самих молекул. Орієнтаційна поляризація відображає прагнення полярних молекул під дією зовнішнього електричного поля орієнтуватися вздовж його напрямку. Атомна, або як кажуть ядерна, поляризація виникає внаслідок зміщення ядер атомів до негативного полюсу зовнішнього електричного поля. Електронна поляризація виникає унаслідок деформації і зміщення електронних хмар атомів до позитивного полюсу електричного поля.

Поляризація молекул і атомів виникає також під дією перемінного електричного поля, яке виникає в прозорих речовинах, коли через них проходять електромагнітні коливання, наприклад проміні видимого світла. Загальна поляризація зменшується при збільшенні частоти прикладеного поля. За частоти поля $\sim 10^{10}$ Гц орієнтаційна поляризація прагне до нуля, оскільки орієнтація диполів за цих частот не встигає за зміною полю. Ядерна поляризація зникає за частот порядку 10^{13} Гц, оскільки за такої частоти ядра атомів не встигають зміщуватися. Таким чином, перемінне електромагнітне поле, що утворюється в речовинах під дією променів світла з частотою 10^{15} Гц, може викликати тільки електронну поляризацію.

Оптична поляризація, тобто зміщення електронів, під дією променів видимого світла називається **рефракцією**. Рефракцію 1 моля речовини називають мольною рефракцією – R . Величина мольної рефракції визначається хімічною природою речовини і практично не залежить від температури та агрегатного стану речовини.

Експериментально було встановлено, що рефракція молекул є сумою рефракцій окремих атомів та зв'язків, що входять до її складу. Ця властивість рефракції називається **адитивністю**. Загальна рефракція молекул розраховується за рівнянням:

$$R = \sum n \cdot R_{am} + \sum n \cdot R_{зв} + \sum n \cdot R_{цик} , \quad (1.1)$$

де R_{am} – рефракція атомів; $R_{зв}$ – рефракція зв'язків (подвійних, потрійних); $R_{цик}$ – рефракція циклів (чотири-, п'яти- та шестичленні); n – число атомів, зв'язків, циклів у молекулах відповідно.

Адитивність рефракції можна пояснити тим, що зміщення електронів та електронних груп майже не залежить від того, до яких молекул такі групи входять. Так, рефракцію бензолу, виходячи з класичної формули Кекуле, розраховують за рівнянням:

$$R = 6R_C + 6R_H + 3R_{=} + R_{цик}, \quad (1.2)$$

де R_C , R_H – рефракції атомів Карбону та Гідрогену; $R_{=}$ – рефракція подвійного зв'язку $C=C$; $R_{цик}$ – рефракція шестичленного циклу атомів Карбону.

Значення більшості атомних рефракцій містяться у довідниках фізико-хімічних величин з вказівкою, до якого атомного угруповання входить той чи інший атом. У табл. 1.1 наведено рефракції деяких атомів, зв'язків і циклів, що розраховані за методом Ейзенлора.

Таблиця 1.1 – Рефракції атомів, зв'язків і циклів по Ейзенлору

Складові частини молекул	Рефракція, см ³ /моль	Складові частини молекул	Рефракція, см ³ /моль
Атом Гідрогену	1,100	Атом Броду	8,865
Атом Карбону	2,418	Нітроген, що міститься у первинних амінах	2,322
Оксиген, що міститься у гідроксильній групі	1,525	Подвійний зв'язок ($C=C$)	1,733
Оксиген що міститься у карбонільній групі	2,211	Потрійний зв'язок ($C\equiv C$)	2,398
Оксиген, що входить до складу етерів	1,643	Шестичленний цикл з атомів Карбону	-0,15
Атом Хлору	5,967	Чотиричленний цикл з атомів Карбону	0,48

Користуючись значеннями атомних реакцій, розраховують значення мольних рефракцій органічних речовин. Так, для бензолу, виходячи з рівняння 1.2, теоретично розраховане значення мольної рефракції буде дорівнювати:

$$R^m = 6 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,1 + 3 \cdot 1,733 - 0,15 = 26,157 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Адитивність рефракції – це властивість, що дозволяє у простий і надійний спосіб перевірити вірність припустимої будови молекул органічних речовин. Для сполук, що мають однакою емпіричну формулу але різні структурні формули, розраховані значення рефракції будуть різні.

1.2 Заломлення світла

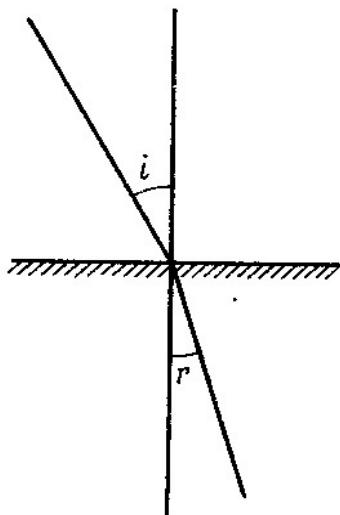
Дослідних шляхом було встановлено, що рефракція є функцією показника заломлення світла. **Показник заломлення** – це фізична величина, що характеризує зміну напрямку руху променів світла на межі поділу двох середовищ з різною оптичною густиною. Зміна напрямку руху променів світла на межі поділу фаз пов'язана з різною швидкістю їх руху у різних середовищах. Фактично показник заломлення визначається як відношення швидкості поширення світла у вакуумі до швидкості його розповсюдження у досліджуваній речовині. На

практиці показник заломлення речовин вимірюють по відношенню не до вакууму, а до атмосферного повітря (помилка при цьому незначна).

Чисельно показник заломлення дорівнює відношенню синуса кута падіння i до синуса кута заломлення r :

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} \quad (1.3)$$

На рис. 1.1 показано схему заломлення променя світла під час його переходу із середовища з меншою оптичною густиною у середовище з більшою оптичною густиною, наприклад з повітря у рідину.



Показник заломлення залежить від довжини хвилі падаючого світла і температури. Тому у довідниках, де приводяться значення показників заломлення, завжди вказують умови, за яких їх вимірювали. Найчастіше приводять значення n_D^{20} – показник заломлення, виміряний за температури 20°C для D -лінії спектру атомів Натрію.

Рисунок 1.1 – Заломлення променя світла на межі поділу двох середовищ з різною оптичною густиною: i – кут падіння; r – кут заломлення

Залежність між мольною рефракцією речовини та її показником заломлення характеризується рівнянням **Лоренца–Лорентца**:

$$R^D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (1.4)$$

де R^D , n , ρ , і M – відповідно дослідна мольна рефракція, показник заломлення, густина ($\text{г}/\text{см}^3$) і молярна маса речовини ($\text{г}/\text{моль}$).

Експериментальне визначення рефракції рідких речовин зводиться до вимірювання їх показників заломлення і густини. Далі, користуючись рівнянням Лоренца-Лорентца, можна розрахувати дослідну мольну рефракцію будь-якої речовини. Так, для бензолу дослідне значення мольної рефракції – R^D дорівнює:

$$R^D = \frac{1,5011^2 - 1}{1,5011^2 + 2} \cdot \frac{78,12}{0,879} = 26,188 \text{ см}^3/\text{моль},$$

де $n = 1,5011$ – показник заломлення бензолу; $\rho = 0,879 \text{ г}/\text{см}^3$ – густина бензолу і $M = 78,12 \text{ г}/\text{моль}$ – його молярна маса.

Збіг значень рефракцій, що були одержані дослідним шляхом і теоретично розраховані за атомними рефракціями, однозначно свідчить про точність складу і правильність структурної формули досліджуваної речовини. Погрішність під час такого визначення не повинна перевищувати $0,3 \text{ см}^3/\text{моль}$.

У даному випадку різниця значень мольних рефракцій бензолу, розрахованих теоретично за величинами атомних рефракцій і визначених дослідним шляхом, становить лише $0,031 \text{ см}^3/\text{моль}$, що свідчить про правильність структурної формули бензолу.

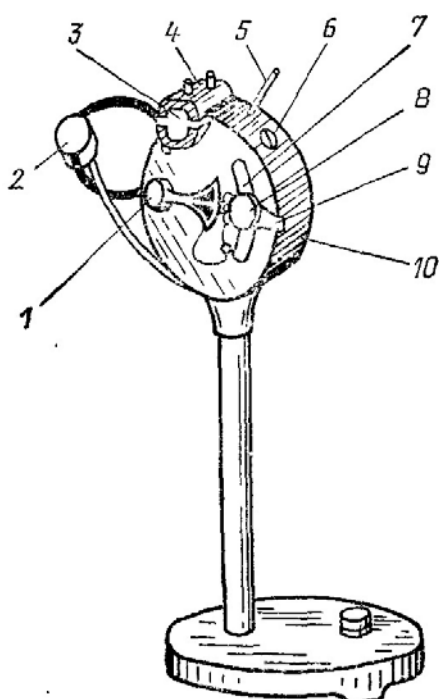
Показники заломлення визначають за допомогою приладів, які називають рефрактометрами. Найбільш поширеними на цей час є рефрактометри Аббе, на основі яких розроблені вітчизняні рефрактометри типу РЛУ, РПЛ, ИРФ тощо. Існуючі рефрактометри сконструйовані для застосування денного світла, але калібрують значення показників заломлення на довжині хвилі $589,3 \text{ нм}$.

2.3 Порядок роботи на рефрактометрі РПЛ-3

Основні частини рефрактометра – дві прямокутні призми і зорова труба для визначення граничного кута падіння. У зорову трубу умонтований компенсатор, який запобігає утворенню спектру. Призми складені так, що між ними залишається щілина, куди приміщують краплину досліджуваної рідини. Напроти призм є світлова щілина, через яку світло попадає на призму. Світло, що проходить крізь призму, заломлюється на межі призма-рідина, утворюючи при цьому різку границю світла і тіні. Положення цієї границі на шкалі вказує на величину показника заломлення.

Під час роботи на рефрактометрі досліджувану рідину наносять на нижню призму і закривають верхньою. Поворотом важеля окуляра усувається райдужність і встановлюють різкість. Обертанням головки окуляра встановлюють на фокус, після чого переміщують рукоятку окуляра до збігання візирної лінії з межею світла і тіні і фіксують показання шкали.

Шкала рефрактометра має два ряди поділок: ліворуч нанесені значення показника заломлення, праворуч – процентний вміст розчиненої речовини. Досліджуваний розчин змивають з поверхні призми дистильованою водою і витирають фільтрувальним папірцем.



Перед початком роботи перевіряють нульову точку приладу. С цією метою між двома призмами наносять 1...2 краплі дистильованої води, і переміщують рукоятку окуляра до збігання візирної лінії з лінією розділу світлої і темної частин поля.

Перевіряють правильність настройки приладу за показником заломлення дистильованої води, значення якого за температури 20°C повинно дорівнювати $1,333$. Якщо цього немає необхідно підтягнути гвинт у необхідне положення за допомогою штифту.

Рисунок 1.2 – Рефрактометр РПЛ-3: 1 – важіль для обертання компенсатору; 2 – дзеркало; 3 – камера для призми; 4 – рухома частина камери; 5 – термометр; 6 – штифт; 7 – шкала; 8 – окуляр; 9 – рукоятка для переміщення окуляра; 10 – корпус

Лабораторна робота № 1

Визначення імовірних структурних формул органічних сполук

Обладнання та хімічний посуд: рефрактометр РПЛ-3; хімічні стакани об'ємом 100 мл; скляні палички; фільтрувальний папір.

Реактиви та матеріали: пропанол-1 або етилметиловий етер; бутанол-1 або діетиловий етер; етилетаноат або масляна кислота; дистильована вода.

Мета роботи: Рефрактометричним методом визначити структурні формули органічних речовин.

Методика виконання роботи

У викладача одержують склянку з досліджуваною органічною речовиною з відомою емпіричною формулою. У табл. 1.2 наведені можливі назви цієї речовини та її густину. На рефрактометрі вимірюють показник заломлення цієї речовини. Розраховують молярну масу цієї речовини. Підставляють одержані значення показника заломлення, молярної маси і густини в рівняння Лоренца-Лорентца і визначають дослідне значення рефракції речовини – R^o .

Користуючись правилом адитивності рефракції за рівнянням 1.3 розраховують теоретичне значення рефракції для кожної з передбачуваних структур речовини – R^m . Теоретично розраховані значення рефракції порівнюють з рефракцією даної речовини, яку було знайдено дослідним шляхом.

Найбільш імовірною структурною формулою досліджуваної речовини є формула, для якої теоретично розраховане значення рефракції співпадає з її дослідним значенням. Для такої структури розбіжність значень (погрішність визначення) не повинна перевищувати $0,3 \text{ см}^3/\text{моль}$:

$$\delta = \pm(R^m - R^o) \quad (1.5)$$

Одержані результати вимірювань і розрахунків заносять до табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Результати рефрактометричного аналізу

Емпірична формула речовини	Можлива назва речовини	Густина ρ_0 , г/см ³	Молярна маса, г/моль	Показник заломлення	Рефракція дослідна, см ³ /моль	Рефракція теоретична, см ³ /моль	Погрішність, δ см ³ /моль
C ₃ H ₈ O	Пропанол-1	0,808					
	Етилметиловий етер	0,726					
C ₄ H ₁₀ O	Бутанол-1	0,806					
	Диетиловий етер	0,714					
C ₄ H ₈ O ₂	Бутанова кислота	0,958					
	Етилетаноат	0,901					

За результатами досліджень формулюють висновки, де наводять структурні формули досліджуваних речовин.

Лабораторна робота № 2

Визначення вмісту зв'язаної води у харчових біополімерах

Обладнання та хімічний посуд: рефрактометр РПЛ-3; хімічні стакани об'ємом 100 мл; піпетка ємністю 10 мл; скляна паличка; склянки об'ємом 50 мл з притертими пробками.

Реактиви та матеріали: цукор білий; дистильована вода; желатин або крохмаль; фільтрувальний папір.

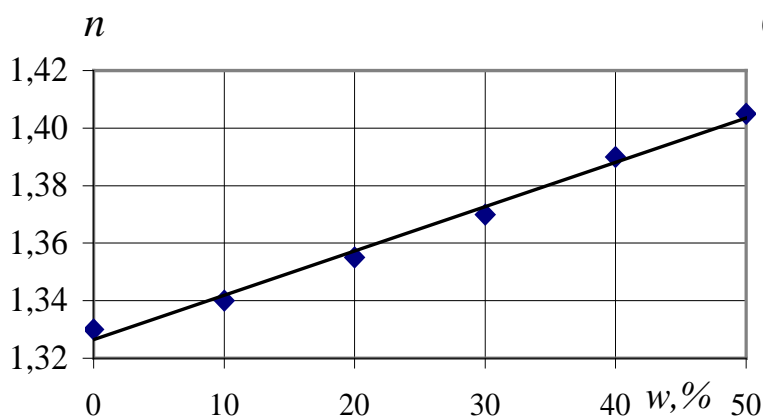
Мета роботи. Рефрактометричним методом визначити кількість зв'язаної води у харчових біополімерах.

Методика виконання роботи

Відомо, що показник заломлення розчинів залежить від їх концентрації, причому спостерігається прямо пропорційна залежність між ними. Тобто, знаючи показники заломлення 3...5 розчинів з відомим вмістом розчиненої речовини, можна визначити концентрацію розчину за будь якого вмісту цієї речовини.

Суть даної роботи полягає в тому, що наважку біополімеру опускають в розчин цукру, концентрацію якого вимірюють рефрактометричним методом, користуючись попередньо побудованим калібрувальним графіком. Під час набрякання полімер поглинає воду із розчину цукру, внаслідок чого концентрація останнього збільшується. За збільшенням концентрації розчину цукру визначають кількість поглинутої полімером води.

Побудова калібрувального графіку. Готується 5 розчинів цукру з відомими концентраціями в інтервалі від 10 до 50 %. За допомогою рефрактометра вимірюють показники заломлення кожного розчину. За результатами вимірювання



будують калібрувальний графік. Для цього на вісі абсцис відкладають концентрацію розчину цукру у відсотках, а на вісі ординат – значення показника заломлення. На рис. 1.3 наведено приклад такого калібрувального графіку.

Рисунок 1.3 – Зразок

калібрувального графіку

Техніка визначення. В окремій склянці готують розчин цукру з концентрацією ~8...20 %, рефрактометром вимірюють його показник заломлення – n_1 і за калібрувальним графіком визначають точну концентрацію C_1 . На аналітичних вагах з точністю до 0,001 г зважують зразок крохмалю або желатини масою $m \cong 4$ г. У хімічний стакан ємністю 100 мл піпеткою відбирають 10 мл розчину цукру визначеної вихідної концентрації – C_1 і висипають туди наважку крохмалю або желатини для набрякання. Користуючись табл. 1.3, в якій наведено

значення густини розчинів цукру ρ , визначають масу цього розчину – m_1 за формулою: $m_1 = \rho \cdot V$, де $V = 10$ мл – об'єм узятого розчину цукру.

Після набрякання полімеру і зв'язування ним частини води, процес якого триває 25...39 хв., з розчину цукру обережно відбирають прозору краплину і знову вимірюють показник заломлення – n_2 . За калібрувальним графіком знаходять рівноважну концентрацію розчину цукру після набрякання – C_2 .

Таблиця 1.3 – Густина розчинів цукру за температури 293 К

Концентрація розчину, мас. %	Густина розчину, г/мл	Концентрація розчину, мас. %	Густина розчину, г/мл
8	1,029	14	1,054
9	1,034	15	1,059
10	1,038	16	1,063
11	1,042	17	1,067
12	1,046	18	1,072
13	1,050	19	1,076

Розрахунки і оформлення роботи. Кількість зв'язаної води зразком біополімеру розраховують за формулою:

$$g = \frac{a \cdot m}{100} + m_1 \frac{C_2 - C_1}{C_2}, \quad (1.6)$$

де g – кількість зв'язаної води, г; a – вологість біополімеру (значення надається викладачем), %; m – маса наважки біополімеру (крохмалю, або желатину), г; m_1 – маса розчину цукру, г; C_1 – вихідна концентрація розчину цукру, %; C_2 – рівноважна концентрація розчину цукру, %.

Кількість води, що поглинається 1 кг сухого біополімеру, визначається за формулою:

$$X = 1000 \cdot \frac{g}{m} \text{ мл.} \quad (1.7)$$

Результати вимірювань заносять до табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Результати визначення кількості зв'язаної біополімером води

№ зразка	m , г	a , %	m_1 , г	n_1	C_1 , %	n_2	C_2 , %	g , г	X , мл
1									

За результатами досліджень формулюють відповідні висновки.

Завдання для самостійної роботи

Контрольні питання для самоперевірки

1. Які задачі дозволяє розв'язувати рефрактометричний метод аналізу? Наведіть приклади застосування рефрактометричного методу аналізу під час контролю якості продуктової сировини та харчової продукції.

2. Що являє собою поляризація молекул? Від чого вона залежить?
3. Дайте характеристику складовим частинам поляризації. Як впливає на їх величину частота перемінного електричного поля?
4. Що таке рефракція і від чого вона залежить? Що таке мольна рефракція?
5. Наведіть і зробіть аналіз рівняння Лоренца-Лорентца.
6. У чому полягає суть правила адитивності мольної рефракції. Наведіть аналітичний вираз цієї властивості?
7. Що вимірює рефрактометр? Поясніть принцип роботи рефрактометра.
8. У чому полягає суть явища заломлення? Наведіть схему руху променів світла під час їх переходу у середовище з більшою оптичною густиною.
9. Що таке показник заломлення? Як він залежить від концентрації розчину?
10. Наведіть техніку визначення структурних формул речовини рефрактометричним методом.
11. Наведіть техніку будування калібрувального графіку.
12. Наведіть техніку визначення концентрації розчинів рефрактометричним методом.

Приклади розв'язання типових завдань

Приклад 1.1 Визначити мольну рефракцію тетраклорметану, якщо його показник заломлення становить 1,4603, а густина – 1,604 г/мл. Порівняти одержане значення мольної рефракції з її значенням, розрахованим за таблицями атомних рефракцій.

Розв'язок.

Мольну рефракцію речовин розраховують за рівнянням Лоренца-Лорентца:

$$R^{\delta} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1,4603^2 - 1}{1,4603^2 + 2} \cdot \frac{154}{1,604} = 26,28 \text{ см}^3/\text{моль},$$

де n , ρ і M – показник заломлення, густина і молярна маса CCl_4 відповідно.

З табл. 1.1 вибирають атомні рефракції Карбону $R = 2,418$ і Хлору $R = 5,967$, за правилом адитивності визначають теоретичне значення мольної рефракції CCl_4 :

$$R_{\text{CCl}_4}^m = R_C + 4R_{Cl} = 2,418 + 4 \cdot 5,967 = 26,29 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Погрішність визначення розраховують за формулою:

$$\delta = \pm(R^m - R^{\delta}) = 26,29 - 26,28 = 0,01 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Збіжність одержаних результатів цілком задовільна.

Приклад 1.2 Рефрактометричним методом установіть точну структурну формулу рідкої сполуки, якщо її емпірична формула – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Показник заломлення сполуки дорівнює 1,343.

Розв'язок.

Емпіричну формулу $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ мають три органічні сполуки – етанова (оцтова) кислота, метилметаноат (метиловий естер мурашиної кислоти) і оксиетаналь (глікольальдегід). Останній за стандартних умов являє собою безбарвні пластини, а не рідину, і тому не розглядається.

У довіднику фізико-хімічних величин знаходять значення густини оцтової кислоти – 1,05 г/см³, підставляють у рівняння Лоренца-Лорентца і розраховують мольну рефракцію СН₃СООН:

$$R_{\text{кисл.}}^{\text{досл.}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1,343^2 - 1}{1,343^2 + 2} \cdot \frac{60,05}{1,05} = 12,09 \text{ см}^3/\text{моль},$$

де $M = 60,05$ – молярна маса СН₃СООН.

До складу молекули оцтової кислоти входять 2 атоми Карбону, 4 атоми Гідрогену, 1 атом Оксигену карбонільного та 1 атом Оксигену гідроксильного. У табл. 1.1 знаходять значення атомних рефракцій цих елементів і за правилом адитивності розраховують теоретичне значення мольної рефракції кислоти:

$$R_{\text{кисл.}}^{\text{теор.}} = 2R_C + 4R_H + R_{O_{\text{карб.}}} + R_{O_{\text{гидр.}}} = 2 \cdot 2,418 + 4 \cdot 1,1 + 2,211 + 1,525 = 12,97 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Різниця в значеннях рефракції оцтової кислоти, визначеної теоретично і дослідним шляхом, становить:

$$\delta = \pm(R^m - R^d) = 12,97 - 12,09 = 0,89 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Оскільки одержана розбіжність значень (погрішність визначення) перевищує максимально допустиму величину у 0,3 см³/моль, то можна зробити висновок, що досліджувана речовина не є оцтовою кислотою.

У довіднику фізико-хімічних величин знаходять значення густини метилметаноату – 0,97 г/см³, підставляють у рівняння Лоренца-Лорентца і розраховують мольну рефракцію НСООСН₃:

$$R_{\text{естеру}}^{\text{досл.}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1,343^2 - 1}{1,343^2 + 2} \cdot \frac{60,05}{0,97} = 13,08 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

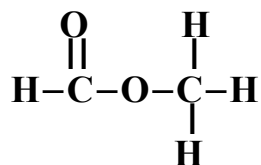
До складу молекули метилметаноату входять 2 атоми Карбону, 8 атомів Гідрогену, 1 атом Оксигену карбонільного та 1 атом Оксигену етерного. У табл. 1.1 знаходять значення атомних рефракцій вищевказаних елементів і за правилом адитивності розраховують значення мольної рефракції метилметаноату:

$$R_{\text{естеру}}^{\text{теор.}} = 2R_C + 4R_H + R_{O_{\text{карб.}}} + R_{O_{\text{гидр.}}} = 2 \cdot 2,418 + 4 \cdot 1,1 + 2,211 + 1,643 = 13,09 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Різниця в значеннях рефракції метилметаноату, визначених теоретично і дослідним шляхом становить:

$$\delta = \pm(R^m - R^d) = 13,09 - 13,08 = 0,01 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Збіжність одержаних результатів цілком задовільна, тобто досліджувана речовина є естером – метилметаноатом, який має таку структурну формулу:

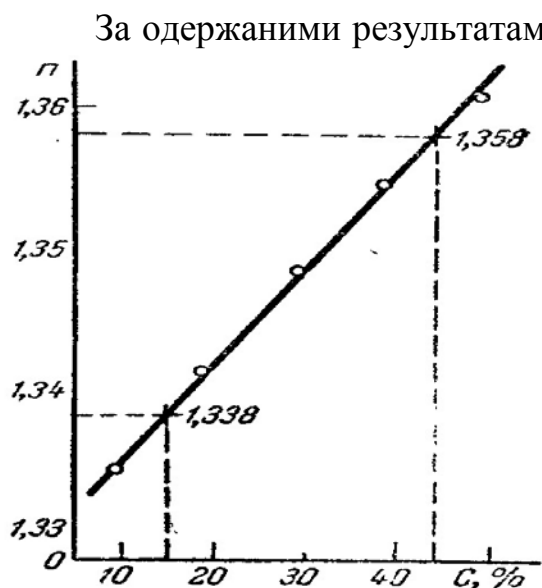


Приклад 1.3 Визначте склади двох водно-ацетонових сумішей, якщо їх показники заломлення дорівнювали відповідно 1,339 і 1,358.

Розв'язок.

Для розв'язання задачі будується калібрувальний графік, що характеризує залежність показника заломлення водно-ацетонової суміші від її складу. Для цього готується 5 сумішей з відомим складом і вимірюються їх показники заломлення. При цьому одержано такі результати:

Вміст ацетону у суміші, мас. %	10	20	30	40	50
Показник заломлення	1,334	1,341	1,349	1,355	1,361



За одержаними результатами будується калібрувальний графік (рис. 1.4). На осі ординат відмічаємо точки, що відповідають значенням показників заломлення досліджуваних сумішей – 1,339 і 1,358. Від точок проводиться пунктирна лінія паралельно осі абсцис до її перетину з графіком і з точки перетину лінія опускається на вісь абсцис. На вісі абсцис знаходимо, що показникам заломлення 1,339 і 1,358 відповідають суміші, що містять 15 і 45 % ацетону. Вміст води у сумішах відповідно дорівнює 85 і 55 %.

Рисунок 1.4 – Залежність показника заломлення водно-ацетонової суміші від її складу

Задачі для самостійного розв'язання

1.1 Визначте склад двох водних розчинів пропанолу, якщо їх показники заломлення дорівнюють відповідно 1,347 і 1,362. Залежність показників заломлення водних розчинів пропанолу від їх складу має такий характер:

Вміст пропанолу у суміші, мас. %	0	10	20	30	40
Показник заломлення	1,3333	1,3431	1,3523	1,3591	1,3652

1.2 Визначте склад двох водних розчинів гліцерину, якщо їх показники заломлення дорівнюють відповідно 1,405 і 1,458. Залежність показників заломлення водних розчинів пропанолу від їх складу має такий характер:

Вміст гліцерину у суміші, мас. %	0	24	45,7	65,4	83,4	100
Показник заломлення	1,3333	1,3627	1,3915	1,4211	1,4484	1,474

1.3 Визначте концентрацію двох розчинів оцтової кислоти, якщо їх показники заломлення дорівнюють відповідно 1,3385 і 1,351. Залежність показників заломлення розчинів оцтової кислоти від їх складу має такий характер:

Вміст оцтової кислоти, мас. %	0	5	12	16	19,25	27
Показник заломлення	1,3333	1,3365	1,3415	1,3445	1,3468	1,353

1.4 Користуючись калібрувальним графіком, визначте концентрацію двох розчинів етилового спирту, якщо їх показники заломлення дорівнюють відповідно 1,343 і 1,358. Залежність показників заломлення водних розчинів етилового спирту від їх складу має такий характер:

Вміст етилового спирту, мас. %	0	10	20	30	40	50
Показник заломлення	1,333	1,340	1,347	1,3534	1,358	1,361

1.5 Показник заломлення цукрового сиропу до упарювання становив 1,3455, а після упарювання – 1,4025. Визначити скільки літрів води випарувалося з 10 л вихідного сиропу, приймаючи, що між концентрацією цукру і показником заломлення в цьому інтервалі температур існує лінійна залежність.

1.6 Під час визначення жиру у порошку-какао для обробки наважки масою 1,5 г було взято 2,5 мл монобромнафталіну, показник заломлення якого дорівнює 1,657. Показник заломлення монобромнафталіну після вилучення з нього жиру зменшився до 1,642. Визначити вміст жиру в какао, якщо відомо, що показник заломлення чистого жиру дорівнює 1,463, а його густина – 0,926 г/мл.

1.7-1.12 Визначте мольну рефракцію сполук, наведених нижче у таблиці. Порівняйте одержане значення мольної рефракції з її значенням, розрахованим за таблицями атомних рефракцій. Встановіть точну структурну формулу сполуки із вказаних можливих.

№ задачі	Емпірична формула	Можливі назви сполук	Густина г/см ³	Показник заломлення
1.7	C ₃ H ₆ O ₂	етилметаноат (етилформіат)	0,9168	1,3603
		пропановая кислота	0,9985	
		гліцидний спирт (2,3-епокси-1-пропанол)	1,1143	
1.8	C ₅ H ₁₂ O	1-пентанол (аміловий спирт)	0,8144	1,4101
		изобутилметиловий етер	0,7507	
1.9	C ₃ H ₆ O	аліловий спирт (2-пропен-1-ол)	0,8540	1,3591
		ацетон (2-пропанон)	0,7908	
		оксид пропілену (1,2-епоксипропан)	0,8590	
1.10	C ₅ H ₈ O ₂	2,3-пентадион	0,9565	1,4322
		пентенова кислота	0,9848	
		лактон 4-оксипентанової кислоти	1,0465	
1.11	C ₄ H ₆ O	дивініловий етер	0,774	1,4366
		котоновий альдегід (2-бутеналь)	0,851	
1.12	C ₈ H ₈ O	метилфенилкетон (ацетилбензол)	1,0260	1,5342
		вінілфениловий етер	0,7589	
		о-метилбензальдегід	1,0390	

Розділ 2. Фотоколориметричний метод аналізу

2.1 Закономірності поглинання світла забарвленими розчинами

Фотоколориметричний метод є одним з найпоширеніших фізико-хімічних методів аналізу. Він широко застосовується для контролю якості питної води, ліків, продовольчої сировини і харчової продукції. Так, фотоколориметричний метод є стандартизованим методом визначення загального вмісту білків та цукрів у багатьох харчових продуктах.

Фотоколориметричний аналіз ґрунтується на здатності забарвлених розчинів поглинати сонячні промені. Поглинання речовинами сонячних променів підкоряється закону Бугера-Ламберта-Бера – “Здатність середовища поглинати світлову енергію прямо пропорційна кількості молекул, що поглинають світло, і товщині шару цієї суміші”. Тобто світловий потік інтенсивністю I_0 , проходячи крізь шар розчину, частково поглинається і виходить з розчину з дещо меншою інтенсивністю I .

Математично закон Бугера-Ламберта-Бера можна виразити рівнянням:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot C \cdot l}, \quad (2.1)$$

де I – інтенсивність випромінювання (променів світла), що пройшло через розчин;
 I_0 – інтенсивність вихідного випромінювання; ε – молярний коефіцієнт поглинання;
 C – молярна концентрація розчину, моль/л; l – товщина шару розчину, см.

У логарифмічному вигляді рівняння 2.1 матиме такий вигляд:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l. \quad (2.2)$$

Відношення $\lg \frac{I_0}{I}$, яке фактично являє собою логарифм інтенсивності поглинутого розчином світла, називають **оптичною густиною** і позначають літерою D . Таким чином,

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l. \quad (2.3)$$

Оптична густина характеризує здатність забарвлених розчинів поглинати світлові промені певної довжини. У залежності від довжини поглинутих світлових хвиль розчини придбають різний колір.

Якщо $C = 1$ моль/л і $l = 1$ см, то молярний коефіцієнт ε чисельно дорівнює оптичній густині розчину. За сталої температури і застосовної довжини хвилі світла величина ε визначається тільки природою розчинених речовин. Молярний коефіцієнт поглинання характеризує чутливість фотометричної реакції і являє собою сталу величину для забарвленої сполуки.

Закон Бугера-Ламберта-Бера виконується для дуже розбавлених розчинів, тому під час застосування фотоколориметричного аналізу досліджувані розчини доводиться розводити. Як видно з рівняння (2.3), оптична густина розбавлених забарвлених розчинів прямо пропорційна їх концентрації. Порівнюючи оптичні густини розчинів відомої концентрації (стандартних розчинів) і оптичну густину

досліджуваного розчину, визначають концентрацію останнього. Концентрація розчину повинна бути такою, щоб його оптична густина знаходилася в інтервалі 0,1...0,6. За вказаних значень D помилка визначення концентрації розчину буде мінімальною. Попадання в оптимальний інтервал значень оптичної густини забезпечується контролем товщини шару розчинів, які наливають у спеціальні прямокутні посудини – кювети, що мають різну ширину. Існує низка кювет з робочою товщиною шару від 1 до 50 мм.

Фотометричним аналізом користуються, як правило, для визначення концентрації забарвлених розчинів. Однак цей метод також можна застосувати для дослідження безбарвних речовин, якщо вони можуть утворювати забарвлені сполуки з іншими реактивами або реагують з якоюсь кольоровою речовиною.

2.2 Порядок роботи на фотоелектроколориметрі КФК-2

Прилади, що вимірюють оптичну густина розчинів, називають фотоелектроколориметрами (ФЕК). Принцип роботи ФЕКу полягає у порівнянні інтенсивності потоків світла, що пройшов через розчинник (I_0) і через досліджуваний розчин (I). Сучасні прилади дозволяють проводити вимірювання у видимій області спектру (довжина хвиль – 400...760 нм), а також в ультрафіолетовій (300...400 нм) і інфрачервоній (760...1000 нм) областях. Приймачами випромінювання є фотоелементи різних типів, а монохроматизують випромінювання за допомогою світлофільтрів, що пропускають промені світла лише у певному інтервалі довжини хвилі. Світлофільтри вибирають так, щоб спектральні ділянки максимального поглинання променів розчином і максимального пропускання їх світлофільтром співпадали. Тобто, розчини жовтого кольору вимірюють звичайно на синіх світлофільтрах; червоні розчини – на зелених і т.д. Товщину кювет для аналізу розчинів вибирають такої, щоб значення їх оптичної густини знаходились в інтервалі 0,1...0,7.

Найбільш поширеними фотоелектроколориметрами є однопроменеві моделі типу КФК – колориметри фотоелектричні концентраційні. На рис. 2.1 наведено оптичну схему фотоелектроколориметру КФК-2.

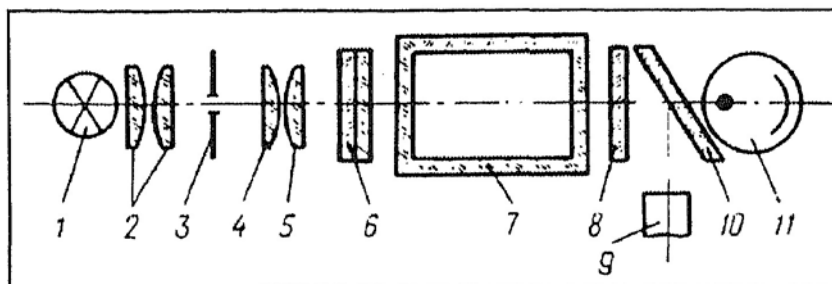


Рисунок 2.1 – Оптична схема фотоелектроколориметру КФК-2: 1 – джерело світла; 2 – конденсатор; 3 – діафрагма; 4,5 – лінзи об'єктиву; 6 – світлофільтр; 7 – кювета; 8 – захисне скло; 9 – фотодіод ФД-7К (590...980 нм); 10 – пластинка, що ділить світловий потік на два; 11 – фотоелемент Ф-26 (315...540 нм)

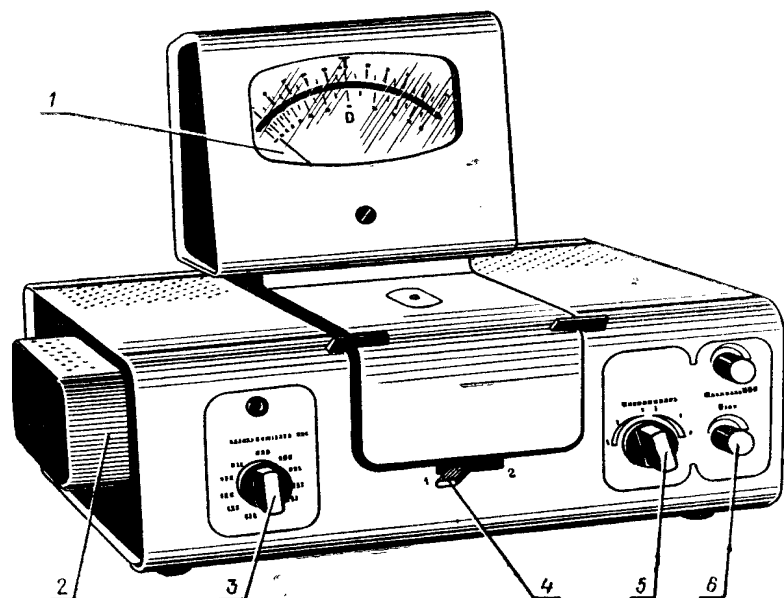
Спектральний діапазон роботи КФК-2, зовнішній вигляд якого приведено на рис. 2.2, становить 315...980 нм. Діапазон довжин хвиль, які фіксують фото-

електроколориметри, розбитий на спектральні інтервали по 20...45 нм за допомогою світлофільтрів. У табл. 2.1 вказані довжини хвиль, що відповідають максимальному пропусканню променів світлофільтрів фотоелектроколориметра КФК-2.

Таблиця 2.1 – Спектральні характеристики світлофільтрів КФК-2

№ світлофільтру	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Довжина хвилі, що відповідає максимуму пропускання, нм	315	364	400	440	490	540	590	670	750	870
Ширина полоси пропускання, нм	35±15	25±10	45±10	40±15	35±10	25±10	25±10	20±5	20±5	25±5

Техніка вимірювання оптичної густини. Колориметр включають у мережу за 15 хвилин до початку вимірювання і прогрівають з відкритою кришкою відділення для кювет. За допомогою ручки – 3 вводять необхідний світлофільтр. Ручкою “Точно” встановлюють стрілку мікроамперметру на нуль по верхній шкалі. Встановлюють мінімальну чутливість приладу. Для цього ручку “Чутливість” ставлять у положення – “1”, а ручку “Установка 100 грубо” – у крайнє ліве положення. У світловий потік поміщають кювету з дистильованою водою, закривають кришку відділення для кювет і коректують установку стрілки мікроамперметру на нуль за шкалою пропускання (верхня шкала). Для цього ручками “Установка 100 грубо” і “Точно” встановлюють стрілку на шкалі відліку на цифри “100/0”. Ручка “Чутливість” при цьому може знаходитись в одному з 3-х



положень “1”, “2” або “3”. У відділення для кювет ставлять кювету з досліджуваним розчином. Переміщенням ручки – 4 у положення “2” кювету з дистильованою водою замінюють у світловому потоці на кювету з досліджуваним розчином. Після чого знімають показники на нижній шкалі мікроамперметру, яка відповідає значенням оптичної густини досліджуваного розчину.

Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд фотоелектроколориметру КФК-2: 1 – мікроамперметр із шкалою в одиницях оптичної густини; 2 – блок освітлення; 3 – ручка переключання світлофільтрів; 4 – ручка переміщення каретки з кюветами; 5 – ручка “Чутливість”, призначена для переключання фотоприймачів; 6 – ручка установки нуля

Лабораторна робота № 3

Фотоколориметричний метод визначення концентрації розчинів глюкози

Обладнання та хімічний посуд: фотоколориметр КФК-2; кювети товщиною 10 мм; мірні колби ємністю 50 мл; піпетка градуйована ємністю 10 мл, піпетка ємністю 20 мл; електроплитка; конічні колби ємністю 150 мл; годинник.

Реактиви та матеріали: стандартний водний розчин глюкози – 2,18 г/л $C_6H_{12}O_6$; 10%-ний розчин калій гексаціаноферату(III), $K_3[Fe(CN)_6]$; 1,25 M розчин калій гідроксиду, KOH; фільтрувальний папір.

Мета роботи: фотоколориметричним методом визначити концентрацію розчину глюкози.

Методика виконання роботи

Ціанідний фотоколориметричний метод застосовується для визначення вмісту редуруючих цукрів, наприклад, глюкози у водних розчинах. Метод ґрунтується на здатності редуруючих цукрів відновлювати у лужному середовищі $K_3[Fe(CN)_6]$ до $K_4[Fe(CN)_6]$. Ціанідний метод застосовується для аналізу розчинів, що містять 0,2...2 % цукру. Під час застосування цього методу вимірюють оптичну густину розчину, що містить надлишок калій гексаціанферату(III), що залишився після його реакції з глюкозою. Визначення концентрації глюкози у розчині здійснюється за допомогою попередньо побудованого калібрувального графіка, що показує залежність оптичної густини стандартного лужного розчину $K_3[Fe(CN)_6]$ від кількості глюкози, доданої до нього.

Побудова калібрувального графіку. Розчини глюкози безбарвні, тому визначення концентрації їх розчинів ґрунтується на здатності глюкози відновлювати у лужному середовищі $K_3[Fe(CN)_6]$, розчин якого має жовте забарвлення, до $K_4[Fe(CN)_6]$. Поглинання світла розчином зумовлене надлишком у ньому $K_3[Fe(CN)_6]$, що не прореагував з глюкозою. Під час вимірювання оптичної густини застосовують синій світофільтр. Користуючись стандартними розчинами глюкози, будують калібрувальний графік $D = f(C)$, який показує залежність оптичної густини розчину $K_3[Fe(CN)_6]$ від концентрації доданого до нього розчину глюкози. Зразок графіку наведено на рис. 2.3.

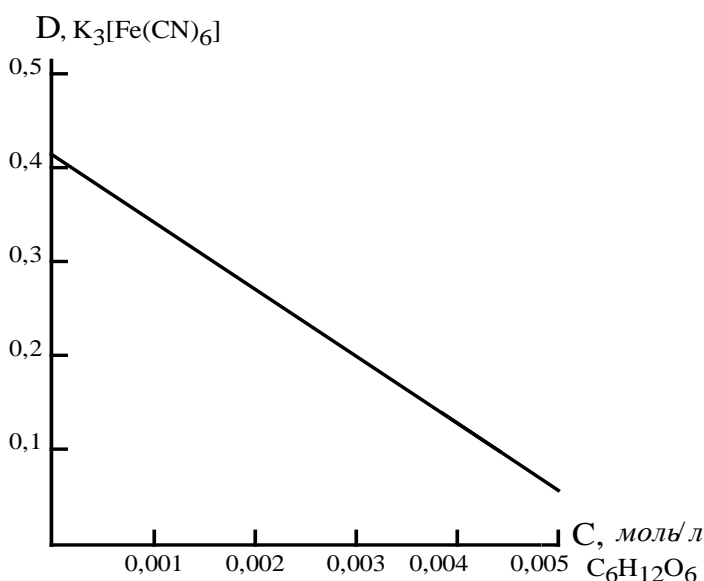


Рисунок 2.3 – Зразок калібрувального графіку

Техніка визначення. У 5 конічних термостійких колб ємністю 150 мл піпетками послідовно вносять по 20 мл розчину $K_3[Fe(CN)_6]$, 10 мл розчину KOH і відповідно 6,5; 7,0; 7,5; 8,0 і 8,5 мл стандартного розчину глюкози. Одержані суміші кип'ятять на електроплитці протягом 1 хв. Після охолодження розчини кількісно переносять у мірні колби ємністю 50 мл і доводять дистильованою водою до позначки. Проби одержаних розчинів послідовно переносять у кювету товщиною 1 см і вимірюють оптичну густину, застосовуючи синій світлофільтр №4. Як розчин порівняння застосовується дистильована вода. Результати вимірювань заносять до табл. 2.2. За результатами вимірювань будують калібрувальний графік.

Далі у викладача одержують розчин глюкози невідомої концентрації. Визначення концентрації цього розчину здійснюється за тією ж методикою, що й побудова калібрувального графіку. Аліквоту досліджуваного розчину об'ємом x мл ($x = 8 \dots 10$ мл) вносять у колбу ємністю 150 мл, додають 20 мл розчину $K_3[Fe(CN)_6]$, 10 мл розчину KOH і кип'ятять на електроплитці протягом 1 хв. Після охолодження розчин кількісно переносять в мірну колбу ємністю 50 мл і розводять водою до позначки. Далі на фотоколориметрі визначають оптичну густину досліджуваного розчину D_x .

Розрахунки і оформлення роботи. Розраховують значення молярної концентрації розчинів глюкози у кожній з колб, враховуючи, що в 1 мл стандартного розчину міститься 2,18 мг $C_6H_{12}O_6$:

$$C_i = \frac{2,18 \cdot V_i}{50 \cdot M}, \quad (2.4)$$

де M – молярна маса глюкози, г/моль; V_i – об'єми проб стандартного розчину глюкози; 50 – об'єм мірної колби, мл.

Значення концентрацій розчинів заносять до табл. 2.2. Користуючись калібрувальним графіком, знаходять концентрацію розчину глюкози C_x , що знаходиться в мірній колбі. Для цього на осі ординат знаходять точку, що відповідає значенню D_x , проводять пряму, паралельну осі абсцис, до перетину її з калібрувальною прямою. Із точки перетину опускають перпендикуляр до осі абсцис і знаходять концентрацію розчину.

Таблиця 2.2– Значення оптичної густини стандартних розчинів глюкози

Об'єм стандартного розчину глюкози V_i , мл	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
Молярна концентрація розчину, $C_i \cdot 10^3$, моль/л					
Оптична густина, D					

Концентрація досліджуваного розчину C визначається за формулою (2.5), в якій враховано розбавлення розчину ($x = \sim 10$ мл – об'єм узятого для аналізу розчину, який під час визначення розбавили у мірній колбі до 50 мл):

$$C = C_x \cdot \frac{50}{x} \cdot (\text{моль/л}). \quad (2.5)$$

Завдання для самостійної роботи

Контрольні питання для самоперевірки

1. Сформулюйте закон Бугера-Ламберта-Бера, наведіть його математичний вираз і зробіть аналіз.
2. За якою формулою визначається оптична густина розчинів? Поясніть її фізичний зміст. Від яких факторів залежить оптична густина забарвлених розчинів?
3. Поясніть фізичний зміст коефіцієнту молярного поглинання? Від чого залежить значення коефіцієнтів молярних поглинання речовин?
4. На яких явищах ґрунтується фотоколориметричний метод аналізу. Наведіть приклади застосування фотоколориметричного методу під час аналізу харчової продукції.
5. Що можна вимірювати за допомогою фотоколориметра? Наведіть оптичну схему фотоколориметра і поясніть принцип його роботи.
6. Чи можна застосовувати фотоколориметричний метод аналізу під час визначення концентрації безбарвних розчинів? Якщо це можливо, то наведіть відповідні приклади.
7. Поясніть методику побудови калібрувального графіку під час фотоколориметричного аналізу.
8. Яку роль виконують у фотоколориметричному методі аналізу світлофільтри? За якою ознакою їх вибирають?
9. Поясніть для чого у фотоколориметричному аналізі застосовують низку кювет різної товщини.
10. Наведіть методику визначення глюкози ціанідним фотоколориметричним методом. На якій хімічній реакції ґрунтується цей метод?

Приклад розв'язання типового завдання

Приклад 2.1 Визначити масу калій перманганату KMnO_4 , що міститься в розчині об'ємом 1 л, якщо оптична густина розчину, визначена в кюветі товщиною 2 см, дорівнювала 0,8. Молярний коефіцієнт поглинання розчину за $\lambda = 546$ мкм дорівнював 2420.

Розв'язок.

Користуючись рівнянням (2.1) розраховують молярну концентрацію розчину

$$C = \frac{D}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,8}{2420 \cdot 2} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Визначимо масу калій перманганату, що міститься в 1 л розчину:

$$m = C \cdot M \cdot V = 1,65 \cdot 10^{-4} \times 158 \times 1 = 0,026 \text{ г,}$$

де $M = 158$ – молярна маса калій перманганату; V – об'єм розчину.

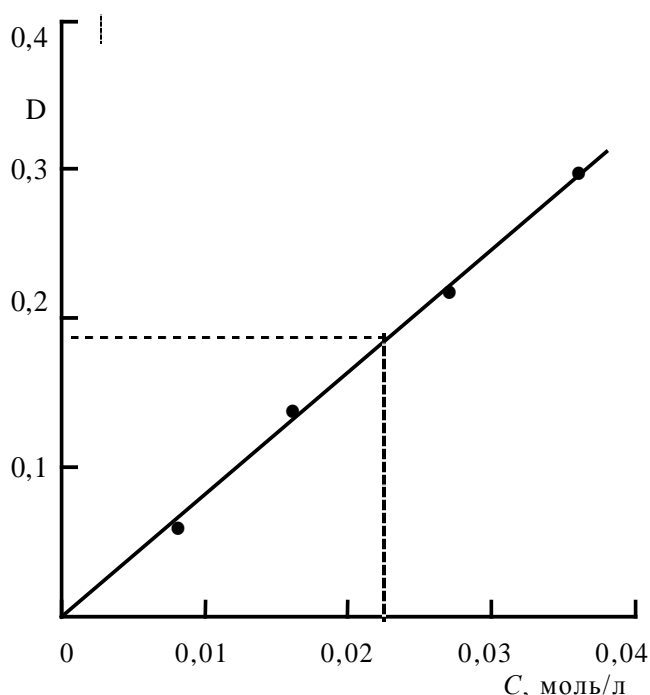
Приклад 2.2 Фотометричне визначення вмісту іонів феруму в упарених стічних водах ґрунтується на їх кольоровій реакції з сульфосаліциловою кислотою.

Під час аналізу було приготовано низку стандартних розчинів і виміряна їх оптична густина. Одержані результати наведені нижче у таблиці. Побудуйте калібрувальний графік і визначте концентрацію іонів Fe^{3+} у воді, якщо її оптична густина сягала 0,185. Визначте масу заліза, що міститься в 200 мл цієї води.

Молярна концентрація розчину, C , моль/л	0,008	0,016	0,027	0,037
Оптична густина, D	0,06	0,14	0,22	0,3

Розв'язок.

За одержаними результатами будується калібрувальний графік у координатах " $D-C$ ", де C – молярна концентрація іонів Fe^{3+} у стандартних розчинах, а D – їх оптична густина (рис. 2.4). Для цього на вісі абсцис відкладають значення концентрації іонів феруму, а на вісі ординат – оптичну густина розчину.



На вісі ординат знаходять точку, що відповідає значенню оптичної густини – 0,185. Від неї проводимо пунктирну лінію паралельно вісі абсцис до її перетину з калібрувальним графіком. З точки перетину опускаємо лінію на вісь абсцис і визначаємо, що концентрація іонів Fe^{3+} у стандартних розчинах Fe^{3+} у досліджуваному розчині становить 0,0226 моль/л.

Рисунок 2.4 – Калібрувальний графік залежності оптичної густини стічної води від концентрації в ній іонів феруму

Визначимо масу заліза, що міститься в 200 мл цього розчину:

$$m = C \cdot V \cdot M = 0,0226 \cdot 0,2 \cdot 55,847 = 0,252 \text{ г},$$

де $M = 55,847$ г/моль – молярна маса Феруму.

Задачі для самостійного розв'язання

2.1 Визначте концентрацію іонів Fe^{3+} у розчині, якщо до 1 мл цього розчину додали розчин амоній роданіду, ацетон, після чого довели об'єм розчину водою до 100 мл. Фотоколориметричне визначення проводилося у кюветі товщиною 2 см. Оптична густина забарвленого розчину за $\lambda = 480$ мкм дорівнювала 0,75, а молярний коефіцієнт поглинання $\varepsilon = 14000$.

2.2 Визначте концентрацію іонів Fe^{3+} у розчині, якщо під час фотоколориметричного визначення з сульфосаліциловою кислотою оптична густина цього розчину дорівнювала 0,45. Вимірювання проводилося за довжиною

хвилі світла – 416 мкм у кюветі товщиною 2 см. Стандартний розчин іонів Fe^{3+} за концентрацій 2 і 4 мг/л має оптичну густина 0,285 і 0,56 відповідно.

2.3 Із наважки мідного сплаву масою 0,35 г після її розчинення і обробки амоній гідроксидом було одержано 250 мл забарвленого розчину, оптична густина якого під час вимірювання у кюветі товщиною 1 см дорівнювала 0,2. Визначити масову частку міді у сплаві, якщо молярний коефіцієнт поглинання купрум аміакату дорівнює 450.

2.4 Молярний коефіцієнт поглинання забарвленого комплексу нікелю з бензоилдиоксимом за довжини хвилі 406 нм дорівнює 12000. Визначте мінімальну концентрацію іонів нікелю у розчині (в мг/мл), яка може бути визначена на фотоколориметрі у кюветі з товщиною шару 5 см, якщо мінімальна оптична густина, яку реєструє прилад дорівнює 0,02.

2.5 Чи можна фотоколориметричним методом контролювати вміст берилію у воді, якщо молярний коефіцієнт поглинання забарвленого комплексу берилію з ацетілацетоном за $\lambda = 295$ нм дорівнює 31600? Мінімальна оптична густина, яку реєструє прилад під час застосування кювет товщиною 5 см, дорівнює 0,025. Максимально допустима концентрація берилію у питній воді становить $4 \cdot 10^{-6}$ г/л.

2.6. Визначте молярний коефіцієнт поглинання іонів Купруму, якщо оптична густина розчину, що утворився під час розчинення 0,24 мг міді у 250 мл, за товщини шару кювети у 2 см дорівнювала 0,14.

2.7 Зразок дитячого сирку масою 1,2 г розчинили у воді. Після обробки розчину відповідно ДСТУ на визначення вмісту цукрів у молочній продукції фотоколориметричним методом було одержано 100 мл забарвленого розчину. Оптична густина цього розчину дорівнювала 0,42. Із стандартного розчину, що містив 0,545 г редукованих цукрів у 100 мл розчину, були відібрані вказані нижче у таблиці об'єми. Після аналогічної обробки з них одержали по 100 мл забарвлених розчинів і визначили їх оптичну густина. Визначте масову частку цукру у дитячому сирку.

Об'єм стандартного розчину V , мл	2	4	6	8	10
Оптична густина, D	0,52	0,41	0,33	0,25	0,16

2.8 Під час визначення нітрат-іонів у капустиному соку застосовували стандартний розчин калій нітрату, який містив 0,01 мг іонів NO_3^- в 1 мл. Із цього розчину були відібрані вказані нижче у таблиці проби, до яких додали розчин хромотропової кислоти і довели до об'єму 10 мл сульфатною кислотою. Після чого було визначено їх оптичну густина. Аналогічній обробці піддали 2,5 мл капустиного соку, оптична густина якого дорівнювала 0,55. Визначте вміст нітрат-іонів у капустиному соку.

Об'єм проби стандартного розчину V , мл	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
Оптична густина, D	0,1	0,202	0,318	0,603	0,802

2.9 Фотометричне визначення вмісту білку у борошні за методом Лоурі ґрунтується на реакції відновлення вольфрамату і молібдату натрію фенольними радикалами амінокислот, внаслідок чого утворюються сполуки, що надають синього забарвлення розчинам білків. Інтенсивність забарвлення розчинів визначалася за допомогою фотоколориметру. Одержану залежність оптичної густини розчинів від вмісту в них білку наведено нижче в таблиці. Побудуйте калібрувальний графік і визначте масу білків, що міститься у розчині об'ємом 100 мл, якщо його оптична густина становить 0,42.

Вміст білків, мг/мл	0	0,12	0,3	0,4	0,5	0,58	0,77
Оптична густина, D	0	0,07	0,21	0,31	0,38	0,46	0,60

2.10 Фотометричний метод визначення вмісту іонів феруму в мінеральній воді ґрунтується на їх реакції з сульфосаліциловою кислотою. Для стандартних розчинів, що містили іони Fe^{+3} , були одержані результати, вказані нижче в табл. Побудуйте відповідний калібрувальний графік і визначте концентрацію іонів феруму у мінеральній воді, якщо її оптична густина сягає 0,146. Чи відповідає досліджувана вода ДСТУ, якщо вміст заліза в мінеральних водах такого типу регламентується в інтервалі 20...50 мг/л?

Вміст іонів Fe^{+3} , мас %	0	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
Оптична густина, D	0	0,058	0,11	0,16	0,23	0,28

2.11 Фотоколориметричний метод визначення вмісту Фосфору у харчових продуктах ґрунтується на реакції взаємодії фосфат- і молібдат-іонів з утворенням фосформолібденового комплексу жовтого кольору. Для побудови калібрувального графіку приготували розчин, що містив 0,25 г Na_2HPO_4 у 100 мл води. Вказані в таблиці об'єми цього розчину після відповідної обробки розбавили до 25 мл. Після чого було визначено їх оптичну густина. Визначте вміст Фосфору у рибному бульйоні об'ємом 100 мл, якщо його оптична густина після відповідної обробки становила 0,16.

Об'єм проби стандартного розчину V , мл	0,1	0,25	0,5	1,0	1,5
Оптична густина, D	0,06	0,1	0,13	0,22	0,31

2.12 Дослідження активності деяких ферментних препаратів ґрунтується на визначенні кількості тирозину, що утворюється під час гідролізу білків під дією цих ферментів. Вміст тирозину у розчинах визначається фотоколориметричним методом за допомогою реактиву Фоліна. Залежність оптичної густини водних розчинів тирозину від їх концентрації наведено нижче у табл. Визначте масу тирозину – $C_9H_{11}O_3N$, що утворилася під час гідролізу казеїну в розчині об'ємом 100 мл, якщо його оптична густина становила 0,24.

Концентрація розчину тирозину, $C \cdot 10^3$, моль/л	0,02	0,04	0,08	0,1	0,15	0,2	0,3
Оптична густина, D	0,037	0,07	0,13	0,15	0,22	0,31	0,5

Розділ 3. Потенціометричний метод аналізу

3.1 Активність та іонна сила електролітів

У розчинах електролітів перебігає низка самочинних процесів: дисоціація молекул, сольватація іонів, міжіонна взаємодія тощо. Кількість часточок (іонів) у розчині визначається вкладом кожного з цих факторів. Визначити реальну концентрацію електроліту при цьому дуже важко, тому замість звичайної концентрації було введено поняття "активна концентрація" або просто "активність". **Активність** – це фізична величина, підстановка якої замість концентрації у будь-які рівняння та закони робить їх придатними для розчинів електролітів. Величина активності менша за вихідну концентрацію електроліту і виражається рівнянням:

$$a = \gamma \cdot C, \quad (3.1)$$

де γ – **коефіцієнт активності**, який враховує взаємодію між іонами.

Для дуже розбавлених розчинів, в яких взаємодія між іонами практично відсутня, поняттям "концентрація" користуватися можна ($\gamma \rightarrow 1$, $a \approx C$).

Значення коефіцієнтів активності електролітів залежать від загальної концентрації всіх іонів, що присутні у розчині, та їх валентності. У зв'язку з цим було введено поняття "**іонної сили**" розчину, яка дорівнює полусумі добутків концентрацій іонів на квадрати їх зарядів:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot n_i^2. \quad (3.2)$$

Рівняння, за яким визначають коефіцієнти активності бінарних електролітів, іонна сила яких не перевищує 0,01, має такий вигляд:

$$\lg \gamma = -A \cdot n_k \cdot n_a \cdot \sqrt{I}, \quad (3.3)$$

де n_k , n_a – заряди катіону і аніону; I – іонна сила електроліту; A – константа, що визначається природою розчинника і електроліту, зокрема для водних розчинів бінарних електролітів за температури 298 К $A = 0,51$.

Коефіцієнти активності іонів зменшуються при збільшенні іонної сили розчинів і заряду іонів. У табл. 3.1 приведені їх значення за температури 298 К.

Таблиця 3.1 – Коефіцієнти активності іонів у водних розчинах

Іони	Коефіцієнти активності іонів у розчинах з іонною силою					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Однозарядні	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
Двозарядні	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
Тризарядні	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

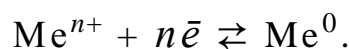
3.2 Основні типи електродів

Електродом називають сукупність двох контактуючих фаз, одна з яких є провідником II-го роду, наприклад розчином електроліту, а інша (матеріал електроду) – провідником I-го роду, наприклад металом. Якщо метал занурити у водний розчин електроліту, то під дією диполів води частина катіонів металу з його поверхні переходить у розчин. Унаслідок чого метал заряджається негативно, а розчин позитивно. У таких системах можливий і зворотний процес – перехід катіонів металу з розчину електроліту на поверхню металу: у цьому випадку метал заряджається позитивно, а розчин негативно. Активні метали, як правило, заряджаються негативно, малоактивні – позитивно. Після придбання металом заряду до його поверхні наближаються іони протилежного знаку, утворюючи на поверхні розділу метал/електроліт подвійний електричний шар (ПЕШ) іонів. У межах ПЕШ між електродом та електролітом виникає різниця (стрибок) потенціалів – ε , яку звичайно називають **електродним потенціалом**. Величина електродного потенціалу залежить від природи металу і концентрації іонів в електроліті. Вимірюється вона у Вольтах (B).

Усі існуючі електроди можна поділити на декілька основних типів.

Електрод I-го роду за будовою являє собою метал, занурений в електроліт, що містить катіони цього металу. Електроди I-го роду зображують у вигляді таких схем: $Me|Me^{n+}$.

На поверхні металу перебігає оборотна електродна реакція:



Залежність електродного потенціалу від активності іонів, що приймають участь в електродній реакції, носить назву **рівняння Нернста**. Для електродів I-го роду воно має такий вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Me^{n+}}, \quad (3.4)$$

де ε – потенціал електроду, B ; ε^0 – стандартний потенціал електроду, B ; R – універсальна газова стала, 8,31 Дж/моль·К; T – температура, К; n – число електронів, що беруть участь в елементарному акті електрохімічної реакції; F – число Фарадея, 96450 К/г-екв.; a – активність катіону металу у розчині.

Стандартний електродний потенціал – це значення потенціалу електроду, який перебуває за стандартних умов, тобто коли активності усіх іонів, що впливають на значення потенціалу, дорівнюють одиниці.

Якщо перевести натуральний логарифм у десятковий і підставити чисельні значення R , F , то за $T = 298$ К рівняння Нернста для електродів I-го роду матиме такий вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{Me^{n+}}, \quad (3.5)$$

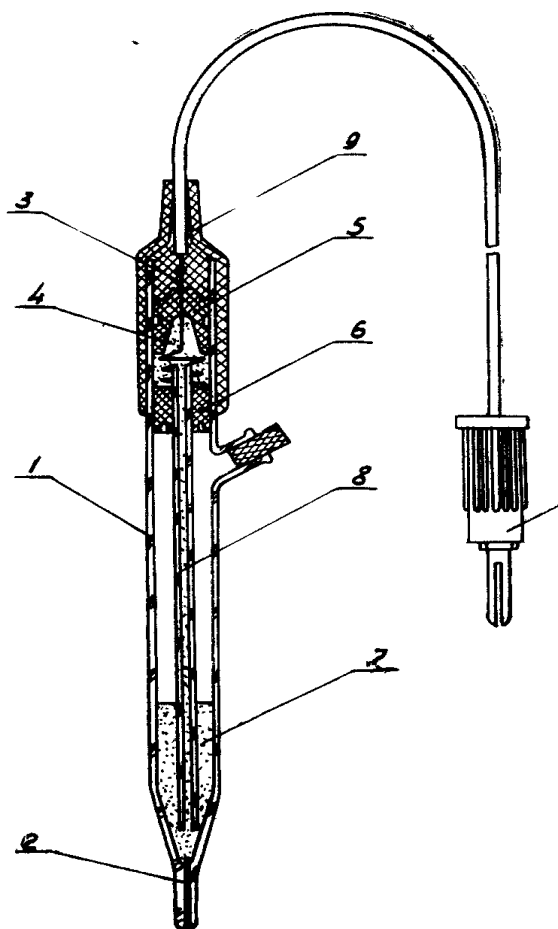
де $a_{Me^{n+}}$ – активність катіонів металу.

Прикладом електроду I-го роду є мідний дротик, занурений у розчин купрум(II) сульфату. Схема зображення такого електроду має вигляд: $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ або $\text{Cu}|\text{Cu}^{+2}$.

Електрод II-го роду за будовою являє собою метал, вкритий малорозчинною сполукою цього металу (сіллю або оксидом) і занурений в електроліт, що містить аніони цієї сполуки. Величина потенціалів електродів II-го роду залежить від активності аніонів, котрі беруть участь в електродній реакції:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{A^{n-}}, \quad (3.6)$$

де $a_{A^{n-}}$ – активність аніонів.



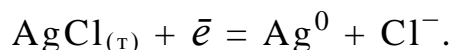
Електроди II-го роду відзначаються стабільністю значень електродних потенціалів, тому їх застосовують, як електроди порівняння у потенціометричному аналізі. Найбільш поширеним з них є хлорсрібний електрод.

Хлорсрібний електрод за будовою являє собою скляний корпус – 1 з електролітичним ключем, виготовленим з азбестової нитки – 2 (рис. 3.1). Контактний півелемент являє собою срібний дротик – 3, розміщений у порожнині – 4, яка заповнена сумішшю AgCl і KCl . Порожнина закрита гумовими пробками – 5 і 6. Зв'язок електроду з насиченим розчином KCl – 7 здійснюється за допомогою скляної трубки, заповненої азбестом – 8. На верхній частині електроду герметично закріплено ковпачок – 9, з якого йде гнучкий провідник, що закінчується кабельним наконечником.

Рисунок 3.1 – Хлорсрібний електрод порівняння

Схематично хлорсрібний електрод записують так: $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}$.

На поверхні електроду перебігає електрохімічна реакція:



Рівняння Нернста при цьому має такий вигляд:

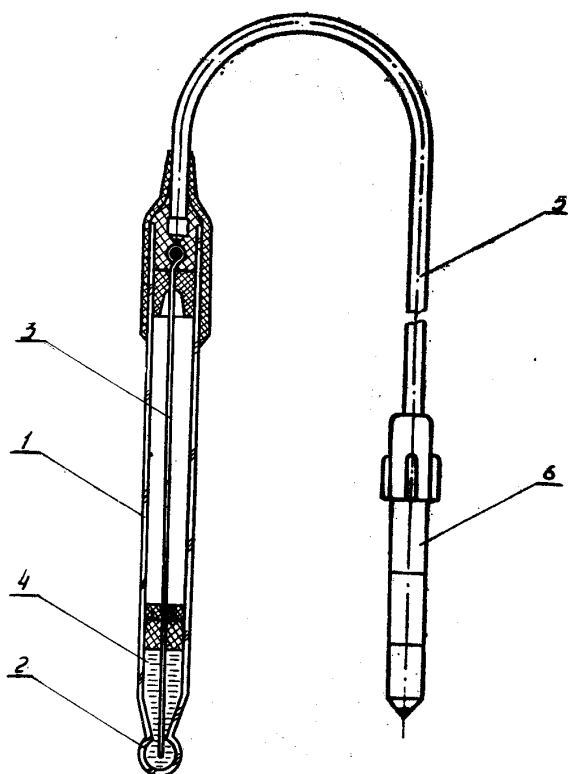
$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (3.7)$$

Хлорсрібний електрод – найбільш відтворений електрод порівняння з гарною електричною і хімічною стабільністю. Стандартний електродний потенціал хлорсрібного електроду дорівнює +0,201 В.

Широке застосування знайшли іон-селективні мембранні електроди, потенціал яких залежать від активності конкретного іону. Найбільш відомим мембранним електродом є **скляний електрод**, зовнішній вигляд якого приведено на рис. 3.2. Скляний електрод являє собою скляну кульку діаметром 15...20 мм, виготовлену з спеціального електродного скла, яке містить іони Na^+ , які здатні замінюватися на іони H^+ . Кулька з'єднана з скляним корпусом електроду. Електрод заповнений 0,1M розчином хлоридної кислоти з певною концентрацією іонів H^+ , в якому знаходиться платиновий півелемент. Від електроду йде гнучкий провідник, який закінчується кабельним наконечником.

Якщо такий електрод занурити у розчин, то на поверхні мембранної скляної кульки виникне потенціал, величина якого залежить від різниці активності іонів Гідрогену у внутрішньому і зовнішньому (досліджуваному) середовищах. Величину цього потенціалу обчислюють за формулою:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,059pH. \quad (3.8)$$



Абсолютні значення потенціалів електродів визначити неможливо: можна визначити лише зміну його значень відносно іншого електроду. Для визначення величин потенціалів електродів була розроблена воднева шкала стандартних електродних потенціалів. Відповідно цій шкалі потенціал будь-якого електроду визначається як ЕРС елемента, в якому один з електродів є водневим електродом, а інший – це електрод, потенціал якого визначається. Значення стандартних електродних потенціалів усіх відомих типів електродів наведені в довідниках фізико-хімічних величин.

Рисунок 3.2 – Електрод скляний: 1 – корпус; 2 – кулька; 3 – контактний півелемент; 4 – розчин кислоти; 5 – гнучкий провідник; 6 – наконечник

Водневий електрод за будовою являє собою платиновий дріт, занурений у розчин кислоти, через який пропускають водень під тиском 101 кПа. Схема електроду має такий вигляд – $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+$. На поверхні платини перебігає оборотна реакція: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$. Рівняння Нернста при цьому має такий вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{H}^+}. \quad (3.9)$$

Стандартний потенціал водневого електроду прийнято вважати рівним нулю. Рівняння Нернста для водневого електроду має такий вигляд:

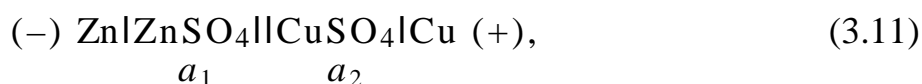
$$\varepsilon = 0,059 \cdot \lg a_{\text{H}^+} = -0,059pH. \quad (3.10)$$

4.3. Електрохімічні системи

Електрохімія – наука, що вивчає взаємне перетворення хімічної і електричної енергії під час перебігу хімічних реакцій в електрохімічних системах. Будь-яка електрохімічна система складається з трьох частин: електроліту – середовища, що містить іони; електродів – провідників I-го роду, які занурені в електроліт; зовнішнього ланцюгу – металічних провідників, що з'єднують ці електроди.

Схематично електрохімічні елементи записують за такими правилами: фази, що складають елемент, записують поспіль в один ряд і відмічають поверхні розділу між ними; негативний електрод розташовують ліворуч, позитивний – праворуч; метал від розчину відокремлюють вертикальною лінією, розчини – двома; якщо електрод містить різні речовини, їх відокремлюють комами.

Прикладом найпростішої електрохімічної системи є елемент Даніеля-Якобі, що складається з двох металів – міді і цинку, занурених у розчини власних солей. Розчини розділені мембраною. Схематично цей елемент записують так:

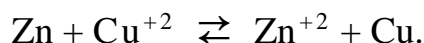


де a_1 і a_2 – активності розчинів ZnSO_4 і CuSO_4 відповідно.

Метали в елементі Даніеля-Якобі в залежності від своєї природи придбають певні значення потенціалів. Цинк, як активний метал, має більш негативний потенціал, ніж мідь. Різниця значень електродних потенціалів називається електрорушійною силою елемента (ЕРС):

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}}. \quad (3.12)$$

Якщо метали з'єднати дротом, то електрони будуть переходити від цинку до міді. Цинк почне розчинятися і переходити в розчин у вигляді іонів Zn^{+2} , а на мідному електроді будуть розряджатися іони Cu^{+2} , що знаходилися в розчині. Інше кажучи в елементі відбувається оборотна хімічна реакції:



Рівняння Нернста для елемента Даніеля-Якобі буде мати такий вигляд:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{+2}}}{a_{\text{Zn}^{+2}}}, \quad (3.13)$$

де E^0 – стандартна електрорушійна сила елемента, яка визначається за температури $T = 298 \text{ K}$ і активності електролітів, що дорівнюють 1 моль/л.

4.4 Потенціометричний метод аналізу

Потенціометрія – метод визначення концентрацій речовин, що ґрунтується на вимірюванні ЕРС електрохімічних елементів. На практиці застосовують два аналітичних метода:

– пряма потенціометрія – визначення активності іонів, яку розраховують за рівнянням Нернста, після вимірювання ЕРС елементів;

– потенціометричне титрування, в якому зміна активності речовин у процесі титрування призводить до зміни ЕРС електрохімічної системи.

У схему потенціометричних вимірювань входять індикаторний електрод, електрод порівняння і прилад, що вимірює значення потенціалів. Під час вимірювання електродних потенціалів електрод, потенціал якого визначають, з'єднують з електродом порівняння і вимірюють ЕРС утвореної системи. Як електрод порівняння звичайно застосовують стандартні електроди II-го роду, потенціал яких є відомою величиною і не змінюється в різних середовищах. Потенціал досліджуваного електроду визначають як різницю між значеннями ЕРС електрохімічної системи і потенціалу електроду порівняння.

Потенціометричне титрування – це об'ємно-аналітичний метод, точку еквівалентності в якому фіксують за різким стрибком потенціалу індикаторного електроду або ЕРС гальванічного елемента. Суть методу полягає в тому, що під час титрування періодично вимірюють електродний потенціал іон-селективного електроду і будують криву в координатах “ $\varepsilon-V$ ”, де V – об'єм розчину, що пішов на титрування. Точку еквівалентності визначають за різкою зміною ходу кривої. Тобто потенціометричне титрування, як і титрування з кольоровими індикаторами, ґрунтується на різкій зміні концентрації іону, що визначається поблизу точки еквівалентності під час додання до досліджуваного розчину невеликої кількості титранту.

Як індикаторні електроди в потенціометричному титруванні застосовують іон-селективні мембранні електроди, потенціали яких залежать від активності відповідних іонів. Вибір індикаторного електроду у потенціометрії визначається типом реакції, природою іону, концентрацію якого що визначають, умовами титрування.

Простота обладнання і висока точність вимірювання роблять потенціометричний метод найпоширенішим методом визначення характеристик розчинів і матеріалів.

Лабораторна робота № 4

Визначення концентрації хлоридної кислоти методом потенціометричного титрування

Обладнання та хімічний посуд: бюретка ємністю 25 мл; піпетка ємністю 10 мл; хімічний стакан ємністю 100 мл; скляний і хлорсрібний електроди; pH -метр.

Реактиви та матеріали: 0,1 М титрований розчин NaOH; розчин хлоридної кислоти.

Мета роботи: Засвоїти основи потенціометричного методу аналізу на прикладі визначення концентрації водного розчину хлоридної кислоти.

Методика виконання роботи

Потенціометричне визначення концентрації розчинів кислот і лугів або значень їх pH ґрунтується на реакції кислотно-основної взаємодії: $H^+ + OH^- = H_2O$.

Вимірювання pH розчинів при цьому здійснюється за участю pH -метра або іонометру. На рис. 3.3 надано схему передньої панелі іонометру ЭВ-74. Роль

індикаторного електроду виконує скляний індикаторний електрод (рис. 3.2). Як електрод порівняння застосовують насичений хлорсрібний електрод (рис. 3.1).

Індикаторний електрод і стандартний електродом порівняння вставляють у відповідні гнізда на задній панелі іонометру і вимірюють ЕРС електрохімічного елементу. Змінюючи рід роботи іонометру шляхом переключання кнопки – 2 можна вимірювати pH розчину.

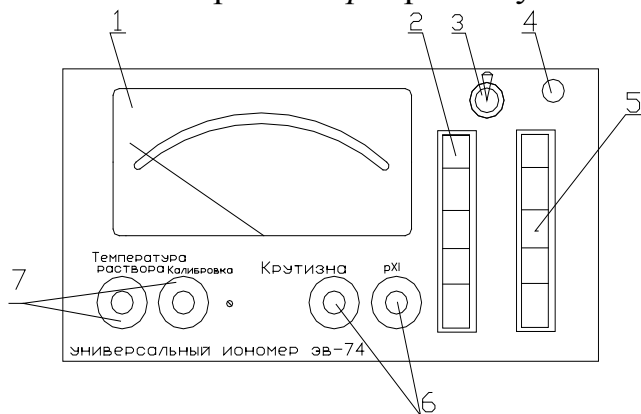
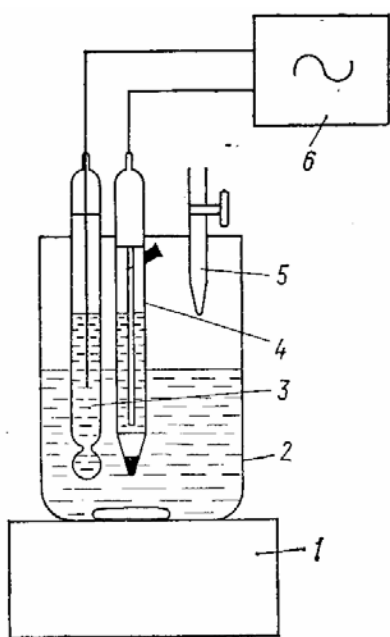


Рисунок 3.3 – Схема передньої панелі іонометру ЭВ-74: 1 – шкала вимірювання; 2 – кнопки вибору роду роботи; 3 – вимикач мережі; 4 – вічко індикації включення ; 5 – кнопки вибору діапазону вимірювання; 6,7 – ручки оперативного керування приладом

Техніка визначення. Включають pH -метр і прогривають 15 хв. Піпеткою відбирають 1 мл досліджуваного розчину хлоридної кислоти, переносять його у хімічний стакан для титрування і розбавляють дистильованою водою до об'єму 20 мл. У розчин занурюють хлорсрібний і скляний електроди, так щоб скляна кулька



останнього була повністю занурена в розчин. Схему установки наведено на рис.3.4. Після чого досліджуваний розчин титрують 0,1М розчином NaOH, додаючи його порціями по 1 мл. Після кожного чергового додавання робочого розчину NaOH вміст склянки перемішують і вимірюють pH розчину. При наближенні до точки еквівалентності величина pH стрімко зростає. Після стрибку pH до досліджуваного розчину продовжують додавати по 1 мл робочого розчину NaOH, доки значення pH не стабілізуються.

Рисунок 3.4 – Схема установки для потенціометричного титрування: 1– магнітна мішалка; 2 – хімічний стакан; 3 – індикаторний (скляний) електрод; 4 – хлорсрібний електрод порівняння; 5 – бюретка ємністю 25 мл; 6 – pH -метр

Розрахунки та оформлення роботи. Результати вимірювань pH занотовують до табл. 3.2. До таблиці вносять також значення \bar{V} – середні значення між двома послідовними об'ємами розчину NaOH, що пішли на титрування. Після чого будують інтегральну і диференціальну криві потенціометричного титрування, відкладаючи на осі абсцис об'єм доданого титрованого розчину NaOH, а на осі ординат pH (у випадку інтегральної кривої) або $\Delta pH/\Delta V$ (у випадку диференціальної кривої). Форма кривих потенціометричного титрування і методика розрахунку $\Delta pH/\Delta V$ наведена нижче (приклад 3.1, рис.3.5 і 3.6).

Таблиця 3.2 – Результати потенціометричного титрування

Об'єм розчину NaOH, мл	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
<i>pH</i>																
\bar{V} , мл	–															–
$\Delta pH/\Delta V$	–															–

Концентрацію кислоти визначають за законом еквівалентності:

$$C_K = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{екв}}{V_K}, \quad (3.14)$$

де C_{NaOH} – молярна концентрація еквіваленту NaOH у розчині, моль/л; V_K – об'єм кислоти, узятий для аналізу, мл; $V_{екв}$ – еквівалентний об'єм розчину NaOH, що пішов на титрування, мл.

Завдання для самостійної роботи

Контрольні питання для самоперевірки

1. Які фізико-хімічні процеси можуть перебігати у розчинах електролітів? Дайте визначення поняттю "активність електроліту". Як активність іонів зв'язана з їх концентрацією у розчині? Наведіть відповідне рівняння.
2. Що характеризує коефіцієнт активності? Наведіть рівняння, за яким розраховують коефіцієнти активності бінарних електролітів у водних розчинах.
3. Що являє собою іонна сила електролітів? Наведіть рівняння, за яким розраховують величину іонної сили електролітів відомої концентрації.
4. Що являє собою електрод? Які процеси можуть перебігати на поверхні електроду, зануреного у розчин електроліту?
5. Поясніть механізм виникнення електродного потенціалу на поверхні металу, зануреного у розчин власної солі. За рахунок чого виникає подвійний електричний шар (ПЕШ) на межі електрод-електроліт?
6. Від чого залежить значення електродного потенціалу? Чому не можна виміряти абсолютне значення електродного потенціалу? Як вимірюють значення електродних потенціалів за водневою шкалою?
7. Що являють собою електрохімічні елементи? Напишіть рівняння, за яким визначають значення ЕРС цих елементів. Напишіть схему електрохімічного елементу, що складається з цинкового електроду I-го роду і водневого електродів.
8. Які системи називаються електрохімічними? З яких основних частин складаються електрохімічні системи? На чому ґрунтується їх робота?
9. Наведіть правила схематичного запису електрохімічних елементів. Яку конструкцію має елемент Даніеля-Якобі? Надайте його схематичне зображення.
10. Поясніть суть потенціометричного методу аналізу. Які електроди можна застосувати для визначення *pH* розчинів?

11. Яку будову мають мембранні іонообмінні електроди? Що являє собою скляний електрод? Наведіть рівняння Нернста для скляного електроду.

12. Наведіть схематичне зображення водневого електроду. Яку будову він має? Наведіть рівняння Нернста і електродну реакцію, що перебігає на водневому електроді? Яку роль виконує водневий електрод в електрохімії?

13. Що собою являють електроди II-го роду? Наведіть схему хлорсрібного електроду та електродну реакцію, що перебігає на його поверхні. Напишіть рівняння Нернста для цього електроду. Яку роль виконують електроди II-го роду?

14. Що собою являють електроди I-го роду? Наведіть рівняння реакції, що перебігає на срібному електроді I-го роду і рівняння Нернста для цього електроду.

15. Що таке стандартний електродний потенціал? Напишіть схему елемента, що складається з цинкового електроду I-го роду та хлорсрібного електроду.

16. Що таке електрорушійна сила елементів? Як її розраховують?

Приклад розв'язання типового завдання

Приклад 3.1 Визначити концентрацію хлоридної кислоти у розчині, якщо під час потенціометричного титрування 10 мл цього розчину 0,09M розчином NaOH були одержані такі результати. Побудуйте графіки залежності E від V_{NaOH} і $\Delta E/\Delta V$ від \bar{V} (середнє значення між двома послідовними об'ємами розчину NaOH, що пішли на титрування).

Об'єм розчину NaOH, що пішов на титрування, мл	0	10	17,0	18,0	19,0	19,5	20,0	20,5	21,0	
E , мВ	160	210	280	300	350	450	700	710	705	
\bar{V} , мВ	–	5,0	13,5	17,5	18,5	19,25	19,75	20,25	20,75	–
$\Delta E/\Delta V$	–	5,0	10	20	50	200	500	20	10	–

Розв'язок. Під час потенціометричного титрування точка еквівалентності визначається за точкою перегину кривої титрування, яка показує зміну потенціалу індикаторного електроду (або ЕРС – E) у залежності від об'єму – V доданого робочого розчину відомої концентрації. За одержаними даними E і V розраховують $\Delta E/\Delta V$ між сусідніми точками, тобто визначають швидкість зміни потенціалу у процесі титрування. Точка максимального значення $\Delta E/\Delta V$ відповідає точці перегину кривої титрування і точці еквівалентності титрування. Оскільки інтервали ΔV не нескінченно малі для точки перегину беруть середнє значення \bar{V} між цими точками. Слід враховувати, що точка еквівалентності може знаходитися не посередині інтервалу максимальної зміни потенціалу $\Delta E/\Delta V$, а здвигнута у ту чи іншу сторону відповідно зміні $\Delta E/\Delta V$ сусідніх інтервалів.

У даному випадку точка еквівалентності буде відповідати об'єму розчину:

$$V_{\text{екв}} = 19,5 + \frac{0,5}{2} \cdot \frac{500 - 200}{500 - 20} = 19,66 \text{ мл.}$$

Приклади кривих титрування наведені на рис. 3.5 і 3.6.

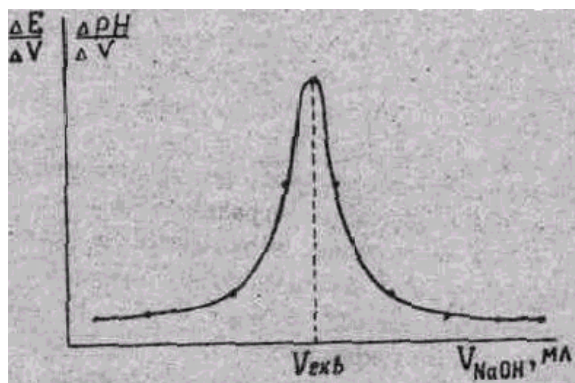
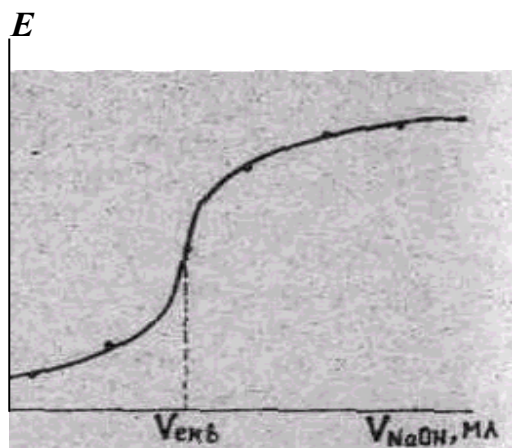


Рисунок 3.5 – Інтегральна крива потенціометричного титрування

Рисунок 3.6 – Диференціальна крива потенціометричного титрування

Концентрація кислоти визначається за формулою:

$$C_k = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{екв}}{V_k} = \frac{0,09 \cdot 19,66}{10} = 0,177 \text{ моль/л.}$$

Задачі для самостійного розв'язання

3.1 Визначте концентрацію оцтової кислоти у розчині, якщо під час титрування 25 мл цього розчину 0,1 M розчином NaOH одержані такі результати.

Об'єм розчину NaOH, що пішов на титрування, мл	0	10	15	16	17	17,5	18	18,5	19	20
pH	3,6	4,6	5,4	5,6	5,85	6,1	6,5	9,7	10,3	10,7

Побудуйте інтегральну і диференційну криві потенціометричного титрування у координатах $pH-V$ і $\Delta pH/\Delta V-\bar{V}$.

3.2 Визначте концентрацію фосфатної кислоти у розчині, якщо під час титрування 20 мл цього розчину 0,1 M розчином NaOH одержані такі результати.

Об'єм розчину NaOH, що пішов на титрування, мл	3	5	6	6,5	7,0	7,5	8,0	10	12
pH	2,8	3,0	3,3	3,6	4,3	5,8	6,1	6,7	7,0

Побудуйте інтегральну і диференційну криві потенціометричного титрування у координатах $pH-V$ і $\Delta pH/\Delta V-\bar{V}$.

3.3 Визначте концентрацію розчину натрій гідроксиду, якщо під час титрування 20 мл цього розчину 0,1 M розчином HCl одержані такі результати.

Об'єм розчину HCl, що пішов на титрування, мл	5	10	13	14	14,5	15,0	15,5	16,0	17	19
pH	10,2	9,8	9,3	8,9	8,6	7,9	7,0	6,7	6,3	5,8

Побудуйте інтегральну і диференційну криві потенціометричного титрування у координатах $pH-V$ і $\Delta pH/\Delta V-\bar{V}$.

3.4 Визначте концентрацію амінокислоти – аланіну у розчині, якщо під час потенціометричного титрування 20 мл цього розчину 0,1 M розчином HClO₄ у оцтовій кислоті були одержані такі результати.

Об'єм розчину HClO_4 , що пішов на титрування, мл	0	5	10	13	13,5	14,0	14,5	15,0	15,5	16
E , мВ	775	760	730	700	680	650	550	500	480	470

Побудуйте інтегральну і диференційну криві потенціометричного титрування у координатах $E-V$ і $\Delta E/\Delta V-\bar{V}$.

3.5 Визначте концентрацію $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ у розчині якщо під час титрування 25 мл цього розчину 0,05 *n*. розчином ферум(II) сульфату були одержані такі результати.

Об'єм розчину FeSO_4 , що пішов на титрування, мл	35	37	37,5	38	38,5	39	43	45
E , мВ	890	888	887	885	505	495	480	474

Побудуйте інтегральну і диференційну криві потенціометричного титрування у координатах $E-V$ і $\Delta E/\Delta V-\bar{V}$.

3.6 Визначте вміст кухарської солі в розчині (г/л), якщо під час потенціометричного титрування 20 мл розчину NaCl 0,2*M* розчином аргентум(I) нітрату одержані такі результати.

Об'єм розчину AgNO_3 , що пішов на титрування, мл	0	10	15	20	22	24	24,5	24,9	25	25,1	25
E , мВ	28	29	30	32	34	37	38	42	51	60	64

Побудуйте інтегральну і диференційну криві потенціометричного титрування у координатах $E-V$ і $\Delta E/\Delta V-\bar{V}$.

3.7 Визначте вміст кухарської солі в розчині (г/л), якщо під час потенціометричного титрування 20 мл розчину NaCl 0,1*M* розчином $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ одержані такі результати.

Об'єм розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, що пішов на титрування, мл	0	10,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5
E , мВ	480	501	552	570	589	629	704	737	757

Побудуйте інтегральну і диференційну криві потенціометричного титрування у координатах $E-V$ і $\Delta E/\Delta V-\bar{V}$.

3.8 Наважку срібляного сплаву масою 2,1574 г розчинили у HNO_3 і довели об'єм розчину до 100 мл. Визначте процентний вміст срібла у сплаві, якщо під час потенціометричного титрування 25 мл цього розчину 0,125*M* розчином NaCl одержані такі результати.

Об'єм розчину NaCl , що пішов на титрування, мл	10	16	18	19	19,5	19,9	20	20,1	20,5	21
E , мВ	700	689	670	652	634	594	518	441	401	383

Побудуйте інтегральну і диференційну криві потенціометричного титрування у координатах $E-V$ і $\Delta E/\Delta V-\bar{V}$.

3.9 Оцтова кислота – харчова кислота, яка широко застосовується як консервант і регулятор кислотності маринованих виробів, овочевих заготовок і консервів. Визначте вміст оцтової кислоти у маринаді (г/л), якщо під час титрування 20 мл маринаду 0,1 М розчином КОН одержані такі результати.

Об'єм розчину КОН, що пішов на титрування, мл	0	5	10	18	19	19,5	20	20,5	21	25
pH	3,7	4,0	4,75	5,7	6,05	6,35	8,8	11,2	11,5	12,0
$-E$, мВ	220	234	276	331	350	368	510	650	668	698

Побудуйте інтегральну і диференційну криві потенціометричного титрування у координатах $E-V$ і $\Delta E/\Delta V-\bar{V}$.

3.10 Визначте концентрацію розчину хлоридної кислоти, який застосовується для кислотного гідролізу дисахаридів, якщо під час потенціометричного титрування 5 мл цього розчину 0,2 М розчином NaOH були одержані такі результати.

Об'єм розчину КОН, що пішов на титрування, мл	0	10,0	18,0	19,0	19,9	20,0	20,1	21,0	22
pH	1,0	1,48	2,28	2,59	3,60	7,0	10,6	11,4	11,6
$-E$, мВ	60	86	132	150	209	406	615	666	678

Побудуйте інтегральну і диференційну криві потенціометричного титрування у координатах $pH-V$ і $\Delta pH/\Delta V-\bar{V}$.

3.11. Визначте вміст амоній хлориду у розчині (г/л), якщо під час титрування 20 мл цього розчину 0,05 М розчином $Hg_2(NO_3)_2$ були одержані такі результати.

Об'єм розчину $Hg_2(NO_3)_2$, що пішов на титрування, мл	0	5	10,0	15,0	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0
E , мВ	360	368	382	411	442	457	613	700	709

Побудуйте інтегральну і диференційну криві потенціометричного титрування у координатах $E-V$ і $\Delta E/\Delta V-\bar{V}$.

3.12 Визначте вміст калій ціаніду KCN у розчині (г/л), якщо під час титрування 20 мл цього розчину 0,1 М розчином аргентум нітрату були одержані такі результати.

Об'єм розчину $AgNO_3$, що пішов на титрування, мл	0	5,0	7,0	9,0	9,5	9,9	10	10,1	10,5	11
E , мВ	-286	-252	-216	-153	-116	24	376	380	386	390

Побудуйте інтегральну і диференційну криві потенціометричного титрування у координатах $E-V$ і $\Delta E/\Delta V-\bar{V}$.

Розділ 4. Дослідження кінетики хімічних реакцій

4.1 Швидкість хімічних реакцій

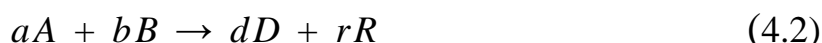
Хімічна кінетика вивчає швидкість хімічних реакцій, механізм та закономірності їх перебігу. Швидкість хімічних реакцій визначається за зміною концентрації реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу:

$$V = \pm \frac{dC}{d\tau}. \quad (4.1)$$

Швидкість хімічної реакції залежить від концентрації реагентів, умов перебігу реакції (температури, тиску), природи реагентів, наявності каталізаторів.

Швидкість хімічних реакцій пропорційна числу зіткнень, яких зазнають молекули реагентів, тобто їх концентрації, або точніше добутку концентрацій реагентів. Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагентів одержала назву **закону дії мас**: *"Швидкість хімічної реакції за сталої температури пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, зведених у степені їхніх стехіометричних коефіцієнтів"*.

Так, для реакції



залежність швидкості реакції від концентрації реагентів виражають рівнянням

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (4.3)$$

де C_A і C_B – концентрації вихідних речовин; k – константа швидкості реакції.

Константа швидкості хімічної реакції – фізична величина, яка чисельно дорівнює швидкості реакції, за умов, що концентрації всіх реагентів речовин становлять 1 моль/л. Константа швидкості реакції не залежить від концентрації реагентів – це основна кінетична характеристика хімічних реакцій.

Швидкість хімічних реакцій зростає з підвищенням температури. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури встановив Я. Вант-Гофф: *"При підвищенні температури системи на кожні 10 градусів швидкість реакцій зростає у 2...4 рази"*. Правило Вант-Гоффа виражають формулою:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{10^{\frac{t_2 - t_1}{10}}}, \quad (4.4)$$

де V_{t_2} і V_{t_1} – швидкості реакції за температур t_2 і t_1 , відповідно; γ – температурний коефіцієнт швидкості, який показує, у скільки разів збільшується швидкість реакції при підвищенні температури на 10 градусів.

Правило Вант-Гоффа носить виключно емпіричний характер. Теоретичну залежність швидкості реакцій від температури виражає рівняння Арреніуса:

$$k = B \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (4.5)$$

де k – константа швидкості реакції; B – коефіцієнт пропорційності; E_a – енергія активації, Дж; R – газова стала, 8,31 Дж/моль·К; T – температура, К.

Енергія активації – це мінімальна енергія, яку необхідно надати молекулам, щоб зробити їх активними, тобто здатними вступати у хімічну реакцію. Чим менша енергія активації хімічної реакції, тим з більшою швидкістю вона перебігає.

Речовини, додання яких у реакційне середовище збільшує швидкість реакцій, називають **каталізаторами**, а сам процес зміни швидкості реакції під дією каталізаторів – **каталізом**. Механізм дії каталізаторів полягає у зменшенні енергії активації. Існують речовини, їх називають **інгібіторами**, які уповільнюють хімічні реакції. Каталізатори характеризуються селективністю, тобто для кожної реакції бажано застосовувати свій конкретний каталізатор.

4.2 Кінетична класифікація хімічних реакцій

Залежно від природи реагуючих речовин та умов їх взаємодії у хімічних реакціях можуть брати участь іони, радикали, атоми або молекули. Відповідно до цього за механізмом перебігу розрізняють іонні, радикальні та молекулярні реакції.

Молекулярні реакції, що відбуваються безпосередньо між молекулами, в залежності від кількості молекул, що приймають участь в елементарному акті хімічної взаємодії поділяються на:

- мономолекулярні, наприклад $J_2 \rightarrow 2J^\bullet$;
- бімолекулярні, наприклад $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$;
- тримолекулярні $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

Чотиримолекулярні реакції практично не зустрічаються, бо ймовірність одночасного зіткнення у певній точці просторі 4 і більшого числа молекул маловірогідна. Реакції, в яких беруть участь більш ніж 3 часточки, – це складні реакції, що складаються з декілька елементарних актів хімічної взаємодії.

Сума показників ступенів при концентраціях у кінетичному рівнянні визначає **порядок реакції** – дуже важлива кінетична характеристика хімічних реакцій. Так, для реакції 4.2 порядок реакції буде дорівнювати:

$$n = a + b. \quad (4.6)$$

Прості хімічні реакції поділяються на реакції нульового, першого, другого і третього порядку; порядок складних реакції може бути величиною дробовою.

Для простих реакцій порядок реакції і молекулярність, як правило, чисельно співпадають. Треба мати на увазі, що молекулярність характеризує механізм перебігу хімічної реакції, а порядок відображує кінетичну залежність швидкості реакції від концентрації реагентів.

Ще одна кінетична характеристика хімічних реакцій – **період піврозпаду** $\tau_{0,5}$ – час, за який реагує половина вихідної кількості речовини, тобто час, коли вихідна концентрація реагенту зменшується вдвічі.

Для хімічних реакцій I-го порядку кінетичне рівняння має вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C}, \quad (4.7)$$

де C_0 і C – відповідно вихідна концентрація і концентрація реагенту на момент часу τ .

Для реакцій I-го порядку період піврозпаду не залежить від вихідної концентрації реагуючої речовини:

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2 = \frac{0,693}{k}. \quad (4.8)$$

Для хімічних реакцій II-го порядку кінетичне рівняння має вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}. \quad (4.9)$$

Період піврозпаду для реакцій II-го порядку визначають за формулою:

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{k \cdot C_0}. \quad (4.10)$$

4.3 Методи визначення порядку хімічних реакцій

Метод надлишку. Під час дослідження хімічних реакцій дуже часто приходиться розв'язувати задачу визначення порядку реакції за окремими компонентами або порядок реакції в цілому. Для визначення загального порядку реакції необхідно спочатку встановити порядок реакції за кожним з реагентів. Сума порядків за кожним з реагентів і дасть значення загального порядку. Для визначення порядку за окремим реагентом необхідно створити умови, за яких швидкість реакції залежить тільки від його концентрації. Тобто концентрації інших реагентів повинні бути настільки великими, щоб їх зміною з часом можна було знехтувати. Так, для реакції (4.2) порядок реакції дорівнює $a + b$.

Якщо речовину A узяти у великому надлишку, то швидкість хімічної реакції буде залежати тільки від концентрації речовини B . Тобто закон дії мас можна записати:

$$V = k \cdot C_B^b. \quad (4.11)$$

Якщо ж у надлишку узяти речовину B , то закон дії мас має такий вигляд:

$$V = k \cdot C_A^a. \quad (4.12)$$

Далі користуючись одним з наведених нижче методів знаходять коефіцієнти a і b , сума яких і буде становити порядок реакції.

Метод підстановки. Суть методу полягає в тому, що під час перебігу реакції через певні проміжки часу визначають концентрацію реагенту або продукту реакції. Після чого визначені величини концентрацій підставляють послідовно у кінетичні рівняння для реакцій нульового, першого, другого або третього порядків. Рівняння, за яким одержують сталі значення константи швидкості, і описує кінетику досліджуваного фізико-хімічного процесу.

Доцільно також провести графоаналітичне розв'язання цієї задачі, послідовно будуючи графічні залежності у координатах:

$$1). C - \tau; \quad 2). \ln C - \tau; \quad 3). \frac{1}{C} - \tau; \quad 4). \frac{1}{2C^2} - \tau,$$

де C – концентрація реагенту в момент часу τ .

Прямолінійність першого графіка буде свідчити, що досліджувана реакція є реакцією нульового порядку; прямолінійність другого графіку, – що реакція є реакцією I-го порядку, прямолінійність третього графіку вказує, що реакція відноситься до реакцій II-го порядку і нарешті прямолінійність останнього графіку віднесе дану реакцію до реакцій III-го порядку. Одночасно за значенням тангенсу кута нахилу одержаних прямих визначається і константа швидкості хімічної реакції.

Якщо ж не одна з чотирьох одержаних залежностей не призводить до одержання прямолінійної інтерпретації, то досліджувана реакція є складною реакцією, і для визначення її порядку треба застосувати інші методи, наприклад метод Вант-Гоффа.

Метод Вант-Гоффа. Цей метод дозволяє визначати як цілі, так і дробові порядки. Розглянемо хімічну реакцію, для якої закон дії мас має такий вигляд:

$$V = k \cdot C^n, \quad (4.13)$$

де n – порядок реакції.

Запишемо це рівняння для двох концентрацій реагенту:

$$V_1 = k \cdot C_1^n; \quad (4.14)$$

$$V_2 = k \cdot C_2^n. \quad (4.15)$$

Поділимо перше рівняння на друге:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{k \cdot C_1^n}{k \cdot C_2^n} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^n. \quad (4.16)$$

Логарифмуємо одержане рівняння і проводимо низку нескладних математичних перебудов:

$$\lg \frac{V_1}{V_2} = n \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}$$

$$\lg V_1 - \lg V_2 = n(\lg C_1 - \lg C_2)$$

$$n = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg C_1 - \lg C_2}. \quad (4.17)$$

Таким чином для визначення порядку реакції за методом Вант-Гоффа необхідно знати швидкість цієї реакції за двох будь-яких концентрацій реагенту.

Лабораторна робота № 5

Дослідження кінетики кислотного гідролізу естерів оцтової кислоти об'ємно-титриметричним методом

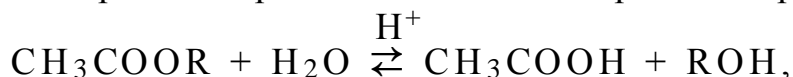
Обладнання та хімічний посуд: конічні колби об'ємом 250 мл; мірний циліндр об'ємом 50 мл; піпетка об'ємом 5 мл; бюретка об'ємом 25 мл; термометр.

Реактиви та матеріали: естер етанової (оцтової) кислоти (етил- або бутилетаноат); 0,1M розчин HCl; дистильована вода; 0,1M титрований розчин NaOH; спиртовий розчин фенолфталеїну; годинник.

Мета роботи: Визначити константу швидкості реакції кислотного гідролізу естеру оцтової кислоти та період його піврозпаду.

Кінетика кислотного гідролізу естерів оцтової кислоти

Естери широко застосовуються у харчовій промисловості та кулінарії для ароматизації кондитерських виробів та напоїв, надаючи їм фруктовий запах та смаку у залежності від типу вуглеводневих радикалів, що входять до складу естерів. Кислотний гідроліз естерів оцтової кислоти перебігає за реакцією:



де R – етиловий, бутиловий або ізоаміловий вуглеводневий радикал.

У розбавлених розчинах естерів, внаслідок значного надлишку води, гідроліз естерів проходить практично повністю, але занадто повільно. Іони H^+ є каталізаторами даного процесу, тому реакцію проводять у кислому середовищі. Реакція гідролізу естерів є дволекулярною реакцією. Оскільки вода для реакції береться у значному надлишку, то її концентрація на швидкість реакції практично не впливає. Таким чином – це реакція I-го порядку. Кінетичне рівняння реакції гідролізу естерів буде мати такий вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x}, \quad (4.18)$$

де C_0 – початкова концентрація естеру; C_x – концентрація естеру, що прореагував; $C_0 - C_x$ – концентрація естеру на момент часу τ .

Швидкість процесу гідролізу можна визначати за зменшенням концентрації естеру або за збільшенням концентрації продуктів гідролізу, наприклад оцтової кислоти. Чисельно це будуть однакові величини, оскільки відповідно стехіометрії реакції кількість утвореної оцтової кислоти дорівнює кількості естеру, що прореагував. У роботі швидкість реакції гідролізу визначали за зміною концентрації оцтової кислоти з часом.

Кінетику реакції досліджували шляхом титрування проб, які відбирали із реакційної суміші через певні проміжки часу, стандартним розчином лугу. Кількість лугу, що пішла на титрування кожного разу – V_τ , буде дорівнювати кількості оцтової кислоти, утвореної за даний проміжок часу. Після закінчення реакції кількість утвореної оцтової кислоти буде еквівалентна узятому естеру. Тобто вихідна концентрація естеру визначається за кількістю лугу, що пішла на титрування останньої проби (після завершення реакції), за винятком об'єму NaOH, що пішов на титрування розчину HCl – каталізатору процесу.

Методика виконання роботи

Техніка визначення. У конічну колбу ємністю 250 мл за допомогою мірного циліндру наливають 50 мл 0,1М розчину HCl і 5 мл естеру, суміш енергійно збовтують і відразу відбирають піпеткою 5 мл проби. Пробу виливають до іншої колби, в якій знаходиться 50 мл дистильованої води. Момент додавання проби у воду приймають за початок реакції і фіксують, записуючи у табл. 4.1. Колбу, в якій залишилася суміш, закривають пробкою. У воді реакція гідролізу гальмується. Далі пробу, що вилили у воду, титрують розчином NaOH у присутності фенолфталеїну до блідо-рожевого забарвлення, що не зникає протягом 15...20 с. Об'єм розчину NaOH (V_0), що пішов на титрування, буде пропорційним концентрації хлоридної кислоти у пробі. Наступні проби суміші об'ємом 5 мл відбирають із колби через 15, 30, 45 і 60 хвилин після початку реакції, кожного разу проводячи титрування розчином NaOH. Час взяття проби фіксують у момент її виливання у холодну воду. За стандартних умов реакція закінчується через декілька діб. Реакцію гідролізу можна прискорити. Для цього суміш, що залишилася у колбі, нагрівають на водяній бані за температури $\sim 80^\circ \text{C}$ протягом 40...59 хв. Колбу при цьому закривають пробкою з оборотним холодильником, щоб запобігти випаровуванню естеру. Після охолодження колби із суміші знову відбирають пробу об'ємом 5 мл і титрують її розчином NaOH.

Розрахунки та оформлення роботи. Якщо у рівняння (4.18) замість концентрацій естеру C_0 і C_x підставити значення об'ємів лугу, що пішли на титрування відповідних проб розчину естеру, то константу швидкості реакції гідролізу естеру можна визначати за рівнянням:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_\tau}, \quad (4.19)$$

де V_0 – об'єм лугу, що пішов на титрування проби на початку реакції, мл; V_τ – об'єм лугу, що пішов на титрування проби у момент часу τ , мл; V_∞ – об'єм лугу, що пішов на титрування проби після реакції гідролізу, мл.

За рівнянням (4.19) розраховують константу швидкості реакції в різні моменти часу і знаходять середнє арифметичне значення k . Далі за рівнянням (4.8) розраховують період піврозпаду естеру ($\tau_{0,5}$).

Таблиця 4.1 – Результати титрування естеру 0,1М розчином NaOH

№ проби	Астрономічний час взяття проби	Час від початку реакції, хв.	Об'єм NaOH, мл	$\ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_\tau}$	Константа швидкості реакції
1		0		–	–
2		15			
3		30			
4		45			
5		60			
7		∞		–	–

Завдання для самостійної роботи

Контрольні питання для самоперевірки

1. Як визначається швидкість хімічних реакцій і від чого вона залежить? Як швидкість хімічних реакцій змінюється з часом?
2. Сформулюйте закон діючих мас. У чому полягає фізичний зміст константи швидкості реакції. Від яких факторів залежить її величина?
3. Як швидкість реакції залежить від температури? Сформулюйте правило Вант-Гоффа.
4. Наведіть рівняння Арреніусу. Що таке енергія активації?
5. Як визначається порядок хімічних реакцій? Як реакції класифікують за порядком реакції?
6. Як класифікують хімічні реакції у залежності від природи часточок, що приймають участь у реакції? Що таке молекулярність реакцій? Як реакції поділяються за молекулярністю?
7. Які методи визначення порядку реакцій ви знаєте? Дайте характеристику методу Вант-Гоффа.
8. Які методи визначення порядку реакцій ви знаєте? Дайте характеристику методу надлишку.
9. Які методи визначення порядку реакцій ви знаєте? Дайте характеристику методу підстановки.
10. Напишіть рівняння за допомогою яких розраховується константа швидкості для реакції I-го і II-го порядків.
11. Що таке період піврозпаду? За якими рівняннями визначають періоди піврозпаду реакцій I-го і II-го порядків.
12. Що таке каталіз? Які види каталізу ви знаєте? Які речовини називають каталізаторами? В чому полягають особливості каталітичних реакцій?

Приклади розв'язання типових завдань

Приклад 4.1 Визначте константу швидкості і порядок реакції розкладу щавлевої кислоти у концентрованій сульфатній кислоті за температури 323 К. Через певні проміжки часу із суміші, що містила 0,025 М розчин $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ у H_2SO_4 , відбирали проби об'ємом 10 мл і визначали об'єм розчину калій перманганату – KMnO_4 , що пішов на їх титрування. При цьому були одержані такі результати.

Час реакції, год.	0	2	4	7	10	15
Об'єм KMnO_4 , мл	11,45	9,63	8,11	6,22	4,79	3,05

Розв'язок.

Припустимо, що реакція розкладу щавлевої кислоти є реакцією I-го порядку. Кінетичне рівняння в цьому випадку буде мати вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C},$$

де C_0 – початкова концентрація щавлевої кислоти; C – концентрація щавлевої кислоти у момент часу τ , год.

Як відомо, концентрація кислоти прямо пропорційна еквівалентному об'єму KMnO_4 , що пішов на титрування її розчину. Тобто у кінетичне рівняння замість концентрацій $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ можна підставити відповідні об'єми розчину KMnO_4 . Розрахуємо константу швидкості реакції розкладання $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ за результатами титрування її розчину у вказані моменти часу:

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{V_0}{V_1} = \frac{1}{2} \ln \frac{11,45}{9,63} = 0,0864 \text{ год.}^{-1};$$

$$k_4 = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{V_0}{V_2} = \frac{1}{4} \ln \frac{11,45}{8,11} = 0,0862 \text{ год.}^{-1};$$

$$k_7 = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{V_0}{V_2} = \frac{1}{7} \ln \frac{11,45}{6,22} = 0,0872 \text{ год.}^{-1};$$

$$k_{10} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{V_0}{V_4} = \frac{1}{10} \ln \frac{11,45}{4,79} = 0,0871 \text{ год.}^{-1};$$

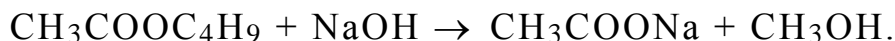
$$k_{15} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{V_0}{V_5} = \frac{1}{15} \ln \frac{11,45}{3,05} = 0,0880 \text{ год.}^{-1}.$$

Знаходимо середнє арифметичне значень константи швидкості:

$$k_{cp} = \frac{0,0864 + 0,0862 + 0,0872 + 0,0871 + 0,088}{5} = 0,0870 \text{ год.}^{-1}.$$

Оскільки розраховані величини константи швидкості не відрізняються від її середньоарифметичного значення можна вважати, що це реакція I-го порядку.

Приклад 4.2 Визначте константу швидкості і порядок реакції омилення бутилового естеру оцтової кислоти, яка перебігає за таким рівнянням:



Кінетику реакції досліджували за зменшенням концентрації розчину NaOH , яку визначали титрометричним методом. Вихідні концентрації лугу і естеру були однакові. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	20	30	40	60	90
Концентрація NaOH , моль/л	0,0198	0,01104	0,00915	0,00772	0,00588	0,00442

Розв'язок.

Припустимо, що реакція омилення бутилового естеру оцтової кислоти є реакцією II-го порядку. Кінетичне рівняння в цьому випадку буде мати вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C},$$

де C_0 – початкова концентрація натрій гідроксиду; C – концентрація натрій гідроксиду у момент часу τ , год.

Підставимо значення концентрації NaOH у розчині для кожного моменту часу, коли відбулося її визначення. За результатами титрування розчину розрахуємо константу швидкості реакції омилення бутилетаноату:

$$k_{20} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} = \frac{1}{20} \cdot \frac{0,0198 - 0,01104}{0,0198 \cdot 0,01104} = 2,004 \text{ л/моль} \cdot \text{хв};$$

$$k_{30} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} = \frac{1}{30} \cdot \frac{0,0198 - 0,00915}{0,0198 \cdot 0,00915} = 1,960 \text{ л/моль} \cdot \text{хв};$$

$$k_{40} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} = \frac{1}{40} \cdot \frac{0,0198 - 0,00772}{0,0198 \cdot 0,00772} = 1,976 \text{ л/моль} \cdot \text{хв};$$

$$k_{60} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} = \frac{1}{60} \cdot \frac{0,0198 - 0,00588}{0,0198 \cdot 0,00588} = 1,993 \text{ л/моль} \cdot \text{хв};$$

$$k_{90} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C} = \frac{1}{90} \cdot \frac{0,0198 - 0,00442}{0,0198 \cdot 0,00442} = 1,953 \text{ л/моль} \cdot \text{хв}.$$

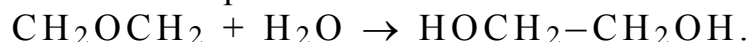
Знаходимо середнє арифметичне значень константи швидкості:

$$k_{cp} = \frac{2,004 + 1,960 + 1,976 + 1,993 + 1,953}{5} = 1,977 \text{ л/моль} \cdot \text{хв}.$$

Оскільки розраховані величини константи швидкості не відрізняються від її середньоарифметичного значення можна вважати, що це реакція II-го порядку.

Задачі для самостійного розв'язання

4.1 Визначте константу швидкості і порядок реакції гідролізу оксиду етилену, яка перебігає за таким рівнянням:



Кінетику реакції контролювали за зміною об'єму розчину, як функції часу. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	30	60	135	300	∞
Об'єм розчину, мл	18,48	18,05	17,621	16,71	15,22	12,29

4.2 Визначте константу швидкості реакції розкладання гідроген пероксиду у водному розчині, яка перебігає за таким рівнянням: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Кінетику реакції досліджували титруванням проб однакового об'єму калій перманганатом. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	5	10	20	30	40
Об'єм KMnO_4 , мл	23,6	18,1	14,8	9,4	5,8	3,7

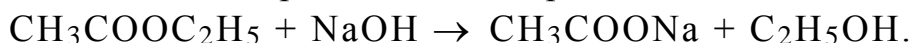
4.3 Визначте константу швидкості реакції гідролізу хлороцтової кислоти, яка перебігає за таким рівнянням:



Кінетику реакції досліджували титруванням проб однакового об'єму лугом. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	295	404	600	780	∞
Об'єм луку, мл	12,9	14,5	15,0	15,8	16,4	20,5

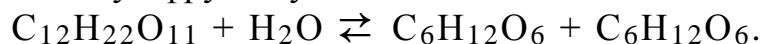
4.4 Визначте константу швидкості і порядок реакції омилення етилового естеру оцтової кислоти, яка перебігає за таким рівнянням:



Кінетику реакції досліджували титруванням проб суміші однакового об'єму хлоридною кислотою. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	4,9	10,4	28,2	∞
Об'єм 0,01 М розчину НСІ, мл	61,95	50,59	42,40	29,35	14,90

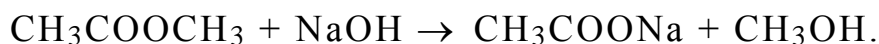
4.5 Тростинний цукор у кислому середовищі піддається гідролізу розпадаючись на глюкозу і фруктозу:



Розчин цукру обертає площину поляризації світла праворуч, а суміш глюкози і фруктози – ліворуч. Кут обертання α в обох випадках пропорційний концентрації розчинних речовин. Таким чином швидкість гідролізу цукру можна визначати за зміною кута обертання. Визначте константу швидкості і порядок реакції гідролізу цукру, якщо поляриметричним методом були одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	17,25	51,88	153,85	308,67	544	∞
Кут обертання α , град	11,2	10,35	8,87	5,19	1,6	-1,1	-3,37

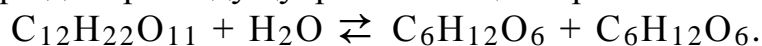
4.6 Визначте константу швидкості і порядок реакції омилення метилового естеру оцтової кислоти, яка перебігає за таким рівнянням:



Кінетику реакції досліджували за зменшенням концентрації розчину NaOH, яку визначали титриметричним методом. Вихідні концентрації лугу і естеру були однакові. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	3	5	7	10	15
Концентрація NaOH, моль/л	0,01	0,0074	0,00634	0,0055	0,00464	0,00363

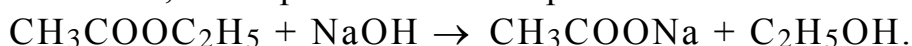
4.7 Визначте порядок і константу швидкості реакції гідролізу бурякового цукру, а також період піврозпаду цукрози. Реакція перебігає за таким рівнянням:



У процесі реакції об'ємним йодометричним методом визначали зміну концентрації цукрози з часом. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	14,35	43,15	70,7	113,6	141,7
Концентрація $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, моль/л	0,650	0,601	0,513	0,444	0,355	0,307

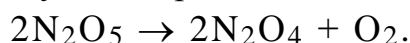
4.8 Визначте порядок і константу швидкості реакції омилення етилового естеру оцтової кислоти, яка перебігає за таким рівнянням:



Вихідні концентрації естеру і NaOH були однакові. Кінетику реакції досліджували за зміною концентрації реагентів. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	30	90	138	210	330	720
Концентрація NaOH, моль/л	0,02	0,0128	0,00766	0,0054	0,00422	0,00289	0,00138

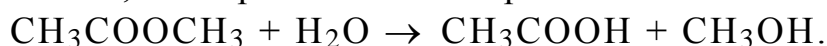
4.9 Визначте порядок, константу швидкості і період піврозпаду реакції розкладання нітроген(V) оксиду, яка перебігає за таким рівнянням:



Кінетику реакції досліджували вимірюючи через певні проміжки часу об'єм кисню, що виділявся у процесі реакції. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, с	600	1200	1800	2400	∞
Об'єм кисню, що виділяється під час реакції, мл	6,3	11,4	15,53	18,9	34,75

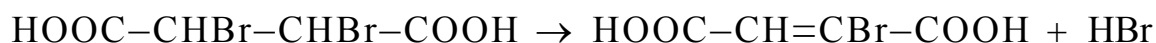
4.10 Визначте константу швидкості і порядок реакції гідролізу метилового естеру оцтової кислоти, яка перебігає за таким рівнянням:



Кінетику реакції досліджували титруванням проб суміші об'ємом 2 мл 0,05M розчином NaOH. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	30	60	90	120	150
Об'єм 0,05M розчину NaOH, що пішов на титрування, мл	12,70	13,81	14,74	15,52	16,8	20,22

4.11 Визначте константу швидкості і порядок реакції розкладання дибромантарної кислоти, яка перебігає за таким рівнянням:



Кінетику реакції досліджували титруванням розчину стандартним розчином лугу. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	53,6	122	214	380
Об'єм лугу, що пішов на титрування, мл	12,11	12,22	12,33	12,44	12,68

4.12 Визначте константу швидкості і порядок реакції розкладання гідроген пероксиду у водному розчині, яка перебігає за таким рівнянням:



Кінетику реакції досліджували титруванням проб однакового об'єму калій перманганатом. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	6,5	10	15,8	27	42,6
Об'єм KMnO_4 , мл	23,89	20,55	19,3	17,2	14,5	10,95

Розділ 5. Дослідження поверхневих явищ і адсорбції

5.1 Адсорбція речовин на рідкій поверхні

Поверхневий шар рідин за своїми фізико-хімічними властивостями суттєво відрізняється від її внутрішніх шарів. Поверхневі молекули рідини завжди перебувають під дією міжмолекулярних сил, що намагаються втягнути їх в об'єм рідини. Рівнодійна цих сил направлена нормально від поверхні усередину рідини. Сила, що діє на одиницю довжини поверхні поділу називається **поверхневим натягом** або питомою вільною поверхневою енергією – σ . Вимірюється поверхневий натяг у Н/м або Дж/м².

На поверхні рідин адсорбуються (накопичуються) речовини, які називають **поверхнево-активними речовинами** (ПАР). Поверхневий натяг рідин при цьому знижується. Молекули ПАР мають дифільну будову і складаються з неполярного вуглеводневого радикалу і полярної гідрофільної функціональної групи. Вони поділяються на три групи.

Аніоноактивні ПАР дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного аніону. До ПАР цього типу відносяться, наприклад, вищі карбонові кислоти та їх солі (мила) загальної формули $R-COOMe$, де R – вуглеводневий радикал; Me – лужний метал.

Катіоноактивні ПАР дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного катіону. До катіоноактивних ПАР відносять солі первинних, вторинних і третинних аліфатичних амінів.

Неіоногенні ПАР – сполуки, які під час розчинення не дисоціюють на іони, а поверхнево-активні властивості виявляє уся молекула ПАР. Молекули таких ПАР складаються з вуглеводневого радикалу з декількома неіоногенними групами на його кінці. Як правило, такими групами є гідроксильні або естерні.

Для визначення поверхневого натягу розчинів ПАР користуються емпіричним **рівнянням Шишковського**:

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bC), \quad (5.1)$$

де σ і σ_0 – поверхневий натяг розчину і розчинника відповідно; C – концентрація розчину ПАР; a і b – емпіричні коефіцієнти.

Поверхнева активність характеризує здатність речовини під час її адсорбції на межі поділу фаз знижувати поверхневий натяг. Графічна залежність поверхневого натягу розчинів від їх концентрації приведена на рис. 5.1.

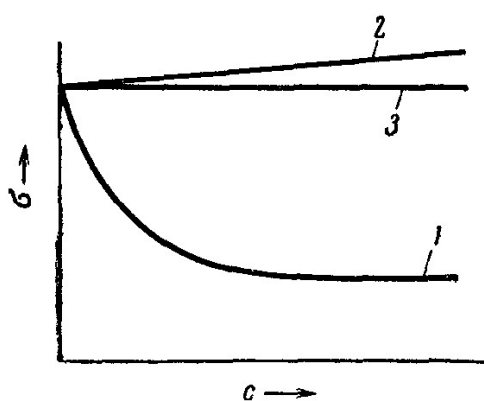
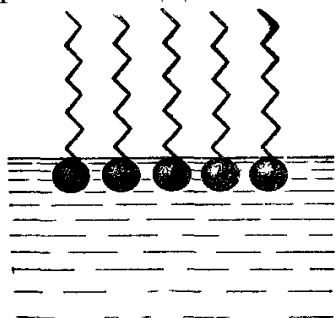


Рисунок 5.1 – Залежність поверхневого натягу розчину від концентрації: 1 – поверхнево-активної речовини; 2 – поверхнево-інактивної речовини; 3 – речовини, що не впливає на поверхневий натяг розчинника

Зміна поверхневого натягу розчинів ПАР від їх концентрації $-\partial\sigma/\partial C$ є мірою поверхневої активності ПАР. Поверхневу активність вимірюють у гіббсах: $1G = 1 \text{ Дж}\cdot\text{м}/\text{моль}$. Для визначення поверхневої активності речовин проводять дотичну до кривої " $\sigma-C$ " і визначають тангенс кута її нахилу: $\text{tg}\alpha = \partial\sigma/\partial C$.

Поверхнева активність ПАР значною мірою залежить від будови їх молекул. У свій час **Дюкло і Траубе** встановили, що у гомологічному ряду органічних кислот і спиртів подовження вуглеводневого радикалу на кожен групу CH_2 призводить до збільшення поверхневої активності у 3,0...3,5 рази.

Адсорбція речовин відбувається у поверхневому шарі рідини, який називають адсорбційним шаром. **Адсорбція** – це самочинний процес зміни концентрації компонента у поверхневому шарі рідини, порівняно з його концентрацією в об'ємі рідини. Дослідження будови адсорбційних шарів показало, що вони



мономолекулярні, тобто складаються з одного ряду молекул, орієнтованих певним чином. У полярних розчинниках, таких як вода, полярні функціональні групи розміщуються на поверхні розчину, а вуглеводневі радикали повернені в бік повітря (рис. 5.2). На поверхні неполярних рідин орієнтація молекул ПАР протилежна – радикали повернені у бік рідини, а функціональні групи – у бік повітря.

Рисунок 5.2 – Адсорбція молекул ПАР на поверхні полярної рідини

Адсорбція ПАР на поверхні рідин розраховується за термодинамічним рівнянням Гіббса:

$$G = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial\sigma}{\partial C}, \quad (5.2)$$

де G – адсорбція, моль/м²; C – концентрація розчину ПАР, моль/м²; R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/моль·К; T – температура, К; $d\sigma/dC$ – поверхнева активність.

5.2 Адсорбція речовин на твердій поверхні

Поверхня твердих тіл має надлишок поверхневої енергії за рахунок невірноважених зв'язків у кристалічних ґратках, що також дозволяє їм адсорбувати з навколишнього середовища різні речовини. Тверді тіла, що здатні адсорбувати на своїй поверхні інші речовини називають **сорбентами**, а речовину, що адсорбується, називають **адсорбтивом**. На величину адсорбції впливає хімічна природа і геометрія (профіль) поверхні сорбенту. Найбільш інтенсивно адсорбція відбувається на нерівностях поверхні – на виступах. Чим більша поверхня сорбенту, тим вища його здатність до адсорбції.

Сучасні сорбенти – це, як правило, порошки або поруваті тіла з розвинутою поверхнею. Кількісною характеристикою адсорбції є питома адсорбція – кількість речовини, що адсорбується одиницею поверхні або одиницею маси сорбенту. Вимірюють питому адсорбцію у моль/м² або у моль/г.

Основні положення теорії фізичної адсорбції сформулював Ленгмюр:

- адсорбція молекул відбувається не усією поверхнею сорбенту, а тільки на її активних центрах, при чому на кожному з них адсорбується тільки одна молекула;
- адсорбція відбувається за рахунок міжмолекулярних адсорбційних сил;
- процес адсорбції оборотний: молекули адсорбтиву періодично відриваються від поверхні сорбенту і їх місце займають інші молекули;
- взаємодія між сусідніми адсорбованими молекулами відсутня.

На основі цих положень Ленгмюр вивів рівняння, яке описує адсорбцію газів і розчинених речовин на твердій поверхні поділу:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{bC}{1 + bC}, \quad (5.3)$$

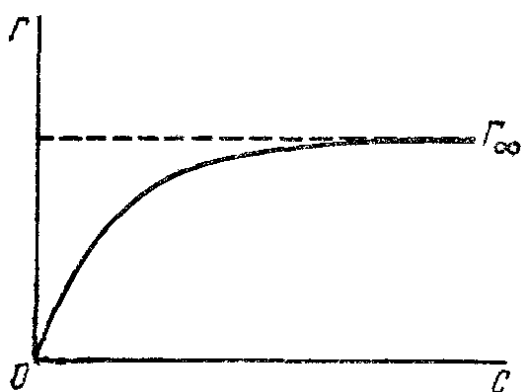
де Γ_{∞} - максимальна адсорбція, відповідає моменту, коли на поверхні сорбенту утворюється суцільний мономолекулярний шар адсорбтиву; b – стала, що характеризує енергію міжмолекулярної взаємодії адсорбтиву і сорбенту.

Рівняння Ленгмюра описує ізотерму адсорбції, даючи за малих і великих значень концентрації адсорбтиву лінійні ділянки на графіку (рис. 5.3 а), які добре узгоджуються з експериментальними даними. Теорія Ленгмюра не бездоганна, вона не може пояснити кінетику адсорбції речовин у пористих тілах; не враховує взаємодію між молекулами адсорбтиву.

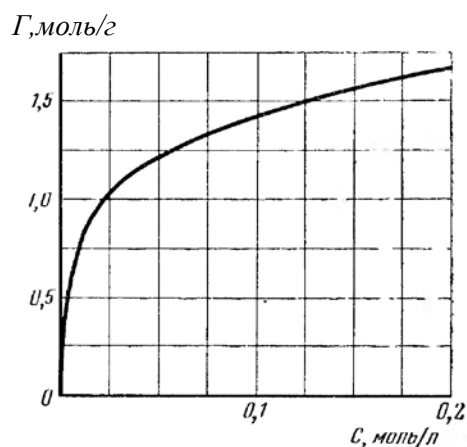
Емпіричне рівняння Фрейндліха дозволяє визначати адсорбцію, що відбувається на сорбентах з розвиненою поверхнею – пористих тілах або порошках. Воно показує залежність величини питомої адсорбції речовин з їх розчинів малою та середньою концентрації:

$$\Gamma = \alpha \cdot C^{\beta}, \quad (5.4)$$

де C – рівноважна концентрація розчину адсорбтиву; α і β – емпіричні коефіцієнти, сталі для кожної пари "адсорбтив-сорбент", $\alpha \approx 0,2 \dots 1,0$; $\beta \approx 0,1 \dots 0,5$.



а



б

Рисунок 5.3 – Ізотерма адсорбції: а – Ленгмюра; б – Фрейндліха

Ізотерма Фрейндліха (рис. 5.3 б), відрізняється від ізотерми Ленгмюра відсутністю області насиченості Γ_{∞} . Це пояснюється тим, що на розвиненій поверхні сорбенту неможливо досягти стану, коли молекули адсорбтиву повністю заповнюють усі активні центри сорбенту.

Лабораторна робота № 6

Визначення поверхневого натягу водних розчинів спиртів сталагмометричним методом

Обладнання та хімічний посуд: сталагмометр; штатив; хімічні стакани ємністю 50 мл; термометр; гумова груша; гвинтовий затискач.

Реактиви та матеріали: пропанол; бутанол; дистильована вода.

Мета роботи: Сталагмометричним методом визначити поверхневий натяг розчинів пропанолу та бутанолу; побудувати ізотерми їх поверхневого натягу; розрахувати величину адсорбції.

Методика виконання роботи

Техніка роботи з сталагмометром. Сталагмометричний метод визначення поверхневого натягу рідин ґрунтується на визначенні числа крапель, що витікають з капіляру сталагмометра. Сталагмометр являє собою скляну трубку, на якій нанесено дві позначки – *A* і *B*; середня частина трубки має кулясте розширення (рис. 5.4). Нижній кінець сталагмометра відшліфований, що дозволяє під час витікання рідини одержати краплини однакової величини. На верхній кінець сталагмометра одягається гумова трубка з гвинтовим затиском, яким регулюють швидкість витікання рідини. Під час вимірювань сталагмометр повинен знаходитися у вертикальному положенні, для чого його міцно закріплюють на штативі. Через гумову трубку за допомогою груші сталагмометр заповнюють рідиною вище позначки *A* (при цьому в трубці не повинно бути бульбашок повітря), після чого дають рідині самочинно витікати з капіляру. Коли рівень рідини співпадає з верхньою позначкою *A*, починають рахунок крапель; припиняють рахунок, коли рівень рідини дійде до нижньої позначки *B*.

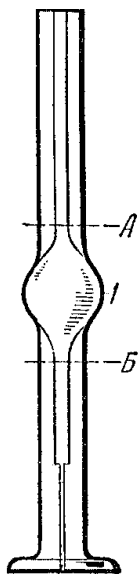


Рисунок 5.4 – Зовнішній вигляд сталагмометру

Поверхневий натяг рідини, яка витікає з капіляра, є силою, що направлена в об'єм капіляру, тобто вертикально нагору. Відрив краплі рідини від капіляру настає тоді, коли її вага перевищить силу поверхневого натягу. Таким чином, можна вважати, що розмір краплі рідини, яка витікає із сталагмометра є величиною прямо пропорційною поверхневому натягу цієї рідини.

При застосуванні одного й того ж сталагмометру (радіус капіляру і об'єм сталагмометру – сталі величини) співвідношення поверхневого натягу різних рідин буде обернено пропорційне числу крапель рідин, які витікають із сталагмометра. Якщо однією з рідин є вода, то поверхневий натяг іншої рідини можна розрахувати за формулою:

$$\sigma_p = \sigma_0 \cdot \frac{\rho_p \cdot n_0}{\rho_0 \cdot n_p}, \quad (5.5)$$

де σ_0 – поверхневий натяг води; ρ_0 і ρ_p – густина води і досліджуваної рідини відповідно; n_0 і n_p – число крапель води і досліджуваної рідини відповідно.

Значення поверхневого натягу і густини води у залежності від її температури наведені у табл. 5.1; значення густини досліджуваних розчинів – у табл. 5.2. Таким чином, для визначення поверхневого натягу рідини необхідно розрахувати число краплин між двома позначками сталагмометра для води і досліджуваної рідини.

Таблиця 5.1 – Поверхневий натяг і густина дистильованої води

Температура, °С	Густина, г/см ³	Поверхневий натяг, Дж/м ²	Температура, °С	Густина, г/см ³	Поверхневий натяг, Дж/м ²
16	0,9989	73,3·10 ⁻³	21	0,9979	72,6·10 ⁻³
17	0,9987	73,2·10 ⁻³	22	0,9977	72,4·10 ⁻³
18	0,9985	73,05·10 ⁻³	23	0,9975	72,3·10 ⁻³
19	0,9984	72,9·10 ⁻³	24	0,9972	72,1·10 ⁻³
20	0,9982	72,75·10 ⁻³	25	0,9970	71,96·10 ⁻³

Техніка визначення. Перед початком роботи сталагмометр ретельно промивають дистильованою водою. Вказаним вище методом визначають середнє число крапель води, що витікає з сталагмометра. Вимірювання проводять в умовах повільного формування крапель (не більше 10 крапель за хвилину). Дослід повторюють декілька разів і беруть середню величину числа крапель – розбіжність між окремими вимірюваннями не повинна перевищувати 2 краплі. Далі послідовно визначають середнє число крапель водних розчинів пропанолу і бутанолу, концентрації яких вказані у табл. 5.2. Вимірювання починають з розчину найменшої концентрації. Одержані результати заносять до табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Поверхневий натяг водних розчинів пропанолу і бутанолу

Досліджувана речовина	Концентрація розчину моль/л,	Густина розчину, г/мл	Число крапель, <i>n</i>			Поверхневий натяг, Дж/м ²
			Дослід №1	Дослід №2	Середнє значення	
Дистильована вода	–	див.табл.5.1				
Пропіловий спирт	0,0625	0,999				
Пропіловий спирт	0,125	0,998				
Пропіловий спирт	0,25	0,997				
Пропіловий спирт	0,5	0,994				
Бутиловий спирт	0,0625	0,998				
Бутиловий спирт	0,125	0,997				
Бутиловий спирт	0,25	0,995				
Бутиловий спирт	0,5	0,992				

Розрахунки та оформлення роботи. Значення поверхневого натягу розчинів пропанолу і бутанолу розраховують за рівнянням (5.5). За результатами розрахунків будують графічну залежність поверхневого натягу розчинів від їх концентрації – ізотерму поверхневого натягу: $\sigma = f(C)$.

Користуючись одержаними ізотермами поверхневого натягу $\sigma = f(C)$ знаходять поверхневу активність спиртів, яка визначається за зміною поверхневого натягу при максимальному розведенні розчину:

$$q = -(d\sigma/dC)_{C \rightarrow 0}.$$

Чисельно величина $d\sigma/dC$ дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної, яку проводять до кривої $\sigma = f(C)$ у точці її перетину з віссю ординат: $q = -\text{tg}\alpha$.

На рис. 5.5 показано вигляд ізотерм поверхневого натягу для трьох членів гомологічного ряду одноатомних спиртів.

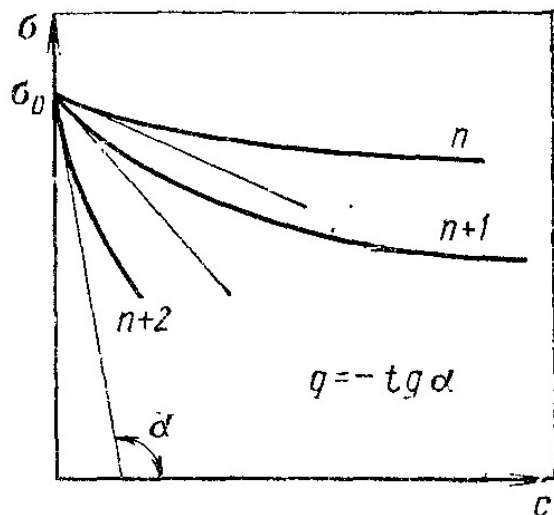


Рисунок 5.5 – Ізотерми поверхневого натягу розчинів спиртів з радикалом, що містить n , $n+1$ і $n+2$ груп CH_2

Далі перевіряють одержані величини поверхневої активності пропанолу та бутанолу на відповідність правилу Дюкло-Траубе: поверхнева активність бутанолу повинна бути у 3...3,2 рази більша за поверхневу активність пропанолу.

Адсорбцію пропанолу і бутанолу у розчинах певної концентрації розраховують за допомогою рівняння Гіббса. Значення концентрації розчинів надаються викладачем. Для визначення поверхневої активності спиртів $d\sigma/dC$ у вибраних точках ізотерм до кривої проводять дотичну і визначають тангенс кута її нахилу. Отримане значення $d\sigma/dC$ підставляють у рівняння Гіббса і розраховують величину адсорбції спиртів. Усі одержані результати розрахунків заносять до табл. 5.3.

Докладно методику розрахунку поверхневої активності і величини адсорбції ПАР наведено у прикладі 5.1.

Таблиця 5.3 – Поверхнева активність і адсорбція пропанолу і бутанолу

Досліджувана речовина	Концентрація розчину, моль/л	Поверхневий натяг, Дж/м ²	Поверхнева активність	Адсорбція, моль/м ²
Пропанол				
Бутанол				

Завдання для самостійної роботи

Контрольні питання для самоперевірки

1. Що являє собою поверхневий натяг? За рахунок чого він виникає на поверхні рідин? Вкажіть в яких одиницях його вимірюють. Які ви знаєте шляхи зменшення поверхневого натягу рідин?
2. Які речовини називаються поверхнево-активними? Яку вони мають будову молекул? Наведіть класифікацію і приклади основних типів ПАР.
3. Поясніть як орієнтуються молекули ПАР під час адсорбції на поверхні полярних і неполярних розчинників. З чим пов'язана така орієнтація молекул?
4. Дайте визначення поверхневої активності ПАР. Поясніть методику її визначення графічним методом, користуючись ізотермою поверхневого натягу.
5. Сформулюйте правило Дюкло-Траубе. Наведіть ізотерми поверхневого натягу для речовин-гомологів. Як можна за їх допомогою визначити поверхневу активність ПАР.
6. Напишіть і зробіть аналіз рівняння Шишковського.
7. Наведіть і дайте аналіз фундаментального рівняння адсорбції Гіббса.
8. Наведіть і проведіть аналіз ізотерм поверхневого натягу розчинів ПАР та ПАР?
9. Дайте характеристику таким термінам як сорбент, адсорбтив, адсорбція, десорбція. В яких одиницях вимірюють величину питомої адсорбції?
10. Дайте характеристику сучасних сорбентів. Як впливає природа сорбенту на величину адсорбції? Які речовини найкраще адсорбуються з рідких розчинів?
11. Сформулюйте основні положення теорії фізичної адсорбції Ленгмюра. У чому полягають недоліки цієї теорії?
12. Проведіть аналіз ізотерми адсорбції Ленгмюра. Відобразіть її графічно. У чому полягає фізичний зміст констант у рівнянні Ленгмюра?
13. Що являє собою максимальна адсорбція Γ_{∞} ? Наведіть і зробіть аналіз рівняння адсорбції Фрейндліха, застосовне для рідких розчинів.

Приклади розв'язання типових завдань

Приклад 5.1 За температури 298 К визначте поверхневу активність гексанолу та величину його адсорбції у водному розчині, концентрація якого становить $C^* = 3 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³. Залежність поверхневого натягу розчину гексанолу від концентрації приведена нижче у таблиці.

Концентрація, $C \cdot 10^2$, кмоль/м ³	0	0,2	0,4	0,75	1,5	3,0*	6,0	12,0
Поверхневий натяг $\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,5	70,0	69,0	66,7	61,7	55,3	46,6	38,0

Розв'язок.

Побудуємо графік, який відображує наведену в умовах задачі залежність поверхневого натягу розчину гексанолу від його концентрації (рис. 5.6).

У точці, що відповідає концентрації розчину $3 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³, проводимо дотичну до кривої і визначаємо тангенс кута її нахилу, який чисельно буде дорівнювати значенню поверхневої активності гексанолу у даному розчині: $q = -d\sigma/dC$. При цьому розміри відрізків, що відсікаються дотичною на осях координат, повинні братися у розмірності, яка відповідає осям графіку.

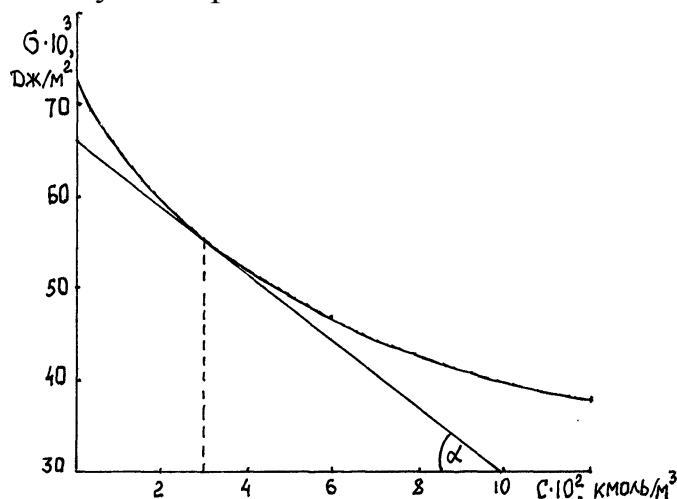


Рисунок 5.6 – Ізотерма поверхневого натягу водного розчину гексанолу.

Поверхнева активність гексанолу за вказаної в умовах задачі концентрації розчину буде дорівнювати:

$$q = -\frac{d\sigma}{dC} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{(66 - 30) \cdot 10^{-3}}{9,8 \cdot 10^{-2}} = 0,367 \text{ Дж} \cdot \text{м} / \text{моль}.$$

Адсорбція ПАР на поверхні рідини визначається за рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C} = -\frac{3 \cdot 10^{-2}}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 298} \cdot (-0,367) = 4,45 \cdot 10^{-6}.$$

Задачі для самостійного розв'язання

Задачі №5.1-5.8 Залежність поверхневого натягу розчинів ПАР від їх концентрації за температури 298 К наведено в табл. 5.4. Графічним методом визначте поверхневу активність та величину адсорбції ПАР за вказаної у таблиці концентрації розчину C^* . Поверхневий натяг води за температури 298 К дорівнював $71,56 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Таблиця 5.4 - Поверхневий натяг водних розчинів ПАР

5.1	Аміловий спирт, C ₆ H ₁₁ ОН	Концентрація ПАР, C · 10 ³ , моль/дм ³	1,90	3,8	7,5*	15	30	60
		Поверхневий натяг, σ · 10 ³ , Дж/м ²	70,4	69,0	66,7	61,7	55,3	46,6
5.2	Гептиловий спирт, C ₇ H ₁₅ ОН	Концентрація ПАР, C · 10 ³ , моль/дм ³	0,17	0,33	0,44	0,87*	1,73	3,45
		Поверхневий натяг, σ · 10 ³ , Дж/м ²	71,2	69,7	69,0	64,6	57,9	50,4
5.3	Пропіонова кислота, C ₂ H ₅ COOH	Концентрація ПАР, C · 10 ³ , моль/дм ³	15,6	31,2	62,5*	125	250	500
		Поверхневий натяг, σ · 10 ³ , Дж/м ²	70,7	69,5	67,7	64,5	60,2	54

Продовження табл. 5.4.

5.4	Масляна кислота C_3H_7COOH	Концентрація ПАР $C, \text{ моль/дм}^3$	0,003	0,021	0,05*	0,104	0,246	0,49
		Поверхневий натяг $\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	74,0	69,5	64,3	59,8	51,1	44,0
5.5	Масляна кислота C_3H_7COOH	Концентрація ПАР $C, \text{ моль/дм}^3$	0,003	0,021	0,05	0,1*	0,246	0,49
		Поверхневий натяг $\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	72,5	68,1	63,5	58,6	50,3	43,2
5.6	Масляна кислота, C_3H_7COOH	Концентрація ПАР, $C \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	7,8	15,6*	31,25	62,5	125	250
		Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	70	69,1	65,8	61,6	55,1	47,9
5.7	Ізомасляна кислота, C_3H_7COOH	Концентрація ПАР, $C \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	7,8	15,6	31,25	62,5*	125	250
		Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	70	68,3	65,3	60,7	54,3	47,3
5.8	Изовалеріанова кислота, C_4H_9COOH	Концентрація ПАР, $C \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	3,9	7,8	15,6*	31,25	62,5	125
		Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	69,6	67,4	63,4	57,7	50,8	43,2
5.9	Капронова кислота, $C_5H_{11}COOH$	Концентрація ПАР, $C \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	1,0	5,0*	10	20	25	30
		Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	71,2	63,7	57,5	49,6	46,3	43,3
5.10	Пропілацетат, $C_5H_{10}O_2$	Концентрація ПАР, $C \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	3,9	7,8	15,6	31,25	62,5*	125
		Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	68,8	66,5	62,6	57,8	51,4	43,6
5.11	Толуїдин $C_7H_7NH_2$	Концентрація ПАР $C \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	6,96	7,67	17,3	29,7	51,9*	54,3
		Поверхневий натяг $\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	72,5	70,6	63,7	57,4	50,6	50,4
5.12	Каприлова кислота $C_7H_{15}COOH$	Концентрація ПАР $C, \text{ моль/дм}^3$	0,07	0,15	0,3*	0,58	1,18	2,35
		Поверхневий натяг $\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	70,4	68,8	63,0	56,8	48,4	39,1

Розділ 6. Дослідження агрегативної стійкості дисперсних систем

6.1 Класифікація дисперсних систем

Дисперсними називаються системи, в яких одна або декілька речовин розподілені у середовищі іншої речовини у вигляді часточок певного розміру. Сукупність часточок подрібненої речовини називають **дисперсною фазою**, а середовище, в якій розподілені часточки – **дисперсійним середовищем**.

Усі дисперсні системи можна класифікувати за розмірами часточок дисперсної фази, або, як кажуть, за ступенем дисперсності. **Ступінь дисперсності** – це величина обернена середньому розміру часточок дисперсної фази $\Delta = a^{-1}$. Дисперсні системи за цією ознакою поділяються на: грубодисперсні ($a > 100$ нм); колоїднодисперсні ($a \approx 1...100$ нм) та молекулярно-дисперсні ($a \leq 1$ нм), в яких часточки являють собою окремі атоми або молекули.

Дисперсні системи класифікують також за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища. Відповідна класифікація наведена у табл. 6.1, де стан речовин позначено літерами: *G* – газоподібний, *P* – рідкий і *T* – твердий.

Таблиця.6.1 – Класифікація дисперсних систем за їх агрегатним станом

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Назва системи	Приклади
<i>G</i>	<i>G</i>	Гомогенна	Суміш газів, повітря
<i>G</i>	<i>P</i>	Рідка піна	Мильна або пивна піна
		Газова емульсія	Газовані напої
<i>G</i>	<i>T</i>	Тверда піна	Зефір, хліб
<i>P</i>	<i>G</i>	Аерозоль	Туман, хмари
<i>P</i>	<i>P</i>	Емульсія	Молоко, крем
<i>P</i>	<i>T</i>	Тверда емульсія	Бісквіт, вологий ґрунт
<i>T</i>	<i>G</i>	Аерозоль	Дим або пил у повітрі
<i>T</i>	<i>P</i>	Суспензія	Пісок у воді, шоколад
		Золь	Мул у воді
<i>T</i>	<i>T</i>	Твердий золь	Сплави металів, емалі

Золі у свою чергу за характером інтенсивності міжмолекулярної взаємодії між часточками дисперсної фази і дисперсійним середовищем поділяють на ліофобні (або гідрофобні, якщо дисперсійне середовище – вода) і ліофільні (гідрофільні). Ліофільні системи, наприклад розчини ВМС, утворюються самочинно під час розчинення у придатному для них розчиннику. Вони стійкі і можуть існувати тривалий час без стабілізаторів. Часточки дисперсної фази таких золів здатні у значній кількості зв'язувати молекули дисперсійного середовища, утворюючи навколо себе сольватні (гідратні) оболонки. До ліофільних систем

відносять розчини ВМС, ПАВ, танідів, харчових барвників. Якщо міжмолекулярна взаємодія між часточками дисперсної фази і молекулами середовища незначна, то такі системи відносять до ліофобних. Для одержання ліофобних золів необхідно витрати енергію. Ліофобні золі нестійкі: часточки дисперсної фази у таких системах здатні злипатися між собою і повільно осідати. До ліофобних золів відносяться розбавлені водні розчини малорозчинних солей або основ. Мінеральні речовини у харчових продуктах, таких як молоко, бульйони звичайно знаходяться у вигляді ліофобних золів.

6.2 Методи одержання дисперсних систем

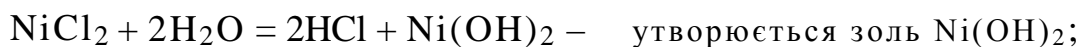
Колоїднодисперсні системи за розмірами часточок займають проміжне положення між грубодисперсними і молекулярними системами. Відповідно усі існуючі методи добування золів поділяють на дві принципово відмінні групи:

– методи диспергування, що зводяться до подрібнення більших за розміром часточок до колоїдного ступеню дисперсності;

– методи конденсації, в яких окремі атоми, молекули або іони об'єднуються в агрегати колоїдного ступеню дисперсності.

Механічне диспергування полягає у розмелюванні речовин і розмішуванні одержаних порошоків у рідині. Для цього застосовують млини різних типів. **Електричне диспергування** застосовують для добування золів металів. Електроди з металу, золь якого мають добути, занурюють у рідину, зближують їх і подають електричну напругу. Між електродами виникає "вольтова дуга". У зоні її дії від електродів відриваються часточки металу, які переходять у рідке середовище, утворюючи золь. **Ультразвукове диспергування** – ефективний метод руйнування неміцних речовин, таких як крохмаль, желатин. Механізм дії ультразвуку полягає у тому, що звукові хвилі створюють в об'ємі речовини порожнини, заповнені газом або рідиною. Поперемінне стискання і розширення цих порожнин супроводжується виникненням кавітаційних ударних хвиль, які призводять до руйнації та подрібнення матеріалу.

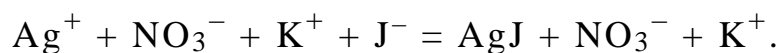
Конденсаційні методи поділяються на фізичні і хімічні. До фізичних відносять методи конденсації пари і заміни розчинника. **Метод конденсації пари** призводить до утворення аерозолів, якщо під час зниження температури тиск пари над рідиною стає вище її насиченого тиску. При цьому виникає нова фаза – туман. **Метод заміни розчинника** призводить до утворення золів, якщо до розчину додають інший розчинник, в якому розчинена речовина розчиняється значно гірше. **Метод хімічної конденсації** зводиться до утворення внаслідок хімічної реакції малорозчинних у воді речовин, молекули яких злипаються між собою, утворюючи часточок золю. Будь-яка реакція, що йде з утворенням нової фази може призвести до утворення золю. Наприклад, реакції гідролізу або обміну:



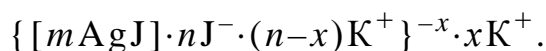
Для утворення золю необхідно, щоб концентрація речовини у розчині була вища за її розчинність, тобто розчин повинен бути пересиченим.

6.3 Будова колоїдної міцели

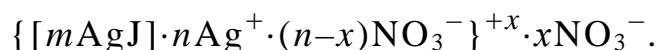
Виникнення зарядів у колоїдних часточок зумовлене вибірковою адсорбцією іонів на їх поверхні. Часточки дисперсної фази називають **міцелами**. Міцела – це складний агрегат молекул і іонів. Розглянемо будову міцели золю AgJ, одержаного реакцією між розбавленими розчинами AgNO₃ та KJ. Запишемо рівняння реакції в іонній формі:



Якщо один з реагентів, наприклад KJ, узятий в надлишку, то він виконує роль **стабілізатору золю**. За таких умов тисячі молекул AgJ конденсуючись утворюють тверде ядро міцели $[m\text{AgJ}]$, де m – число молекул, що злиплися. На поверхні ядра можуть адсорбуватися тільки споріднені ядру іони, тобто іони J⁻ або іони Ag⁺. У даному випадку адсорбуватися будуть n іонів J⁻, оскільки іони Ag⁺ у розчині відсутні. Іони J⁻, які щільно прилягають до ядра, називають **потенціалвизначаючими**. Вони притягають з розчину протилежно заряджені іони K⁺, утворюючи адсорбційний шар **протиіонів** – $(n-x)\text{K}^+$. Ядро міцели і адсорбційний шар утворюють негативно заряджену гранулу: $\{[m\text{AgJ}] \cdot n\text{J}^- \cdot (n-x)\text{K}^+\}^{-x}$. Решта протиіонів – $x\text{K}^+$ знаходиться на деякій відстані від поверхні гранули, утворюючи дифузійний шар протиіонів. Одержана міцела буде мати таку формулу:



Якщо добути золь AgJ за тією ж обмінною реакцією, але за наявності у розчині надлишку AgNO₃, роль потенціалвизначаючих іонів виконують іони Ag⁺. Міцела золю при цьому має такий вигляд:



На рис. 6.1 наведено схеми вищеописаних міцел золю AgJ.

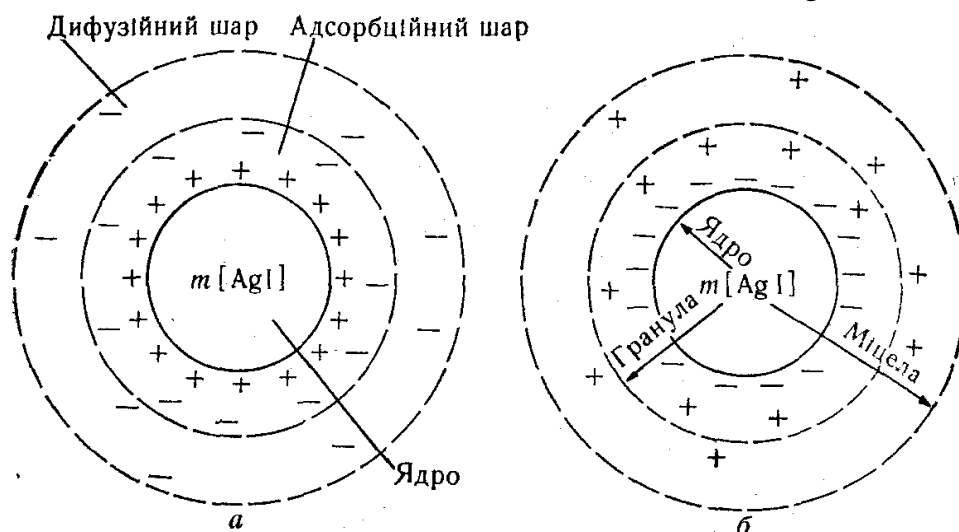


Рисунок 6.1 – Будова міцел золю AgJ, добутого: а – за надлишку у розчині AgNO₃; б – за надлишку у розчині KJ.

6.4 Коагуляція колоїдних систем

Дисперсні системи згідно законам термодинаміки мають бути нестійкими. Процеси, що призводять до злипання часточок дисперсної фази під дією міжмолекулярних сил, називають **коагуляцією**. При цьому дисперсна фаза ліофобних золів утворює коагулят, який звичайно випадає в осад, тобто спостерігається руйнування дисперсної системи. Оскільки золі – це відносно нестійкі системи, то будь-яка зовнішня дія може викликати їх коагуляцію, наприклад, охолодження чи нагрівання, тривалий діаліз, інтенсивне збовтування, дія ультразвуку, додання до золів електролітів.

Більшість золів здатна певний час зберігати індивідуальність своїх часточок. Стійкість золів що до коагуляції пояснюється наявністю у часточок дисперсної фази однакового електричного заряду і сольватної (гідратної оболонки). Під час контакту часточок (міцел золю) їх дифузійні шари перекриваються. Оскільки дифузійні шари мають однаковий заряд, це призводить до взаємного відштовхування часточок. Чим більша товщина дифузійного шару, тим вищою є стійкість золю. Якщо до золю додати електроліт, то у середовище поступає значна кількість вільних іонів, які потрапляючи до дифузійного шару, зменшують його товщину. Коли товщина дифузійного шару зменшиться до нуля, тобто усі протиіони будуть зосереджені в адсорбційному шарі, дисперсна система миттєво коагулює.

Дослідним шляхом були визначені правила коагуляції золів під час додання до них електролітів: усі електроліти без винятку викликають коагуляцію золів; коагуляцію викликає іон з зарядом протилежним заряду гранули; для початку коагуляції необхідно, щоб концентрація електроліту перевищила мінімальну величину, яку називають порогом коагуляції; здатність іонів до коагуляції посилюється при збільшенні їх валентності і зменшенні ступеня гідратації (правило Шульце-Гарді).

Для катіонів здатність викликати коагуляцію золів у залежності від їх зарядів має приблизно такий вигляд – $K^+ : K^{+2} : K^{+3} = 1 : 20 : 350$. Тобто кількість тризарядних катіонів, яку необхідно додати до золів для початку їх коагуляції, у ~350 разів менша, ніж однозарядних. Відповідна залежність для аніонів має такий вигляд: $A^- : A^{-2} : A^{-3} = 1 : 11 : 729$. Однак труднощі під час одержання золів і недотримання однакових умов під час визначення порогів коагуляції не дає можливості абсолютно точно одержати вказані вище співвідношення.

У іонів, які мають однакові заряди, здатність викликати коагуляцію золів посилюється у рядах, які називають **ліотропними**:



Спроможність іонів викликати коагуляцію – це величина обернено пропорційна їх порогам коагуляції. Тобто, найменший поріг коагуляції у вказаних вище речовинах буде мати LiCl. Поріг коагуляції електроліту визначають під час його додання по краплинам до золю. У момент, коли золь каламутніє, фіксують кількість доданого електроліту і розраховують його поріг коагуляції.

Підвищити стійкість золів проти коагуляції можна шляхом утворення захисної структури на поверхні часточок дисперсної фази. Так, адсорбційна оболонка, що складається з молекул ВМС, являє собою механічну перепону, яка не дозволяє часточкам наблизитися на необхідну для злипання відстань. Під час адсорбції макромолекул ВМС або ПАР з довгими ланцюгами більша частина цих ланцюгів знаходиться у дисперсійному середовищі. Стабілізація золів у такому випадку відбувається внаслідок взаємного відштовхування гнучких ділянок ланцюгових молекул під час зближення часточок золю. Безпосередній контакт гранул міцел при цьому неможливий (рис. 6.2).

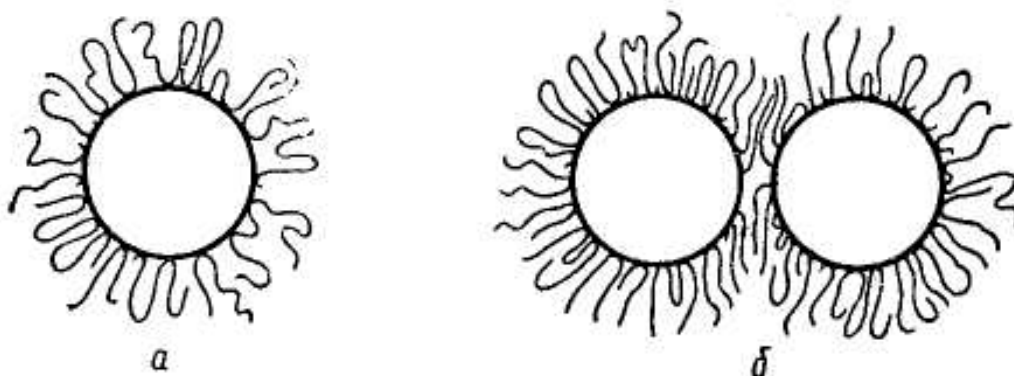


Рисунок 6.2 – Адсорбція макромолекул ланцюгових ВМС: а – на окремій колоїдній часточці; б – на часточках, що зблизилися.

Мірою захисної дії ВМС є **захисне число**, що визначається кількістю сухого полімеру у мг, яка достатня для захисту від коагуляції 10 мл золю. Назва захисного числа походить від назви золю, що захищають. Так, «залізне» захисне число визначає кількість ВМС, яку необхідно додати до 10 мл золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для желатину воно дорівнює 3...5 мг, для декстрину – 20...25 мг. Значення захисних чисел є умовними, оскільки на захисну дію ВМС впливає ряд факторів: дисперсність золю, значення pH середовища, молярна маса ВМС тощо.

Якщо кількість полімеру, що додали до золю, недостатня, то можливий зворотний ефект – зниження стійкості золю під час додання ВМС. Таке явище називається **сенсibiliзацією**. Це пояснюється тим, що іноді макромолекул ВМС не вистачає для утворення суцільного захисного адсорбційного шару, оскільки гнучкі ланцюги макромолекул адсорбуються на колоїдних частках тільки своїми окремими ділянками. Найдовші ланцюги при цьому здатні утворювати так звані «містки», що зв'язують колоїдні часточки між собою, притягуючи їх одна до одної і, таким чином, сприяють коагуляції.

Пептизацією називається зворотний перехід у колоїдний розчин осадів, що утворилися під час коагуляції. Пептизація можлива у тих випадках, коли часточки у коагуляті не зрослися між собою. Для пептизації коагулят промивають водою і додають речовину, яка буде виконувати роль стабілізатору. Перемішування і підвищення температури сприяє пептизації.

Лабораторна робота №6

Одержання золів і визначення порогів їх коагуляції

Обладнання та хімічний посуд: конічні колби об'ємом 100 і 250 мл; бюретки об'ємом 25 мл; калібрувальні піпетки об'ємом 1 і 5 мл.

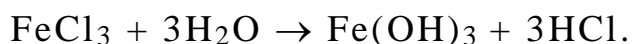
Реактиви та матеріали: 2%-ний розчин FeCl_3 ; 1M водний розчин NaCl ; золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 0,1 і 0,01M водні розчини Na_2SO_4 ; 0,001M водний розчин $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 0,5%-ний водний розчин желатини.

Мета роботи: Одержати золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$; перевірити правило Шульце-Гарді під час коагуляції золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$; визначити “залізне” захисне число.

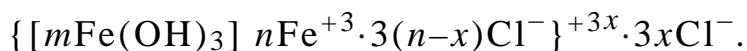
Методика виконання роботи

Дослід 6.1 Одержання золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гідролізом FeCl_3

Рівняння реакції одержання ферум(III) гідроксиду має такий вигляд:



На поверхні ядра міцели $\text{Fe}(\text{OH})_3$ переважно будуть адсорбуватися іони, що входять до його складу, тобто іони Fe^{+3} . Схема будови міцелі золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ буде мати такий вигляд:



Техніка одержання. У конічній колбі об'ємом 250 мл нагрівають до кипіння 100...150 мл дистильованої води. У киплячу воду по краплинам приливають 5...10мл 2%-ного розчину FeCl_3 . Під час одержання золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ спостерігається його поступове "розгоряння": розчин у колбі протягом кількох секунд змінює свій колір від світло-жовтого до інтенсивного червоно-брунатного.

Дослід 6.2 Визначення порогів коагуляції

Техніка визначення. У три сухі колби об'ємом 250 мл відміряють піпеткою по 10 мл золю ферум(III) гідроксиду і обережно титрують кожну пробу. Для цього першу бюретку заповнюють 2M розчином натрій хлориду, другу – 0,01M розчином натрій сульфату, третю – 0,001M розчином калій гексаціаноферату(III). Титрування проводять до появи в об'ємі золю ледь помітної каламуті, наявність якої свідчить про початок процесу коагуляції золю. Оскільки дуже важко зафіксувати неозброєним оком момент появи каламуті, то для кожного випадку титрування проводять три паралельних досліду і розраховують середньо арифметичне значення об'ємів електролітів, що пішли на титрування. Одержані результати заносять до табл. 6.2.

Розрахунки і оформлення роботи. Поріг коагуляції для кожного електроліту визначають за формулою:

$$\gamma = \frac{1000 \cdot C \cdot V}{10 + V}, \quad (6.1)$$

де γ – поріг коагуляції, ммоль/л; C – концентрація електроліту, моль/л; V – об'єм витраченого на коагуляцію електроліту, мл.

Таблиця 6.2 – Визначення порогів коагуляції електролітів

Електроліт	Молярна концентрація електроліту, моль/л	Іон, що викликає коагуляцію золю	Об'єм електроліту, необхідний для коагуляції, л	Поріг коагуляції, ммоль/л
NaCl		Cl ⁻		
Na ₂ SO ₄		SO ₄ ⁻²		
K ₃ [Fe(CN) ₆]		[Fe(CN) ₆] ⁺³		

Користуючись одержаними значеннями порогів коагуляції необхідно розташувати аніони по мірі збільшення їх здатності до коагуляції. Якщо прийняти значення порогу коагуляції натрій хлориду за одиницю, то, відповідно правилу Шульце-Гарді здатність іонів викликати коагуляцію повинна зростати у такому співвідношенні: A⁻:A⁻²:A⁻³ = 1:11:729.

Дослід 6.3 Визначення "залізного" захисного числа

Техніка визначення. Користуючись даними, наведеними в табл. 6.3, у вісім пробірок послідовно наливають золь Fe(OH)₃, 0,5%-ний розчин желатини, дистильовану воду і 0,1 M розчин Na₂SO₄. Пробірки енергійно збовтують і через 5 хв. спостерігають появу каламуті у золі. Кількість сухої желатини, у мг, яка знаходиться в тій пробірці, де не зчинилося коагуляції, і яка знаходиться зразу ж за пробіркою з останнім каламутним розчином, і буде захисним числом.

Розраховують захисне число за формулою:

$$g = 10 \cdot V_{\text{ж}} \cdot \omega, \quad (6.2)$$

де g – захисне число, мг; ω – концентрація розчину желатини, %; $V_{\text{ж}}$ – об'єм розчину желатини у пробірці, що залишилася прозорою, мл.

Таблиця 6.3 – Захист золю Fe(OH)₃ від коагуляції за допомогою желатини

Склад золю, що піддавався коагуляції	№ пробірки							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Золь Fe(OH) ₃ , мл	5	5	5	5	5	5	5	5
0,5%-ний розчин желатини, мл	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0
Дистильована вода, мл	4	3,9	3,8	3,7	3,6	3,4	3,2	3,0
0,1 M розчин Na ₂ SO ₄ , мл	1	1	1	1	1	1	1	1

Завдання для самостійної роботи

Контрольні питання для самоперевірки

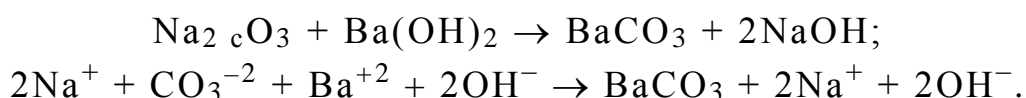
1. Які системи називають дисперсними? Що таке дисперсна фаза, дисперсійне середовище, ступінь дисперсності?
2. Наведіть класифікацію дисперсних систем за ступенем дисперсності часточок дисперсної фази. Як можна розрізнити системи різної дисперсності?
3. Наведіть класифікацію дисперсних систем за їх агрегатним станом. Надайте приклади харчових продуктів, які належать до дисперсних систем.
4. Дайте визначення і характеристику ліофобних і ліофільних дисперсних систем. Чим вони відрізняються?
5. Дайте характеристику методам одержання дисперсних систем шляхом механічного диспергування, електричного і ультразвукового диспергування. За яких умов відбуваються ці процеси?
6. Дайте характеристику конденсаційному методу одержання золів. Як одержують золі методами фізичної конденсації? Наведіть відповідні приклади.
7. Дайте характеристику методам хімічної конденсації. За яких умов одержують золі методами хімічної конденсації? Наведіть відповідні приклади.
8. Чому дисперсні системи нестійкі? Які фактори зумовлюють їх агрегативну стійкість? Які дисперсні системи можуть утворюватися самочинно?
9. Що таке коагуляція? Які чинники можуть викликати коагуляцію золів?
10. Поясніть механізм коагуляції золів під час додання до них електролітів. За яких умов починається коагуляція? Як визначити момент початку коагуляції?
11. Сформулюйте основні правила електролітної коагуляції золів. У чому полягає суть правила Шульце-Гарді?
12. Як можна захистити золі від коагуляції? Поясніть механізм захисту колоїдних розчинів? Що таке захисне число?

Приклад розв'язання типової задачі

Приклад 6.1 Напишіть формулу міцели золю, утвореного під час хімічної реакції між 0,005 M розчином натрій карбонату і 0,003 M розчином барій гідроксиду. Об'єми розчинів, узятих для реакції, були однакові. Визначте, який з двох електролітів – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ чи CaCl_2 має менший поріг коагуляції для одержаного золю.

Розв'язок.

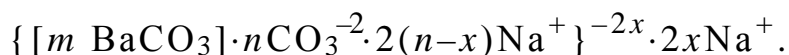
Запишемо рівняння обміну між натрій карбонатом і барій гідроксидом у молекулярному та іонному вигляді:



За умов задачі, у надлишку буде знаходитися Na_2CO_3 , отже він буде стабілізатором золю. Тисячі молекул BaCO_3 , злипаючись між собою, утворюють ядро міцели – $[m\text{BaCO}_3]$, де m – число молекул барій карбонату. На поверхні ядра адсорбується n іонів CO_3^{-2} , які знаходяться в розчині. Ці іони називають потенціалвизначаючими. Негативно заряджені карбонат-іони притягають з

розчину частину протилежно заряджених протиіонів Na^+ . Таким чином утворюється адсорбційний шар міцели: $n\text{CO}_3^{-2} \cdot 2(n-x)\text{Na}^+$.

Ядро міцели разом з адсорбційним шаром іонів утворюють негативно заряджену гранулу, заряд якої буде $-2x$, оскільки іонів CO_3^{-2} у адсорбційному шарі більше ніж іонів Na^+ на число $2x$. Решта протиіонів $-2x\text{Na}^+$ унаслідок теплового руху знаходиться на деякій відстані від поверхні гранули, утворюючи дифузійний шар протиіонів. Загальна кількість іонів Na^+ повинна бути удвічі більша за кількість іонів CO_3^{-2} . Формула міцели золю BaCO_3 має такий вигляд:



Коагуляцію золів, згідно правилам електролітної коагуляції, викликають іони, заряд яких протилежний заряду гранули. Гранула золю BaCO_3 , що утворена за надлишку у розчині іонів CO_3^{-2} , заряджена негативно: отже коагуляцію золю будуть викликати протилежно заряджені іони, тобто катіони. За умовами завдання в електролітах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і CaCl_2 містяться відповідно катіони NH_4^+ і Ca^{+2} . Оскільки поріг коагуляції електроліту – це величина обернено пропорційна валентності іонів, то менший поріг коагуляції буде у CaCl_2 .

Задачі для самостійного розв'язання

Напишіть і поясніть формулу міцели золю, одержаного під час хімічної реакції між розчинами *A* і *B*. Об'єми розчинів, узятих для реакції – однакові. Визначте, виходячи з будови міцели, який з двох вказаних у таблиці електролітів буде мати менший поріг коагуляції для одержаного золю.

№ задачі	Концентрація розчинів		Золь	Електроліти
	<i>A</i>	<i>B</i>		
6.1	0,001M AgNO_3	0,002M NaCl	AgCl	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4
6.2	0,002M BaCl_2	0,003M K_2SO_4	BaSO_4	CaCl_2 , Na_2CO_3
6.3	0,006M CaCl_2	0,005M H_3PO_4	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	AlCl_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
6.4	0,01M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,006M NaOH	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	NaCl , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
6.5	0,01M $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	0,002M KCl	Hg_2Cl_2	KBr , Na_3PO_4
6.6	0,004M ZnSO_4	0,002M $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	ZnS	LiNO_3 , Na_2SO_4
6.7	0,5M $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$	кипляча H_2O	$\text{Co}(\text{OH})_3$	KJ , Na_2SO_3
6.8	0,4M SnCl_4	кипляча H_2O	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	LiCl , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
6.9	0,003M AgNO_3	0,002M H_2S	Ag_2S	K_2SO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
6.10	0,001M $\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,0005M H_2CO_3	BaCO_3	FeCl_2 , AgNO_3
6.11	0,002M $\text{Mg}(\text{OH})_2$	0,002M H_3PO_4	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	NaBr , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
6.12	0,001M CrCl_3	0,002M NH_4OH	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	K_2CO_3 , NH_4Cl

Розділ 7. Дослідження процесів набрякання ВМС

7.1 Класифікація ВМС

Високомолекулярними сполуками (ВМС) називають речовини, молекули яких складаються з великої кількості атомів (десятків і сотень тисяч), а молярна маса сягає $10^4 \dots 10^6$ г/моль і більше. Розміри молекул ВМС знаходяться в інтервалі – 1...100 нм, тому їх називають макромолекулами. ВМС, молекули яких побудовані шляхом багаторазового повторення однакових структурних ланок, називають **полімерами**.

За походженням ВМС поділяються на природні і синтетичні. До природних ВМС належать білки, полісахариди, нуклеїнові кислоти та інші біополімери. Найбільш поширеними синтетичними ВМС є поліетилен, полістирол, поліаміди тощо. До переваг синтетичних ВМС відносять те, що їх можна одержати з заданими властивостями – міцністю, еластичністю, хімічною стійкістю тощо.

Полімери в залежності від своєї будови поділяються на лінійні, розгалужені і просторові або сітчасті (рис. 7.1). **Лінійні полімери** за будовою являють собою окремі ланцюги, що не зв'язані між собою міцними хімічними зв'язками. Довжина полімерного ланцюга при цьому перебільшує його поперечні розміри у тисячі разів. Лінійні ВМС відрізняються високою гнучкістю ланцюгів і здатністю

скручуватися в клубки. У **сітчастих полімерах** наявність міцних хімічних зв'язків між ланцюгами призводить до утворення єдиного просторового каркасу. Сітчаста структура може утворюватися безпосередньо під час одержання полімеру або внаслідок спеціальної реакції зшивання ланцюгів ВМС. **Розгалужені ВМС** за своїми властивостями займають проміжне положення між лінійними та сітчастими.

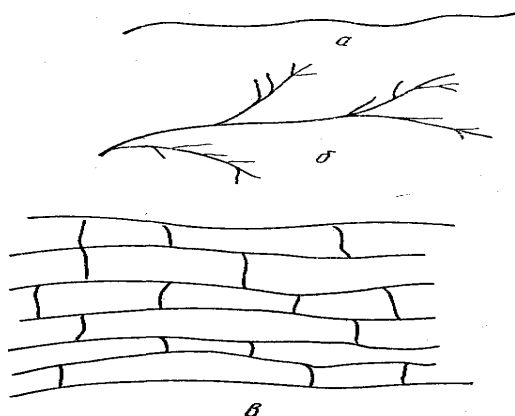


Рисунок 7.1 – Будова макромолекул ВМС:
а – лінійних; б – розгалужених; в – сітчастих

За формою макромолекул розрізняють глобулярні і фібрилярні ВМС. У глобулярних ВМС макромолекули згорнуті у кулясті утворення – **глобули**. Представники таких ВМС – білки. Під впливом зовнішніх факторів глобулярні ВМС можуть розгортатися і переходити у фібрилярну форму. Фібрилярні ВМС складаються з випрямлених лінійних або слабо розгалужених макромолекул, які агрегуються за рахунок міжмолекулярної взаємодії з утворенням пачок молекул – **фібрил**. Прикладом таких ВМС є целюлоза.

7.2 Набрякання високомолекулярних сполук

ВМС мають вибірккову розчинність. Полімери, утворені з полярних мономерів, добре розчиняються у полярних розчинниках і, навпаки, неполярні полімери розчиняються у неполярних розчинниках. Повністю розчинитися можуть лише лінійні та розгалужені полімери. Процес розчинення полімерів має

особливість – перш ніж розчинитися полімер набрякає. **Набрякання** – це процес поглинання розчинника сухим зразком полімеру, який призводить до збільшення маси і об'єму останнього. Набрякання супроводжується зміною структури ВМС – рухливі молекули розчинника проникають в об'єм ВМС, розсуваючи кільця їх ланцюгів і розпушуючи зразок полімеру. Фактично набрякання – це процес дифузії молекул розчинника в полімер.

Під час набрякання лінійних полімерів через деякий час відстань між макромолекулами збільшується настільки, що макромолекули починають відриватися одна від одної і розподілятися в об'ємі розчинника, утворюючи гомогенний розчин ВМС. Цей процес називається необмеженим набряканням і закінчується він повним розчиненням полімеру. Для сітчастих полімерів характерне обмежене набрякання. Наявність хімічних зв'язків між макромолекулами не дає можливості їм відриватися від зразка і переходити в розчин. Набрякання сітчастих полімерів закінчується утворенням драглів. Чіткої межі між обмеженим і необмеженим набряканням не існує. Так, під час нагрівання обмежене набрякання желатину у воді переходить у необмежене.

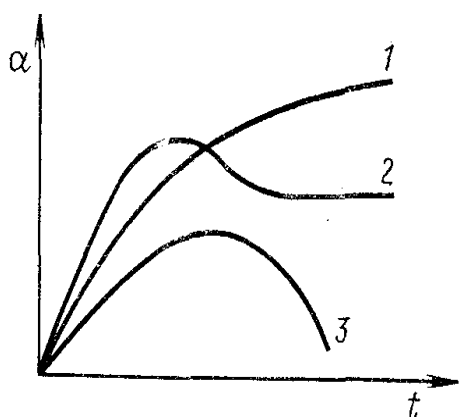
Процес набрякання характеризується ступенем і швидкістю набрякання. **Ступінь набрякання** визначається кількістю рідини, що поглинається одиницею маси або об'єму сухого зразка ВМС. Відповідно ступінь набрякання визначається ваговим або об'ємним методами. Ваговий метод полягає у зважуванні зразка полімеру до і після набрякання. Розраховують ступінь набрякання за формулою:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \% . \quad (7.1)$$

Об'ємний метод визначення ступеня набрякання ґрунтується на вимірюванні об'єму полімеру до і після набрякання:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \times 100 \% , \quad (7.2)$$

де m_0 і V_0 – маса і об'єм зразка полімеру до набрякання; m і V – маса і об'єм полімеру після набрякання.



На рис. 7.2. показано змiну ступенiв набрякання ВМС з часом. Пiд час обмеженого набрякання ступiнь набрякання сягає максимуму, пiсля чого залишається сталим. Пiд час необмеженого набрякання крива $\alpha = f(t)$ проходить через максимум, пiсля чого ступiнь набрякання зменшується практично до нуля, внаслiдок поступового розчинення зразка полімеру.

**Рисунок 7.2 – Кінетичні криві набрякання ВМС:
1,2 – обмежене; 3 – необмежене набрякання**

Ступінь набрякання ВМС залежить від: будови – найкраще набрякають лінійні ВМС із гнучкими ланцюгами; форми макромолекул – найкраще набрякають ВМС з витягнутими макромолекулами; хімічної природи полімеру і розчинника – чим більша хімічна спорідненість розчинника і полімеру тим краще останній набрякає; фізико-хімічних властивостей розчинника.

Швидкість набрякання визначають за зміною ступеня набрякання з часом. Кінетику набрякання описують рівнянням необоротної реакції I порядку:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau}}, \quad (7.3)$$

де k – константа швидкості набрякання; α_{τ} – ступінь набрякання зразка полімеру у момент часу τ ; α_{∞} – максимальний ступінь набрякання зразка.

Константа швидкості набрякання – величина, що залежить від природи полімеру та розчинника. Геометрично швидкість набрякання ВМС визначають за величиною тангенсу кута нахилу дотичної до кривої " $\alpha - \tau$ ".

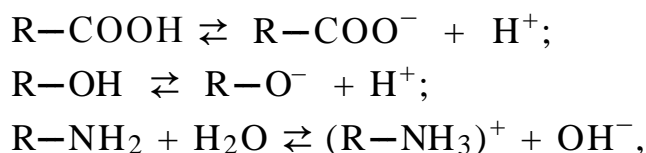
На швидкість набрякання полімерів впливають такі фактори: температура – з підвищенням температури зростає швидкість набрякання ВМС; розміри зразка полімеру – збільшення ступеня дисперсності полімеру призводить до зростання швидкості набрякання; вік полімеру – чим менший вік полімеру тим більші його ступень і швидкість набрякання; молярна маса полімеру – чим більша молярна маса полімеру, тим повільніше йдуть процеси його набрякання.

7.3 Розчини поліелектролітів

ВМС, що містять функціональні групи, які здатні дисоціювати під час розчинення, називають **поліелектролітами**. У залежності від природи іоногенних груп усі поліелектроліти поділяють на три типи:

- кислотні, які містять значну кількість карбоксигруп ($-\text{COOH}$) або сульфат-груп ($-\text{SO}_3\text{H}$); до них відносять альгінат, крохмаль, агар-агар;
- основні, які містять велику кількість функціональних груп, що виявляють основні властивості, наприклад аміногрупи ($-\text{NH}_2$); у природі такі речовини не зустрічаються, і їх одержують штучним шляхом;
- амфотерні або поліамфоліти, що містять одночасно як кислотні, так і основні функціональні групи – це насамперед білки.

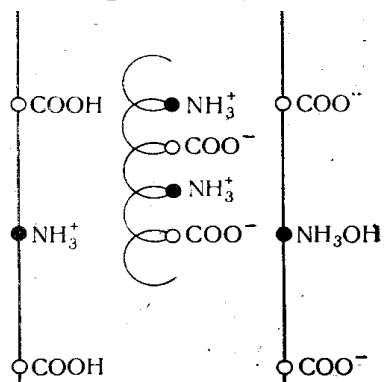
Під час розчинення у воді поліамфолітів, наприклад білків, відбувається безліч реакцій дисоціації функціональних груп. Найбільш поширеними є такі:



де R – поліпептидний ланцюг білку.

У макромолекулах білків позитивно заряджені функціональні групи чергуються з негативно зарядженими. На рис. 7.3 спрощено показано ланку поліпептидного ланцюгу макромолекули білка. Заряд макромолекули білка

залежить від співвідношення числа кислотних та основних груп, їх ступенів дисоціації і pH середовища. Чим більше карбоксильних груп у молекулах білків, тим сильніше виявляються їх кислотні властивості. До таких білків належать – казеїн, желатин, альбумін. Якщо у структурі білків переважають основні групи, то на їх макромолекулах міститься підвищене число позитивних зарядів; до таких



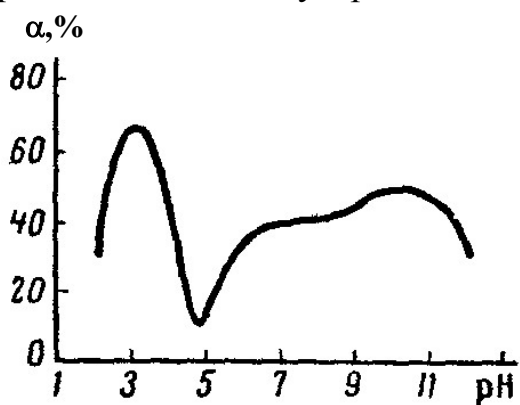
білків належать – гліадін, проламін та ін. У кислому середовищі відповідно принципу Ле-Шательє прискорюється дисоціація основних груп, наприклад аміногруп $-NH_2$, і уповільнюється дисоціація кислотних груп, наприклад $-COOH$. Внаслідок чого макромолекули білків у кислому середовищі заряджені позитивно, а в лужному середовищі навпаки – негативно.

Рисунок 7.3 – Схема ділянки ланцюгів макромолекул білків

Змінюючи pH розчину можна створити такі умови, за яких сумарний заряд білкових молекул буде дорівнювати нулю, такий стан молекул називається ізоелектричним. Значення pH розчину, за якого макромолекула ВМС стає незарядженою, називається **ізоелектричною точкою (IET)**. Кожен білок у водному розчині має своє значення IET . Так, у казеїну вона сягає 4,6, у желатину – 4,75, у гемоглобіну – 6,8, у гліадіну – 9,8.

Макромолекули білків в ізоелектричному стані мають найбільш щільну упаковку. Якщо pH середовища відхиляється від IET , на ланцюгах макромолекул з'являються заряди. Однойменно зарядженні групи відштовхуються і ланцюг ВМС починає поступово розпрямлятися. Між сегментами ланцюгів зростає відстань, збільшується об'єм макромолекули. Все це впливає на властивості поліелектролітів: на швидкість їх набрякання, в'язкість тощо.

На рис. 7.4 приведено залежність ступеню набрякання 1%-го розчину желатину від pH . Можна бачити, що найменше значення ступеню набрякання розчину відповідає ізоелектричному стану желатину ($pH = 4,75$), оскільки проникнення молекул розчинника у зразки ВМС при цьому вельми утруднено.



При збільшенні або зменшенні pH ступінь набрякання зростає, оскільки внаслідок розпрямлення ланцюгів у молекулах утворюються відносно великі за розмірами шпари. У дуже кислому або лужному середовищах ступінь набрякання знову зменшується, бо за таких значень pH процеси дисоціації функціональних груп білків придушуються, і клубок починає згортатися.

Рисунок 7.4 – Залежність ступеню набрякання 1%-го водного розчину желатину від pH

Лабораторна робота № 7

Визначення ступеню і швидкості набрякання харчових біополімерів об'ємним і гравіметричним методами

Обладнання та хімічний посуд: прилад для визначення ступеню набрякання; торсійні ваги ВТ-500; секундомір; мірні пробірки об'ємом 10 мл; калібровані піпетки об'ємом 10 мл; хімічні стакани ємністю 50 мл.

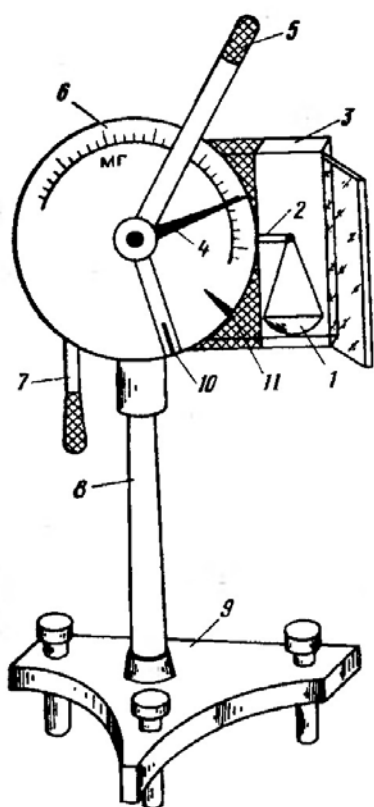
Реактиви та матеріали: желатин (порошкоподібний і пластинчастий); 0,1 М розчин натрій ацетату; 0,1 М розчин оцтової кислоти, дистильована вода.

Мета роботи: Гравіметричним методом визначити ступінь і швидкість набрякання желатину у воді; встановити ізоелектричну точку желатину.

Методика виконання роботи

Дослід 7.1 *Визначення ступеню набрякання желатину у воді*

Техніка зважування на торсійних вагах. Торсійні ваги являють собою



пристрій, здатний урівноважувати масу речовини пружним натягом пружини ваг. Торсійні ваги призначені для швидкого зважування незначних мас речовин – до 500 мг (рис. 7.5). Для зважування вивільнюють коромисло, пересуваючи ручку – 7 і встановлюючи на нуль стрілку – 4 за допомогою ручки натягу – 5. За такого положення системи ваг вказівник рівноваги – 10 перекриває чорту рівноваги – 11. Потім закріплюють аретиром коромисло і кладуть наважку желатину в чашку – 1, після чого знову звільнюють аретиром коромисло. Поворотом ручки натягу – 5 у зворотну сторону приводять коромисло у горизонтальне положення. Тоді стрілка – 4 покаже на шкалі ваг – 6, яка градуйована у одиницях маси, точне значення маси наважки.

Рисунок 7.5 – Схема торсійних ваг: 1 – чашка; 2 – кінець коромисла; 3 – шафка; 4 – стрілка; 5 – ручка натягу; 6 – шкала; 7 – ручка аретиру; 8 – стійка ваг; 9 – підстава ваг; 10 – вказівник рівноваги; 11 – чорта рівноважного стану

Техніка визначення. Визначення ступеню набрякання здійснюється за допомогою спеціального приладу (рис. 7.6). На торсійних вагах марки з точністю до 1 мг зважують пластинку сухого желатину масою 0,1...0,2 г. У ліву кулю приладу наливають дистильовану воду, прилад ставлять вертикально, щоб вода перелилась у праву кулю, і позначають рівень води у градуйованій трубці, що з'єднує кулі. Води має бути стільки, щоб рівень її знаходився вище середини трубки. На виступ у лівій кулі кладуть наважку желатину, і обережно нахилиють прилад, щоб вода повністю вкрила желатин. Прилад залишають у нахиленому стані. Через кожні 15 хв. прилад обережно повертають у вертикальне положення,

за якого вода повністю стікає через трубку у праву кулю, і відраховують новий рівень води у трубці. Різниця між кожною наступною позначкою та першою дорівнює об'єму води (у мл), що поглинається зразком желатина. Операцію здійснюють протягом 1 години.

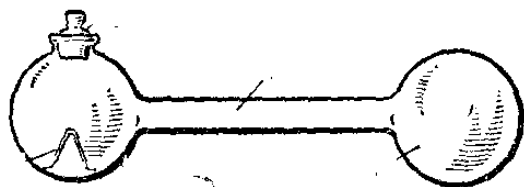


Рисунок 7.6 – Прилад для визначення ступеня набрякання полімерів

Розрахунки та оформлення роботи. Знаючи масу сухого желатину і об'єм поглинутої води розраховують масу зразка желатина після набрякання. Густина води вважають рівною 1 г/мл. Далі за рівнянням (7.1) розраховують ступінь набрякання α через 15, 30, 45 і 69 хв. Одержані результати заносять до табл. 7.1. За одержаними результатами будують графік зміни ступеня набрякання з часом. Приклад такого графіку показано на рис. 7.7. Далі за графіком у вказаний викладачем момент часу визначають швидкість набрякання. Для цього у вказаній точці будують дотичну до кривої " $\alpha - \tau$ " і визначають тангенс кута її нахилу, який чисельно дорівнює $\frac{d\alpha}{d\tau}$. Швидкість набрякання визначають за рівнянням:

$$\omega = \frac{m}{100} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (7.4)$$

де m – маса зразка желатини на момент визначення швидкості набрякання, г.

Докладно методику визначення швидкості і константи набрякання полімерів наведено у прикладі 7.1.

Таблиця 7.1 – Кінетика набрякання желатини у дистильованій воді

Час набрякання, хв.	0	15	30	45	60
Маса зразка желатини, г					
Ступінь набрякання, %	–				
Швидкість набрякання, г/хв.	–				

Дослід 7.2 Визначення ізоелектричної точки желатину

Техніка визначення. У шість градуйованих пробірок ємністю 10 мл насипати рівно по 1 мл порошкоподібного желатину. Усі пробірки заповнити буферними розчинами і водою відповідно табл. 7.2. Розчини у пробірки наливати дуже обережно (бажано по стінках пробірок), щоб запобігти масовому спливанню желатину до поверхні. Постукуючи нігтем по пробірках домогтися повного змочування желатину розчинами. Через 1 годину виміряти об'єм набряклого желатину в кожній з пробірок. Одержані значення об'ємів набряклої желатини заносять до табл. 7.2.

Розрахунки та оформлення роботи. Попередньо розрахувати значення pH для кожного з шести буферних розчинів за рівнянням:

$$pH = -\lg C_{H^+}, \quad (7.5)$$

де C_{H^+} – концентрація іонів Гідрогену в буферних розчинах.

Концентрацію іонів H^+ у кожному розчині розраховують за формулою:

$$C_{H^+} = K_{\partial} \cdot \frac{C_k}{C_c}, \quad (7.6)$$

де C_k і C_c – концентрації кислоти та її солі після їх змішування у пробірках, моль/л; K_{∂} – константа дисоціації оцтової кислоти, $1,86 \cdot 10^{-5}$.

Далі за рівнянням (7.2) розрахувати значення ступеню набрякання у кожній пробірці. За одержаними результатами будують графік залежності ступеню набрякання від pH . Мінімальне значення ступеню набрякання повинно відповідати ізоелектричній точці желатини. Визначити помилку експерименту вважаючи, що теоретичне значення ізоелектричної точки желатини дорівнює 4,75.

Таблиця.7.2 – Залежність ступеню набрякання желатину від pH розчину

Склад буферного розчину і характеристики процесу набрякання желатини	Номер пробірки					
	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Об'єм 0,1М розчину CH_3COOH , мл	9	7	5	3	1	–
Об'єм 0,1М розчину CH_3COONa , мл	1	3	5	7	9	–
Об'єм дистильованої вода, мл	–	–	–	–	–	10
Концентрація розчину CH_3COOH після змішування, моль/л	0,09	0,07	0,05	0,03	0,01	–
Концентрація розчину CH_3COONa після змішування, моль/л	0,01	0,03	0,05	0,07	0,09	–
pH буферного розчину						
Об'єм желатину до набрякання, мл	1	1	1	1	1	1
Об'єм желатину після набрякання, мл						
Ступінь набрякання, %						

Завдання для самостійної роботи

Контрольні запитання для самоперевірки

1. Які речовини відносять до ВМС? З чим пов'язані особливості їх будови?
2. Як ВМС поділяються за походженням? Які ви знаєте природні і синтетичні полімери? Наведіть відповідні приклади.
3. Як ВМС класифікують за структурою полімерного ланцюга і за формою макромолекул? Наведіть схеми будови відповідних полімерів.
4. Поясніть особливості розчинення ВМС. Які фактори впливають на розчинність полімерів?
5. Що таке набрякання? Поясніть механізм набрякання.

6. Які ви знаєте види набрякання? Як будова полімерів впливає на характер їх набрякання?

7. Що таке ступінь набрякання? Як змінюється ступінь набрякання з часом? Наведіть цю залежність графічно.

8. Від яких факторів залежить ступінь набрякання? Поясніть їх вплив.

9. Як визначають швидкість набрякання? Від чого вона залежить?

10. Надайте визначення поліелектролітам. Наведіть їх класифікацію.

11. Чому макромолекули білків змінюють свій заряд при зміні pH розчину?

12. Що являє собою ізоелектрична точка? Чому властивості ВМС суттєво змінюються поблизу ІЕТ?

Приклади розв'язання типових завдань

Приклад 7.1 Під час набрякання у воді зразка полімеру об'ємом $V_0 = 5$ мл одержані результати, що наведені нижче у таблиці. Побудуйте графік, що характеризує зміну ступеня набрякання з часом. Визначте константу і швидкість набрякання даного полімеру через 15 хвилин після початку процесу.

Час τ , хв.	10	20	30	40	50	60
Об'єм полімеру V , мл	10	13	15	16,25	17,2	17,5

Розв'язок.

За рівнянням (7.2) визначають ступінь набрякання полімеру і заносять одержані результати до табл. 7.3.

Таблиця 7.3 – Зміна ступеня набряклого полімеру з часом

Час τ , хв.	10	20	30	40	50	60
Ступінь набрякання α , %	100	160	200	225	244	250

Наприклад, на 10-ій хвилині процесу ступінь набрякання буде дорівнювати:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \times 100 = \frac{10 - 5}{5} \times 100 = 100\% .$$

Швидкість набрякання визначають за зміною об'єму ВМС з часом – $dV/d\tau$. Для визначення швидкості набрякання проведемо прості математичні дії з рівнянням (7.2), за допомогою якого розраховують ступінь набрякання:

$$\alpha = \frac{(V - V_0) \cdot 100}{V_0} = \frac{100V - 100V_0}{V_0} = \frac{100V}{V_0} - \frac{100V_0}{V_0} = \frac{100V}{V_0} - 100.$$

Після диференціювання одержаного рівняння за часом одержимо:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{100}{V_0} \cdot \frac{dV}{d\tau} \quad (7.7)$$

За даними табл. 7.3 будують графічну залежність " $\alpha - \tau$ ". Похідна $\frac{d\alpha}{d\tau}$ чисельно дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної, проведеної до кривої залежності " $\alpha - \tau$ ". Проводять дотичну до кривої у точці, де необхідно визначити швидкість процесу; за умовами задачі – це точка, що відповідає 15 хвилині процесу набрякання (рис. 7.7). Далі визначають тангенс кута нахилу дотичної:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \operatorname{tg} \beta = \frac{250 - 50}{35} = 5,714.$$

Підставляють у рівняння (7.7) значення $\frac{d\alpha}{d\tau}$ і визначають швидкість набрякання – ω :

$$\omega = \frac{dV}{d\tau} = \operatorname{tg} \beta \cdot \frac{V_0}{100} = 5,714 \cdot \frac{5}{100} = 0,286 \text{ мл/хв.}$$

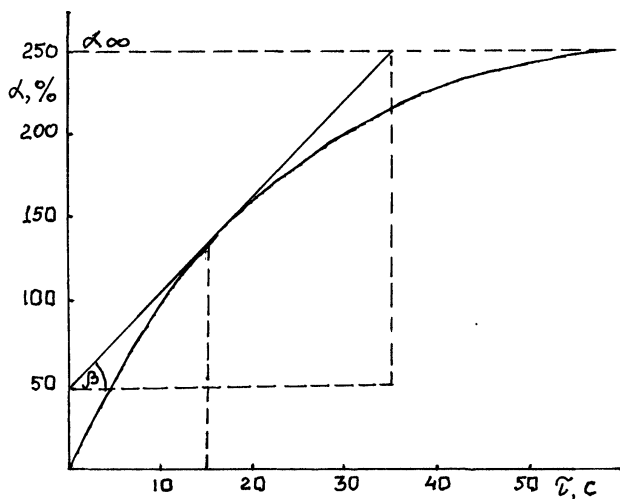


Рисунок 7.7 – Зміна ступеня набрякання полімеру з часом

Константу швидкості набрякання розраховують за рівнянням (7.3). Визначимо константу набрякання полімеру в інтервалі від 10-ої до 40-ої хв.:

$$k_{10} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau}} = \frac{1}{10} \cdot \ln \frac{250}{250 - 100} = 0,0511 \text{ хв}^{-1};$$

$$k_{20} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau}} = \frac{1}{20} \cdot \ln \frac{250}{250 - 160} = 0,0511 \text{ хв}^{-1};$$

$$k_{30} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau}} = \frac{1}{30} \cdot \ln \frac{250}{250 - 200} = 0,0536 \text{ хв}^{-1};$$

$$k_{40} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau}} = \frac{1}{40} \cdot \ln \frac{250}{250 - 225} = 0,0576 \text{ хв}^{-1}.$$

Знаходять середнє арифметичне значення константи швидкості набрякання:

$$k = \frac{1}{4} (0,0511 + 0,0511 + 0,0536 + 0,0576) = 0,0534 \text{ хв}^{-1}.$$

Задачі для самостійного розв'язання

Задачі 7.1-7.12 Збільшення об'єму зразка біополімеру під час його набрякання наведено у табл. 7.4. Вихідний об'єм зразка полімеру $V_0 = 5 \text{ см}^3$. Побудуйте криву зміни ступеня набрякання з часом. Визначте константу набрякання біополімеру і швидкість його набрякання у вказаний момент часу.

Таблиця 7.4. – Умови задач для самостійного розв'язання

№ задачі	Зміна об'єму набряклого полімеру в см^3 з часом						Момент визначення швидкості набрякання, хв.
	10 хв.	20 хв.	30 хв.	40 хв.	50 хв.	60 хв.	
7.1	6,7	7,9	8,7	9,3	9,6	9,7	15
7.2	7,5	8,8	9,8	10,5	10,9	11,1	25
7.3	8,8	10,3	11,5	12,2	12,6	12,8	35
7.4	9,7	11,8	13,0	13,7	14,0	14,2	15
7.5	11,5	13,5	14,4	14,9	15,2	15,3	25
7.6	13,2	15,6	17,4	18,8	19,6	19,8	35
7.7	14,8	17,6	19,8	21,4	22,2	22,5	15
7.8	17,5	20,6	23,3	24,6	25,5	25,8	45
7.9	19,0	22,6	26,2	27,8	28,5	28,8	25
7.10	22,0	27,0	29,0	31,5	32,0	32,3	35
7.11	24,0	29,2	32,0	33,2	33,8	34,0	20
7.12	26,0	33,4	38,2	40,1	41,0	41,4	30

Рекомендована до дисципліни література

1. Савгіра, Ю. О. Фізична та колоїдна хімія [Текст]: Навчальний посібник / Ю. О. Савгіра [та ін.]. – Харків : ХДУХТ, 2006.– 162 с.
2. Скоробагатий, Я. П. Фізико-хімічні методи аналізу [Текст]/ Я. П. Скоробагатий. – Львів : Каменяр, 1993.– 161 с.
3. Методичні вказівки для самостійної підготовки та виконання лабораторних робіт з фізичної хімії [Текст]/ Укл. Ю.О. Савгіра [та ін.]. – Харків: ХДАТОХ, 2001. – 54 с.
4. Методичні вказівки для самостійної підготовки та виконання лабораторних робіт з колоїдної хімії. [Текст]/ Укл. Савгіра Ю.О., Самойленко С.О., Упатова О.І., Харків: ХДУХТ, 2003. – 62 с.
5. Пілюгіна, І. С. Хімія та методи дослідження сировини та матеріалів. Загальні основи аналітичної хімії: Лабораторний практикум [Текст]/. І. С. Пілюгіна, О. В. Добровольська, Н. В. Мурликіна. – Харків : ХДУХТ, 2008.– 354 с.
6. Ліпатніков, В. Є. Фізична та колоїдна хімія [Текст]/ В. Є. Ліпатніков, К. М. Казаков. – Київ: Вища школа, 1993. – 197 с.

Навчальне видання

Укладачі:

**САВГІРА Юрій Олексійович
САМОЙЛЕНКО Сергій Олексійович**

**Фізична та колоїдна хімія
харчових систем"**

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт

**для студентів напряму підготовки 6.030510
"Товарознавство і торговельне підприємство"**

Підп. до друку Формат 60×84 1/16 Папір газет. Друк. офс.

Обл.-вид. арк. Умов. друк. арк. Тираж прим. Зам.

Харківський державний університет харчування та торгівлі
610051, Харків-51, вул. Клочківська, 333.

ДОД ХДУХТ. Харків-51, вул. Клочківська, 333