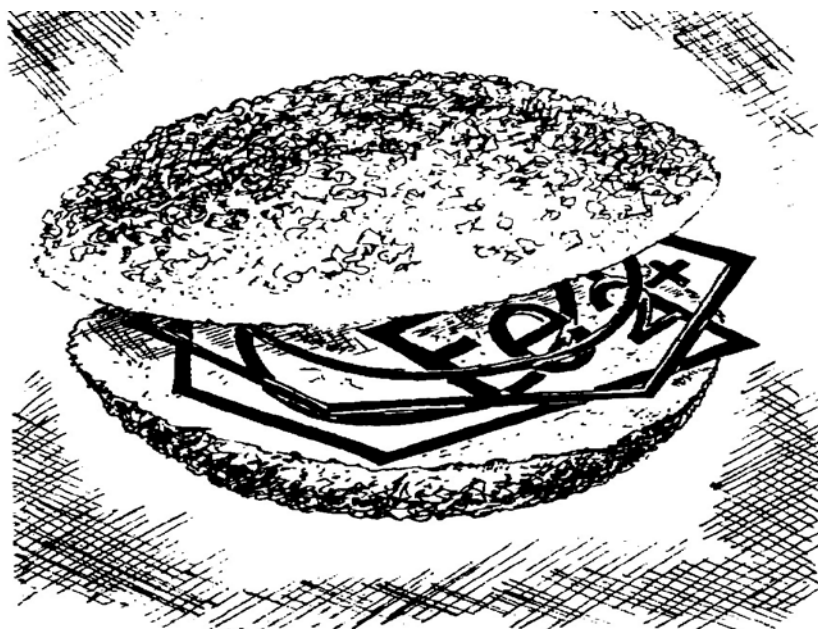


**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ**  
**ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
**ХАРЧУВАННЯ ТА ТОРГІВЛІ**

**ХАРЧОВА ХІМІЯ**  
**Фізико-хімічні та колоїдні основи**  
**харчових технологій**

**Лабораторний практикум**

для студентів напряму підготовки  
**6.051701 «Харчові технології та інженерія»**  
спеціальності „Технологія харчування”



**Харків**  
**2012**

Обговорено і схвалено на засіданні кафедри загальної та харчової хімії,  
протокол №15 від 01.06.2012 р.

Зав. кафедрою: докт. техн. наук, проф.

Євлаш В.В.

Рецензент: докт. техн. наук, проф.

Тулський Г.Г.

Обговорено і схвалено на засіданні науково-методичної комісії  
НН ІХТБ ХДУХТ, протокол № 4 від 06.06.2012 р.

## Зміст

<b>Передмова</b> . . . . .	4
<b>Розділ 1. Хімічна термодинаміка</b>	
Теоретичний частина . . . . .	5
Лабораторна робота № 1 "Визначення теплових ефектів хімічних реакцій" . . . . .	11
Завдання для самостійної роботи . . . . .	15
<b>Розділ 2. Термодинамічні процеси в розчинах</b>	
Теоретичний частина . . . . .	17
Лабораторна робота №2 "Визначення концентрації водних розчинів глюкози фотоколориметричним методом" . . . . .	28
Завдання для самостійної роботи . . . . .	30
<b>Розділ 3. Електрохімічні процеси в розчинах електролітів</b>	
Теоретичний частина . . . . .	36
Лабораторна робота №3 "Визначення $pH$ розчинів електролітів за допомогою кислотно-основних індикаторів" . . . . .	44
Завдання для самостійної роботи. . . . .	47
<b>Розділ 4. Електрохімічні процеси на електродах</b>	
Теоретичний частина . . . . .	50
Лабораторна робота № 4 "Потенціометричне визначення електрохімічних характеристик розчинів електролітів". . . . .	56
Завдання для самостійної роботи . . . . .	59
<b>Розділ 5. Основні положення хімічної кінетики</b>	
Теоретичний частина . . . . .	65
Лабораторна робота №5 "Дослідження кінетики гідролізу естерів оцтової кислоти" . . . . .	69
Завдання для самостійної роботи . . . . .	71
<b>Розділ 6. Адсорбційні процеси на поверхні розділу фаз</b>	
Теоретичний частина . . . . .	76
Лабораторна робота №6 "Визначення поверхневого натягу водних розчинів спиртів" . . . . .	82
Лабораторна робота №7 "Визначення адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям" . . . . .	85
Завдання для самостійної роботи . . . . .	86
<b>Розділ 7. Дисперсні системи</b>	
Теоретичний частина . . . . .	92
Лабораторна робота №8 "Одержання золів та їх коагуляція". . . . .	98
Завдання для самостійної роботи . . . . .	100
<b>Розділ 8. Високомолекулярні сполуки</b>	
Теоретичний частина . . . . .	102
Лабораторна робота №9 "Дослідження процесів набрякання харчових біополімерів" . . . . .	107
Завдання для самостійної роботи . . . . .	109
<b>Розділ 9. Обробка результатів досліджень</b> . . . . .	112
<b>Список рекомендованої літератури</b> . . . . .	123

## Передмова

Дисципліна "Харчова хімія", складовою частиною якої є модуль "Фізичні та колоїдні основи харчових технологій", є однією з профільюючих дисциплін професійної підготовки для студентів напряму підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія» в Харківському державному університеті харчування та торгівлі. Лабораторний практикум призначений для студентів, що навчаються за спеціальністю "Технологія харчування" в ННХТБ ХДУХТ.

Матеріал практикуму відповідає робочій програмі дисципліни, але він не являє собою систематичний курс модулю "Фізико-хімічні та колоїдні основи харчових технологій", а включає лише ті розділи, що передбачені планом лабораторних робіт. Лабораторний практикум складається з 9 розділів, вісім з яких містять докладні описи лабораторних робіт, що виконуються по курсу дисципліни. У дев'ятому розділі надані правила оформлення лабораторних робіт, характеристика способів вираження і оцінки одержаних результатів, у тому числі техніка складання таблиць, побудови графіків, визначення погрішності вимірювань, методика математично-статистичної обробки одержаних результатів.

Теоретична частина практикуму побудована таким чином, щоб студенти змогли оволодіти основами загальної, фізичної та колоїдної хімії, засвоїти необхідні хімічні терміни та поняття, зрозуміти закономірності перебігу фізико-хімічних процесів, які застосовуються в харчовій промисловості та кулінарії. Матеріал викладено в найбільш доступній формі: математичні розрахунки і виводи необхідних формул відсутні або скорочені до мінімуму.

Лабораторні роботи, що включені до складу практикуму не потребують складного обладнання і можуть бути проведені в будь-якій хімічній лабораторії. Методика виконання лабораторних робіт дозволяє провести їх за чотири години за умови домашньої теоретичної підготовки студентів. Підготовка студентів до лабораторних занять здійснюється за допомогою літератури, список якої наведено нижче; більша частина літератури є в наявності в бібліотеці ХДУХТ.

Розділи методичних вказівок містять також розрахункові задачі, які студенти розв'язують на лабораторних заняттях, або під час виконання індивідуального домашнього завдання. Там же наведені приклади розв'язання типових задач.

Під час підготовки і виконання лабораторних робіт студентам необхідно:

- ознайомитись з конспектом лекцій або з тими розділами рекомендованих підручників або посібників, до яких відноситься дана робота;
- уважно прочитати і засвоїти зміст теоретичної частини лабораторної роботи, відповісти на контрольні запитання;
- ознайомитись зі схемою та описанням приладів, правилами їх експлуатації і порядком роботи на приладах;
- ознайомитися з метою лабораторної роботи і засвоїти методику її виконання;
- виконати необхідні досліди і скласти звіт про роботу в лабораторному журналі, здати лабораторний журнал викладачу на перевірку.

# Розділ 1. Хімічна термодинаміка

## Теоретична частина

### 1.1 Перший закон термодинаміки

**Хімічна термодинаміка** – наука, що вивчає взаємне перетворення різних видів енергії в формі теплоти або роботи під час перебігу хімічних реакцій.

Розглянемо основні поняття та терміни, якими користуються в курсі термодинаміки.

**Термодинамічна система** – частина простору, яка фактично або умовно виділена з навколишнього середовища. Якщо між системою і середовищем відбувається перебіг процесів теплообміну або масо-переносу, то така система називається відкритою. Якщо ж взаємодія між середовищем і системою відсутня, то така система називається ізольованою.

Фізичні величини, що характеризують стан системи, називають **параметрами**. У термодинаміці застосовують 3 основних параметри: об'єм –  $V$ , тиск –  $P$  і температура –  $T$ . Зміна з часом одного або декількох параметрів системи називається **термодинамічним процесом**. Залежно від того, які параметри під час переходу системи з одного стану в інший залишаються сталими, всі термодинамічні процеси поділяються на ізотермічні ( $T = const$ ), ізохорні ( $V = const$ ) та ізобарні ( $P = const$ ).

Крім трьох основних параметрів існує ряд фізичних величин, за допомогою яких також характеризують стан системи. Такі величини (внутрішня енергія системи, ентальпія, ентропія тощо) є функціями від основних параметрів.

**Внутрішня енергія** –  $U$  являє собою сумарну кінетичну енергію руху усіх часточок системи (електронів, атомів, молекул) та потенціальну енергію їх взаємодії (хімічну, міжмолекулярну, ядерну), за винятком енергії самої системи, як цілого. Внутрішню енергію відносять до 1 молю речовини і виражають у Дж/моль. Безпосередньо виміряти абсолютне значення внутрішньої енергії, на відміну від основних параметрів, неможливо. З достатньою точністю можна судити лише про зміну внутрішньої енергії внаслідок поглинання або виділення системою енергії. Внутрішня енергія є функцією стану системи, тобто її зміна визначається як різниця між кількістю енергії системи у кінцевому ( $U_2$ ) та початковому ( $U_1$ ) станах, і не залежить від шляху перебігу процесу:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1.1)$$

Обмін енергією між системою та зовнішнім середовищем здійснюється в різних формах (теплової, механічної, електричної, променистої), які можуть перетворюватися одна в одну. У перетвореннях, що здійснюються під час перебігу фізико-хімічних процесів, приймають участь “теплота” і “робота”. **Теплота** ( $Q$ ) і **робота** ( $A$ ) – це форми передачі енергії від системи до навколишнього середовища і навпаки. Тепловою називають форму передачі енергії, яка здійснюється внаслідок хаотичного руху молекул. Під час виконання роботи енергія передається шляхом упорядкованого руху молекул під дією певної сили.

Направлений рух молекул може бути перетворений в хаотичний. Тоді робота переходить в теплоту. Тобто теплота і робота характеризують не стан системи, а

процес, якій у ній відбувається. Їх значення залежить від шляху процесу. Виражають теплоту і роботу у джоулях (Дж).

Перший закон термодинаміки є окремим випадком закону збереження енергії. Можна надати кілька його рівноцінних формулювань:

1. Енергія не зникає без сліду і не виникає з нічого, а тільки переходить із одного виду в інший в еквівалентній кількості.
2. У будь-якій ізольованій системі загальний запас енергії є величина стала.
3. Вічний двигун I-го роду, тобто періодично діюча машина що дає роботу, не витрачаючи при цьому енергії, неможливий.

Аналітичний вираз I-го закону термодинаміки має такий вигляд:

$$Q = \Delta U + A. \quad (1.2)$$

Тобто теплота –  $Q$ , що надається системі, витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи –  $\Delta U$  та роботу –  $A$ , що виконується цією системою.

## 1.2 Термохімія

**Термохімія** – це розділ хімічної термодинаміки, в якому вивчають теплові ефекти хімічних реакцій. **Тепловим ефектом** хімічної реакції називають кількість теплоти, що виділяється або поглинається під час перебігу хімічної реакції за умов сталого тиску або об'єму. Продукти реакції при цьому повинні мати таку ж саму температуру, що й реагенти.

Під час перебігу хімічних реакцій робота здійснюється переважно проти сил зовнішнього тиску (робота розширення), тобто

$$A = P\Delta V. \quad (1.3)$$

Для ізохорного процесу, що перебігає в термодинамічній системі, об'єм системи не змінюється ( $\Delta V = 0$ ). Відповідно значення роботи також буде дорівнювати нулю. У цьому випадку I-й закон термодинаміки буде мати вигляд:

$$Q_V = \Delta U. \quad (1.4)$$

Тепловий ефект реакції, яка перебігає за сталого об'єму і температури, дорівнює зміні внутрішньої енергії системи під час перебігу цієї реакції.

Більшість хімічних реакцій перебігають у відкритих апаратах і посудинах, тобто за сталого тиску, який у більшості випадків дорівнює атмосферному. Для ізобарних процесів I-й закон термодинаміки записують у такому вигляді:

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V. \quad (1.5)$$

Оскільки,  $\Delta U = U_2 - U_1$ , а  $\Delta V = V_2 - V_1$ , то рівняння (1.5) можна подати у вигляді:

$$Q_P = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1). \quad (1.6)$$

Рівняння (1.6), яке характеризує перехід системи із початкового стану – 1 у кінцевий – 2, після нескладних математичних перетворень буде мати такий вигляд:

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \quad (1.7)$$

Позначимо вираз  $U + PV$  літерою  $H$ . Функція  $H = U + PV$  називається **ентальпією**. Відповідно запис I-го закону термодинаміки буде мати вигляд:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (1.8)$$

Тепловий ефект реакції, що перебігає за сталого тиску і температури, дорівнює зміні ентальпії системи під час перебігу цієї реакції.

Визначивши тепловий ефект реакції, що відбувається за сталого тиску –  $\Delta H$ , можна розрахувати його значення за ізохорних умов –  $\Delta U$ :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (1.9)$$

З рівняння Менделєєва-Клапейрона відомо, що:  $P\Delta V = \Delta nRT$ , де  $R$  – універсальна газова стала, 3,14 Дж/моль·К;  $\Delta n$  – різниця між числом молів газоподібних продуктів реакції і числом молів газоподібних реагентів.

Таким чином, якщо перебіг реакції супроводжується зміною числа молів газоподібних реагентів, то:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (1.10)$$

Якщо реагенти не є газами, або хімічна реакція не супроводжується виділенням або поглинанням газів (тобто  $\Delta V = 0$ ), то  $\Delta H = \Delta U$ .

Хімічні реакції, що перебігають з виділенням теплоти називаються **екзотермічними**, а реакції, що супроводжуються поглинанням теплоти з навколишнього середовища – **ендотермічними**. У термохімії прийнято для ендотермічних реакцій знак теплового ефекту вважати додатним, а для екзотермічних – від'ємним, тобто:

$\Delta H > 0$  або  $\Delta U > 0$  – реакція ендотермічна;

$\Delta H < 0$  або  $\Delta U < 0$  – реакція екзотермічна.

У термохімії користуються термохімічним записом рівнянь реакцій, в якому обов'язково вказують теплові ефекти реакцій та агрегатний стан усіх реагентів. Необхідність вказувати агрегатний стан речовин пов'язана з тим, що величина теплового ефекту залежить від природи і агрегатного стану реагентів. Так, теплові ефекти реакцій утворення рідкої води і водяної пари суттєво відрізняються:



Основний закон термохімії був встановлений **Г.І. Гессом**:

Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху перебігу хімічної реакції, а визначається лише станом реагентів і продуктів реакції.

Закон Гесса має велике практичне і теоретичне значення. На застосуванні закону Гесса ґрунтується метод алгебраїчного складання термохімічних рівнянь, який дозволяє теоретично розраховувати теплові ефекти реакцій, які неможливо вимірювати безпосередньо. Суть методу полягає в тому, що з термохімічними рівняннями реакцій можна провадити такі ж арифметичні дії, як і з алгебраїчними виразами. Закон Гесса дозволяє теоретично розраховувати теплові ефекти реакцій.

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами теплот утворення продуктів реакції і теплот утворення реагентів з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H = \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{прод.}}^{\text{утв.}} - \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{реаг.}}^{\text{утв.}} \quad (1.11)$$

**Теплотою утворення** називають тепловий ефект реакції утворення 1 моля сполуки з простих речовин за стандартних умов. Стандартним умовам відповідає температура – 298 К і загальний тиск – 1 атм (101325 Па). Значення теплот утворення простих речовин дорівнюють нулю, а теплоти утворення сполук наведені у довідниках фізико-хімічних величин.

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами теплот згоряння реагентів і теплот згоряння продуктів реакції з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H = \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{реаг.}}^{\text{зг.}} - \sum n_i \cdot \Delta H_{\text{прод.}}^{\text{зг.}} \quad (1.12)$$

**Теплотою згоряння** називають тепловий ефект реакції взаємодії 1 моля сполуки з киснем за умов, що при спалюванні сполук, які містять Карбон, Гідроген, Сульфур і Нітроген, виділяються відповідно CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

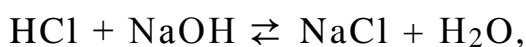
Теплота згоряння поживних речовин у живому організмі є джерелом теплової енергії, за рахунок якої здійснюється його життєдіяльність. За значенням теплот згоряння речовин розраховують калорійність палива і харчових продуктів. Методика розрахунків теплових ефектів реакцій за допомогою закону Гесса наведена нижче (див. "Приклади розв'язання типових завдань").

Тепловими ефектами супроводжуються не тільки хімічні реакції, а будь-які фізико-хімічні процеси, в тому числі фазові переходи (кристалізація, розчинення, плавлення), іонні і міжмолекулярні взаємодії та ін.

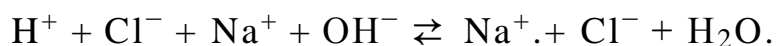
### 1.3 Теплові ефекти реакцій нейтралізації і гідратації

Під час нейтралізації водних розчинів сильних кислот розчинами лугів завжди виділяється однакова кількість теплоти –57,1 кДж/г-екв. Це пояснюється тим, що реакції нейтралізації фактично є взаємодією між іонами H<sup>+</sup> і OH<sup>-</sup>.

Так, нейтралізація хлоридної кислоти їдким натром перебігає за рівнянням:



В іонній формі рівняння реакції має такий вигляд:





Після виключення з рівняння однойменних іонів (вони підкреслені) рівняння реакції нейтралізації (незалежно від того, які кислоти та луги вступили в реакцію) прийме такий вигляд:



Кількість теплоти, що виділяється під час взаємодії 1 г/екв кислоти з 1 г/екв основи називається **теплотою нейтралізації**. Під час нейтралізації слабкої кислоти лугом або основи сильною кислотою теплота нейтралізації може бути більше або менше 57,1 кДж/моль. Справа в тому, що реакція нейтралізації в таких випадках завжди супроводжується процесом дисоціації слабого електроліту, який також має свій тепловий ефект.

Під час розчинення солі у воді одночасно перебігають два процеси: руйнування кристалічних ґраток солі і гідратація іонів, що утворилися після руйнування ґраток. Гідратація – це самочинний екзотермічний процес взаємодії іонів з полярними молекулами води.

Тепловий ефект процесу розчинення солей визначають за рівнянням:

$$\Delta H_p = U_k - \Delta H_2, \quad (1.13)$$

де  $U_k$  – енергія кристалічних іонних ґраток солі;  $\Delta H_2$  – теплота гідратації іонів.

Процес розчинення солі може перебігати як з виділенням, так і з поглинанням теплоти. Якщо енергія, витрачена на руйнування кристалічних ґраток солі, більша за енергію, що виділяється під час взаємодії іонів з молекулами розчинника, то процес розчинення буде ендотермічним. Якщо ж тепловий ефект гідратації буде більшим за енергію зв'язку між іонами в кристалах солі, то розчинення буде екзотермічним процесом.

**Теплотою розчинення** називають кількість теплоти, що поглинається або виділяється під час розчинення 1 моля речовини в такій кількості розчинника, що його подальше додання до розчину не впливає на величину теплового ефекту.

#### 1.4 Калориметрія

Калориметрія являє собою сукупність теоретичних та дослідних методів визначення калорійності харчових продуктів. Звичайно в технології харчування замість калорійності користуються більш сучасним поняттям – енергетична цінність продукту. **Енергетична цінність** – характеризує долю енергії, яка вивільнюється з харчових продуктів під час їх біологічного окиснення і використовується для забезпечення фізіологічних потреб організму. Енергетичну цінність харчових продуктів виражають у кілокалоріях: 1 ккал = 4,184 кДж.

Дослідним шляхом калорійність харчових продуктів визначають в спеціальних приладах – калориметрах. Теплові ефекти в калориметрах розраховують за зміною температури під час реакції, користуючись при цьому відомим значенням теплової константи калориметра –  $K$ . Остання являє собою суму добутків теплоємностей усіх частин приладу і реагентів, що приймають участь у реакції, на їх масу –  $m$ :

$$K = \sum m_i \cdot C_i, \quad (1.14)$$

де  $C_i$  – теплоємність речовин, визначається за кількістю теплоти, яку необхідно надати 1 молю речовини, щоб нагріти її на один градус.

Визначають  $K$  шляхом вимірювання температури під час нагрівання калориметру електричним струмом або теплом, яке виділяється у процесі реакції. Наприклад, якщо в калориметрі йде процес розчинення солі, теплота розчинення якої відома, то константу калориметра розраховують за формулою:

$$K = \frac{\Delta H \cdot m}{M \cdot \Delta T}, \quad (1.15)$$

де  $\Delta H$  – теплота розчинення солі, кДж/моль;  $M$  – молярна маса солі, г/моль;  $m$  – маса наважки солі, г;  $\Delta T$  – зміна температури в калориметрі під час розчинення солі, К.

При визначенні калорійності харчових продуктів у калориметрах спалюють зразки певної маси. Чим більше зразок містить жирів, білків та вуглеводів, тим більше теплоти виділяється під час його згоряння і тим більша його калорійність. В організмі людини окиснення поживних речовин проходить поступово через низку проміжних стадій, однак відповідно закону Гесса, загальна кількість теплоти, що виділяється при цьому буде такою ж, як і під час спалювання цих речовин у калориметрі.

На практиці користуючись результатами визначення калорійності продукту і вмістом основних харчових речовин можна розрахувати хімічний склад усіх продуктів, що входять до рецептури блюда. Дані про склад харчового продукту і його енергетичну цінність часто одержують розрахунковим шляхом. У таблиці 1.1 приведені середні значення теплоти згоряння основних поживних речовин. Хімічний склад конкретних видів вуглеводів, жирів чи білків має свої особливості (незначні відмінності), що певною мірою впливає на теплоту реакцій окиснення.

Таблиця 1.1 – Теплота згоряння основних видів поживних речовин

Речовина	Середня теплота згоряння 1 г продукту, ккал	
	у калориметрі	в організмі людини
Вуглеводи	4,1	4,1
Жири	9,3	9,3
Білки	5,7	4,3

Різниця між теплотою згоряння і калорійністю поживних речовин полягає в тому, що теплоти згоряння речовин, відповідно закону Гесса, розраховуються за температури 298 К (25 °С), а реакції окиснення речовин в організмі відбуваються за температур 310 К (~37 °С). Крім того, під час визначення калорійності харчових продуктів необхідно враховувати коефіцієнти засвоєння поживних речовин. Так, у білків середня засвоюваність становить ~84,5 %. На практиці під час розрахунків калорійності окремих видів харчової та кулінарної продукції звичайно використовують коефіцієнти енергетичної цінності білків, вуглеводів та жирів, які дорівнюють 4,0; 4,0 і 9,0 ккал/г відповідно.

## Контрольні питання для самоперевірки

1. Що вивчає хімічна термодинаміка? Дайте визначення поняттю «термодинамічна система». Які системи називаються ізольованими?
2. Вкажіть параметри, які характеризують стан термодинамічних систем. Що таке термодинамічний процес? Назвіть процеси, що відбуваються в термодинамічних системах за сталих значень параметрів.
3. Надайте відомі вам формулювання I-го закону термодинаміки. Напишіть його математичний вираз і зробіть аналіз.
4. Дайте визначення поняттям – "внутрішня енергія" і "ентальпія" системи. В яких випадках вони чисельно співпадають між собою?
5. Дайте визначення таким поняттям, як «теплота» і «робота». Що характеризують ці поняття?
6. Що називається тепловим ефектом реакції? В яких одиницях він вимірюється? Як класифікуються хімічні реакції за знаком теплового ефекту?
7. Напишіть рівняння Менделєєва-Клапейрона. Яке значення має універсальна газова стала?
8. Напишіть рівняння, що зв'язує значення теплових ефектів, визначених за ізохорних та ізобарних умов.
9. Що вивчає термохімія? Як правильно записати термохімічне рівняння?
10. Надайте формулювання закону Гесса. Які умови перебігу реакції прийнято вважати за стандартні?
11. Що таке теплота згоряння? Як за значеннями теплот згоряння реагентів і продуктів реакції розраховують теплові ефекти реакції?
12. Що таке теплота утворення? Як за значеннями теплот утворення реагентів і продуктів реакції розраховують теплові ефекти реакції?
13. Що таке калориметрія? Чому значення теплоти згоряння і калорійність вуглеводів і жирів чисельно співпадають між собою, а у білків – суттєво розрізняються?
14. Дайте визначення поняттю енергетична цінність продукту. Вкажіть середні значення калорійності і енергетичної цінності білків, жирів, вуглеводів.
15. На яких принципах ґрунтується визначення калорійності харчових продуктів дослідним шляхом? Скільки кДж містить одна кілокалорія?
16. Що являє собою калориметр? Наведіть принцип, за яким працюють калориметри під час визначення калорійності зразків харчової продукції.
17. Як визначити теплову константу калориметра?
18. Що являє собою теплота розчинення? В яких випадках тепловий ефект процесу розчинення буде екзотермічним процесом?
19. Що являє собою теплота гідратації? Чи може бути процес гідратації – ендотермічним процесом?
20. Що являє собою теплота нейтралізації? Чому вона дорівнює?

# Лабораторна робота № 1

## Визначення теплових ефектів хімічних реакцій

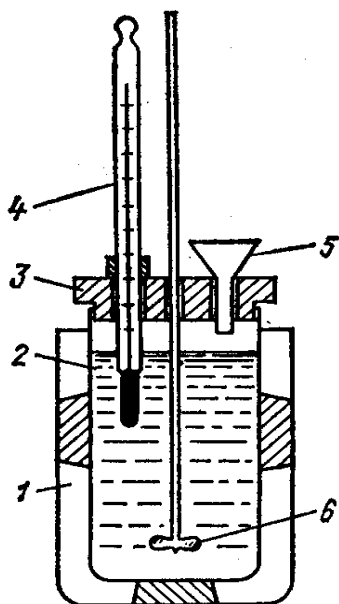
Обладнання та хімічний посуд: хімічні стакани ємністю 500 і 300 мл; ізоляційні пробки; лійка; мішалка; термометр Бекмана; мірний циліндр ємністю 200 мл; аналітичні ваги.

Реактиви та матеріали: 1М розчин лугу (NaOH або KOH); 1М розчин кислоти (HCl або HNO<sub>3</sub>); дистильована вода; натрій карбонат.

Мета роботи: Визначити теплові ефекти хімічних реакцій: реакції нейтралізації сильної кислоти лугом та реакції гідратації солі. Порівняти одержані результати з теоретично розрахованими значеннями цих величин.

### Методика виконання роботи

Конструкція калориметричної установки. Визначення теплових ефектів хімічних реакцій та теплоти фазових переходів проводиться на установці,



принципову схему якої наведено на рис. 1.1. Установка являє собою найпростіший калориметр, що складається з калориметричного скляного стакану – 2, встановленого в інший зовнішній стакан – 1. Для запобігання втрат теплоти через стінки калориметричного стакану, його відокремлюють від зовнішнього стакану пробковими прокладками. Калориметричний стакан має пробкову кришку – 3, в яку через спеціальні отвори вставлені термометр – 4, мішалка – 6 та лійка – 5. Через лійку в калориметричний стакан вводять необхідні реагенти.

**Рисунок 1.1 – Схема калориметричної установки:**  
1 – скляний корпус; 2 – калориметричний стакан з досліджуванним розчином; 3 – кришка; 4 – термометр; 5 – лійка; 6 – мішалка

### Дослід 1. Визначення теплового ефекту реакції нейтралізації

Техніка визначення. Дослід проводять на установці, яка зображена на рис. 1.1. У попередньо зважений на аналітичних вагах калориметричний стакан через лійку наливають 150 мл 1М розчину лугу і визначають його температуру з точністю до 0,1 °С. Паралельно вимірюють температуру 1М розчину кислоти з тією ж точністю. Після чого включають мішалку і швидко вливають в калориметричний стакан через лійку 150 мл 1М розчину кислоти. Відмічають максимальну температуру, яку покаже термометр після зливання розчинів.

Кількість теплоти, що виділилась в калориметричному стакані під час реакції, розраховують за формулою (1.16), вважаючи, що початкова температура – це середньоарифметична температура розчинів кислоти і лугу, а кінцева – найвища температура після зливання розчинів.

$$\Delta H = (\rho V_p C_p + m_c C_c) \Delta T, \quad (1.16)$$

де  $V_p$  – загальний об'єм розчину після реакції, мл;  $\rho$  – густина розчину (прийняти рівною 1 г/мл);  $C_p$  – питома теплоємність розчину (прийняти чисельно рівною теплоємності води 4,184 Дж/г·К);  $m_c$  – маса калориметричного стакану;  $C_c$  – питома теплоємність скла, 0,753 Дж/г·К;  $\Delta T$  – різниця між початковою і кінцевою температурами в калориметричному стакані.

За одержаними значеннями теплового ефекту розраховують молярну теплоту нейтралізації, визначену дослідним шляхом, враховуючи об'єм і концентрацію розчинів кислоти і лугу, що вступили в реакцію нейтралізації. Порівнюючи дослідне і теоретичне значення теплоти нейтралізації (останнє дорівнює –57,12 кДж/моль) визначають відносну помилку експерименту:

$$\gamma = \pm \frac{\Delta H^d - \Delta H^m}{\Delta H^m} \% , \quad (1.17)$$

де  $\Delta H^d$  і  $\Delta H^m$  – дослідне і теоретичне значення теплового ефекту реакції нейтралізації відповідно, кДж/моль.

## **Дослід 2. Визначення теплового ефекту реакції гідратації натрій карбонату**

Техніка визначення. Дослід проводять на установці, яка зображена на рис. 1.1. У попередньо зважений на аналітичних вагах калориметричний стакан через лійку наливають 300 мл дистильованої води. Вимірюють температуру води з точністю до 0,1 °С. Зразок безводного натрій карбонату  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  масою ~7 г зважують на аналітичних вагах з точністю до 0,01 г, після чого наважку швидко і акуратно висипають в калориметричний стакан. Включають механічну мішалку і відмічають максимальну температуру, яку покаже термометр після розчинення натрій карбонату.

Кількість теплоти, що виділилась в калориметричному стакані під час розчинення безводного натрій карбонату, розраховують за формулою:

$$\Delta H_1 = [(m_1 + m_0)C_p + m_c C_c] \Delta T , \quad (1.18)$$

де  $m_1$  – маса зразка безводного натрій карбонату, г;  $m_0$  – маса води, г;  $C_p$  – питома теплоємність розчину, прийняти чисельно рівною теплоємності води, 4,184 Дж/г·К;  $m_c$  – маса калориметричного стакану;  $C_c$  – питома теплоємність скла, 0,753 Дж/г·К;  $\Delta T$  – різниця між початковою температурою води і найвищою температурою, яка була досягнута під час розчинення солі.

Теплоту розчинення 1 молю  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  розраховують за формулою:

$$\Delta H_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = - \frac{\Delta H_1 \cdot M_1}{1000m_1} , \text{ кДж/моль} , \quad (1.19)$$

де  $M_1$  – молярна маса  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $M_1$  прийняти рівною 105,99 г/моль.

Теплоту розчинення кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (маса наважки солі повинна бути ~15 г на 300 мл води) визначають за тією ж методикою, що була застосовна для визначення теплоти розчинення безводного натрій карбонату.

Кількість теплоти, що виділилась в калориметричному стакані під час розчинення кристалогідрату натрій карбонату, розраховують за формулою:

$$\Delta H_2 = [(m_2 + m_0)C_p + m_c C_c] \Delta T, \quad (1.20)$$

де  $m_2$  – маса зразку кристалогідрату натрій карбонату, г;

Теплоту розчинення 1 молю кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  розраховують за формулою:

$$\Delta H_{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = -\frac{\Delta H_2 \cdot M_2}{1000m_2}, \quad \text{кДж/моль}, \quad (1.21)$$

де  $M_2$  – молярна маса  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_2$  прийняти рівною 285,99 г/моль.

Відповідно правилу складання термохімічних рівнянь, яке ґрунтується на законі Гесса, теплоту гідратації натрій карбонату розраховують за формулою:

$$\Delta H_{\text{гідратації}} = \Delta H_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - \Delta H_{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$$

Порівнюючи дослідне і теоретичне значення теплоти гідратації натрій карбонату (останнє дорівнює  $-91,2$  кДж/моль) визначають відносну помилку експерименту:

$$\gamma = \pm \frac{\Delta H_{\text{гідратації}}^{\text{д}} - \Delta H_{\text{гідратації}}^{\text{т}}}{\Delta H_{\text{гідратації}}^{\text{т}}} 100\%, \quad (1.22)$$

де  $\Delta H^{\text{д}}$  і  $\Delta H^{\text{т}}$  – дослідне і теоретичне значення теплоти гідратації відповідно.

## Завдання для самостійної роботи

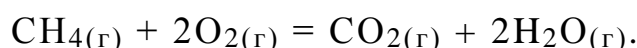
### Приклади розв'язання типових завдань

Під час виконання завдань треба мати на увазі, що розрахунки теплових ефектів хімічних реакцій в розділі здійснені за стандартних умов. За необхідності визначення теплових ефектів реакцій за інших температур необхідно користуватися рівнянням Кірхгофа.

**Приклад 1.1.** Метан є основним компонентом природного газу, який широко застосовується, як паливо. За стандартних умов визначте тепловий ефект реакції згоряння 1 м<sup>3</sup> метану. Теплоти утворення  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  дорівнюють відповідно  $-74,9$ ,  $-393,5$  і  $-241,7$  кДж/моль.

Розв'язок.

Запишемо рівняння реакції згоряння метану:



Користуючись слідством з закону Гесса складемо формулу визначення теплового ефекту цієї реакції за ізобарних умов:

$$\Delta H = (\Delta H_{\text{CO}_2}^{\text{утв}} + 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{утв}}) - (\Delta H_{\text{CH}_4}^{\text{утв}} - 2\Delta H_{\text{O}_2}^{\text{утв}}).$$

Підставимо значення теплот утворення реагентів і продуктів реакції у вищенаведену формулу (теплота утворення  $\text{O}_2$ , як простої речовини, дорівнює 0):

$$\Delta H = -393,5 + 2(-241,7) - (-74,9) = -802,2 \text{ кДж/моль.}$$

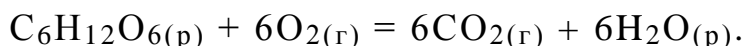
Отже, під час спалювання 1 молю метану, об'єм якого за стандартних умов можна прийняти рівним  $V_M$  ( $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ), виділяється 802,2 кДж енергії. Складемо пропорцію і визначимо кількість енергії, яку можна одержати під час згоряння  $1 \text{ м}^3$  метану:

$$\begin{aligned} 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 & \text{ ————— } -802,2 \text{ кДж} \\ 1 \text{ м}^3 & \text{ ————— } X \text{ кДж} \\ X & = -35812,5 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

**Приклад 1.2.** Визначте теоретичну калорійність 90 г глюкози – основної поживної речовини людини. Коефіцієнт засвоєності глюкози прийняти рівним 100 %. Теплоти утворення  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  дорівнюють  $-1273,2$ ,  $-393,5$  і  $-285,6$  кДж/моль відповідно.

Розв'язок.

В організмі людини глюкоза зазнає надзвичайно складні перетворення, утворюючи кінцеві продукти окиснення –  $\text{CO}_2(\text{г})$  і  $\text{H}_2\text{O}(\text{р})$ . Згідно закону Гесса тепловий ефект реакції не залежить від шляху її перебігу, а визначається лише станом реагентів (у даному випадку – глюкози і кисню) і станом продуктів реакції (води і вуглекислого газу). Запишемо рівняння сумарної реакції окиснення 1 молю глюкози:



Використовуючи висновок з закону Гесса (1.11), запишемо:

$$\Delta H = 6 \cdot \Delta H_{\text{CO}_2}^{\text{умв}} + 6 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{умв}} - \Delta H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^{\text{умв}} - 6 \cdot \Delta H_{\text{O}_2}^{\text{умв}}.$$

Підставимо в рівняння значення теплоти утворення реагентів і продуктів реакції. Теплоти утворення простих речовин прийняті рівними нулю, тобто  $\Delta H_{\text{O}_2}^{\text{умв}} = 0$ .

$$\Delta H = 6 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (-285,6) - (-1273) = -2809,4 \text{ кДж/моль.}$$

Отже під час споживання 1 молю глюкози ( $M = 180 \text{ г/моль}$ ) ми одержимо 2809,4 кДж енергії. Складемо пропорцію і визначаємо скільки енергії можна одержати з 90 г глюкози:

$$\begin{aligned} 180 \text{ г} & \text{ ————— } 2809,4 \text{ кДж} \\ 90 \text{ г} & \text{ ————— } X \text{ кДж} \\ X & = 1404,7 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Визначимо калорійність 90 г глюкози:

$$q = 1404,7 : 4,184 = 336 \text{ ккал.}$$

### Задачі для самостійного розв'язання

1.1. Визначити теплоту розчинення кристалогідрату  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , якщо теплота розчинення  $\text{MgSO}_4$  під час одержання розчину, що містить 0,14 моль солі в 1 кг води становила  $-85,06$  кДж/моль. Теплота гідратації  $\text{MgSO}_4$  до  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  становить  $-101,2$  кДж/моль. Відповідь:  $-16,4$  кДж/моль.

1.2. Визначити теплову константу калориметру, якщо під час розчинення 1,473 г амоній хлориду в 528,5 г води температура знизилась на 0,174 °С. Теплота розчинення NH<sub>4</sub>Cl становить 15,11 кДж/моль. Відповідь: 181,4 Дж/град.

1.3. Визначити теплоту нейтралізації хлоридної кислоти, якщо під час взаємодії розчину лугу з розчином хлоридної кислоти масою 14,9 г, який містив 16,7 % HCl, температура підвищилася на 1,86 °С. Теплова константа калориметра дорівнювала 2,21 кДж/град. Відповідь: 56,1 Дж/град.

1.4. Для ароматизації кондитерських виробів та безалкогольних напоїв застосовують бензальдегід C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO – ароматизатор з запахом мигдалю. Теплота його згоряння становить –3540 кДж/моль. Визначити теплоту утворення бензальдегіду, якщо теплоти утворення CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O дорівнюють відповідно –393,2 і –285,6 кДж/моль. Відповідь: +62,5 кДж/моль.

1.5. Визначити теоретичну калорійність 684 г бурякового цукру, який містить 99,5 % сахарози. Теплоти утворення сахарози, CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O дорівнюють відповідно –2213, –393,2 і –285,6 кДж/моль. Відповідь: 2566,9 ккал.

1.6. Олеїнова кислота, C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH – найбільш поширена в природі ненасичена кислота, що входить до складу рослинних олій. Визначити теоретичну калорійність зразка олеїнової кислоти масою 100 г, якщо коефіцієнт її засвоюваності становить 97 %. Теплоти утворення олеїнової кислоти, CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O дорівнюють відповідно –1123,7, –393,2 і –285,6 кДж/моль. Відповідь: 888,6 ккал.

№ 1.7-1.12. Деякі органічні кислоти застосовують як харчові добавки – регулятори кислотності та консерванти. Визначити теплоти згоряння зразків харчових кислот вказаної маси. Теплоти утворення кислот наведені в табл. 1.2. Теплоти утворення CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O дорівнюють –393,5 і –285,6 кДж/моль відповідно.

Таблиця 1.2 – Теплоти утворення харчових кислот

№ задачі	Назва харчової кислоти	Код добавки	Хімічна формула	Маса, г	ΔH <sup>утв</sup> , кДж/моль	Відповідь, кДж/моль
1.7.	Адипінова кислота	E355	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	20	–989,0	–383,56
1.8.	Бензойна кислота	E210	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	12	–385,2	–317,30
1.9.	Оцтова кислота	E260	CH <sub>3</sub> COOH	30	–487,1	–435,55
1.10	Лимонна кислота	E330	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	20	–1513,4	–207,30
1.11	Молочна кислота	E270	CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	15	–682,45	–225,8
1.12	Янтарна кислота	E363	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	10	–940,35	–116,44



## Розділ 2. Термодинамічні процеси в розчинах

### Теоретична частина

#### 2.1 Загальна характеристика розчинів

**Розчини** – це гомогенні системи, в яких речовини розподілені в середовищі іншої речовини, яку називають розчинником, у вигляді молекул або іонів. Під розчиненням розуміють процес взаємодії речовини з рідиною, який не супроводжується хімічною взаємодією і дає можливість після видалення розчинника одержати вихідну речовину в незмінному стані. Процес розчинення перебігає самочинно і завершується утворенням **насиченого розчину**, в якому міститься максимально можлива за даної температури кількість розчиненої речовини. Насичений розчин знаходиться в рівновазі з осадом розчиненої речовини. У ненасиченому розчині міститься менше розчиненої речовини, ніж у насиченому, а в пересиченому – більше. Останній є нестійкою системою, з якої розчинена речовина випадає у вигляді кристалів.

Склад розчинів може змінюватися в межах, які визначаються взаємною розчинністю речовин. Вміст компоненту в насиченому розчині називається його розчинністю за даної температури. **Розчинність речовин** виражають максимальним числом грамів речовини, які можна розчинити в 100 г розчинника.

Склад розчинів характеризується концентрацією в них розчинених речовин. Відомі такі способи вираження концентрації.

**Молярна концентрація**,  $C$  (моль/л) – кількість молів розчиненої речовини, що міститься в одиниці об'єму розчину:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \quad (2.1)$$

де  $n$  – кількість розчиненої речовини, моль;  $m$  – маса розчиненої речовини, г;  $V$  – об'єм розчину, л;  $M$  – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

**Молярна концентрація**,  $b$  (моль/кг) – кількість розчиненої речовини, що міститься в одиниці маси розчинника:

$$b = \frac{n}{m_p} \cdot 1000 = \frac{m}{M \cdot m_p} \cdot 1000, \quad (2.2)$$

де  $n$  – кількість розчиненої речовини, моль;  $m_p$  – маса розчинника, г;  $m$  – маса розчиненої речовини, г;  $M$  – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

**Молярна частка** розчиненої речовини,  $X$  – відношення кількості речовини до сумарної кількості молів усіх компонентів розчину, включаючи розчинник:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (2.3)$$

де  $n_i$  – кількість молів розчиненої речовини, концентрацію якої визначають.

**Масова частка**,  $\omega$  – відношення маси розчиненої речовини до маси розчину.

$$\omega = \frac{m}{m_0}, \quad (2.4)$$

де  $m$  – маса розчиненої речовини  $B$ , г;  $m_0$  – маса розчину, г.

Якщо відомі об'єм розчину  $V$  (в мл) та його густина  $\rho$  (в г/мл), то масову частку розчиненої речовини (у мас. %) розраховують користуючись рівнянням:

$$\omega = \frac{m}{\rho \cdot V} \cdot 100 \%. \quad (2.5)$$

## 2.2 Фізико-хімічні властивості розчинів

Якщо в розчинах відсутня міжмолекулярна взаємодія між компонентами, то такі розчини вважають *ідеальними*. Зрозуміло, що в природі їх не існує, але деякі розчини за своїми властивостями наближаються до ідеальних. Насамперед це розбавлені розчини неелектролітів. Фактично ідеальні розчини – це межа до якої прямують реально існуючі розчини під час їх розбавлення. Для таких розчинів виявлена низка закономірностей між їх властивостями та складом.

### Закон Рауля.

Важливою характеристикою рідин є тиск їх насиченої пари. Для чистих рідин тиск насиченої пари залежить тільки від температури, для розчинів – від температури і складу. Тиск насиченої пари рідини визначається кількістю молекул, що випаровуються з її поверхні за певної температури. Якщо розчинена речовина нелетка, то з поверхні розчину випаровуються тільки молекули розчинника. Тобто в одиницю часу з поверхні розчинника завжди вилітає більша кількість молекул, ніж з поверхні розчину, і рівновага між розчином і парою розчинника встановлюється за меншого тиску насиченої пари.

У 1886 році Ф.Рауль встановив, що тиск насиченої пари розчинника над розчином завжди менший, ніж над чистим розчинником, і його відносне зниження дорівнює мольній частці розчиненої речовини:

$$\frac{P_0 - P}{P} = X_i, \quad (2.6)$$

де  $P_0$  – тиск насиченої пари розчинника на чистим розчинником,  $P$  – тиск насиченої пари розчинника над розчином,  $X_i$  – мольна частка розчиненої речовини.

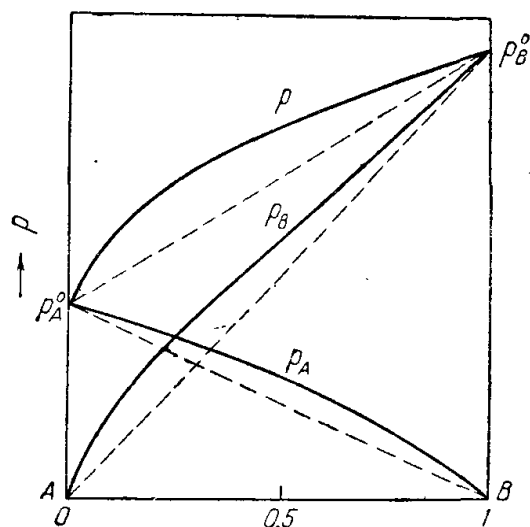
Якщо обидва компоненти леткі, то пара над їх розчином також двокомпонентна. Загальний тиск насиченої пари над розчином двох летких речовин дорівнює сумі парціальних тисків обох компонентів, тобто:

$$P = P_A + P_B = P_A^0 \cdot X_A + P_B^0 \cdot X_B, \quad (2.7)$$

де  $P_A$  і  $P_B$  – парціальні тиски насиченої пари компонентів  $A$  і  $B$  над їх розчином;  $P_A^0$  і  $P_B^0$  – тиски насиченої пари чистих компонентів  $A$  і  $B$ ;  $X_A$  і  $X_B$  – мольні частки компонентів  $A$  і  $B$  у розчині.

Для розчинів рідин, в яких міжмолекулярна взаємодія мінімальна, загальний тиск пари над розчином є лінійною функцією від складу розчину, вираженого в мольних частках. Така залежність характерна для сумішей речовин-гомологів, наприклад бензолу та толуолу або метанолу та етанолу. На рис. 2.1 така залежність показана пунктирними лініями.

Більшість реальних розчинів відхиляється від закону Рауля. Відхилення бувають позитивні – у випадках коли реальні значення парціальних тисків рідин більші, ніж їх значення, розраховані за законом Рауля, і негативні – коли реальні значення парціальних тисків рідин менші, ніж їх значення, розраховані за законом



Рауля. Так, у системі етанол-гексан мають місце позитивні відхилення (рис. 2.1). Змішування таких рідин є ендотермічним процесом. Негативні відхилення від закону Рауля спостерігається в системах, де під час розчинення утворюються асоціати молекул, наприклад при змішуванні етанолу і води. При змішуванні таких рідин має місце виділення теплоти.

**Рисунок 2.1 – Залежність тисків насиченої пари летких компонентів від концентрації розчину у випадку позитивних відхилення від закону Рауля**

### Ебуліоскопія і кріоскопія.

Температури кипіння і замерзання розчинів залежить від тиску над ними насиченої пари. Загальновідомо, що рідина закипає за температур, коли тиск її насиченої пари зрівнюється з зовнішнім тиском. Процес кипіння не треба плутати з процесами випаровування, які відбуваються за будь-яких температур. Із закону Рауля виходить, що тиск насиченої пари над розчином завжди менший, ніж над чистим розчинником, тому щоб досягти температури кипіння розчину його необхідно нагріти до більш високих температур, ніж чистий розчинник. Встановлено, що підвищення температури кипіння розчинів порівняно з чистим розчинником прямо пропорційно моляльній концентрації розчину. Тобто:

$$T^{куп} - T_0^{куп} = \Delta T^{куп} = E \cdot b, \quad (2.8)$$

де  $T^{куп}$  і  $T_0^{куп}$  – температури кипіння розчину і розчинника, відповідно;  $b$  – моляльна концентрація розчину,  $E$  – ебуліоскопічна стала розчинника.

Замерзають розчини за більш низьких температур, ніж розчинники. Встановлено, що зниження температури замерзання розчинів порівняно з чистим розчинником прямо пропорційно моляльній концентрації розчиненої речовини:

$$T_0^{зам} - T^{зам} = \Delta T^{зам} = K_{кр} \cdot b, \quad (2.9)$$

де  $T_0^{зам}$  і  $T^{зам}$  – температури замерзання розчинника і розчину, відповідно;  $b$  – моляльна концентрація розчину,  $K_{кр}$  – кріоскопічна стала розчинника.

Ебуліоскопічна і кріоскопічна сталі – це величини, характерні для даного розчинника; їх значення не залежать від природи розчиненої речовини. Так, для води  $E = 0,52$  К/моль,  $K_{кр} = 1,86$  К/моль.

Методи дослідження властивостей розчинів, що ґрунтуються на визначенні температур їх кипіння та кристалізації, називають **ебуліоскопією** і **кріоскопією**

відповідно. Ці методи часто застосовують для визначення молярних мас розчинених речовин, які розраховують за формулами:

$$M = \frac{1000 \cdot m \cdot E}{m_0 \cdot \Delta T^{куп}} \quad (2.10)$$

$$M = \frac{1000 \cdot m \cdot K_{кр}}{m_0 \cdot \Delta T^{зам}}, \quad (2.11)$$

де  $m$  – маса розчиненої речовини;  $m_0$  – маса розчинника.

### Осмос.

Якщо розчинник і розчин або два розчини різної концентрації розділити напівпроникною мембраною, крізь яку проходять молекули розчинника і затримуються часточки розчиненої речовини, то спостерігається дифузія розчинника в розчин через мембрану. Такий одnobічний перехід розчинника у більш концентрований розчин називається *осмосом*, а тиск що виникає в цьому розчині – осмотичним тиском. Значення осмотичного тиску розчинів визначають за законом Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT, \quad (2.12)$$

де  $C$  – молярна концентрація розчину, моль/л;  $R$  – газова стала, 8,314 Дж/моль·К;  $T$  – температура.

Два розчини, що мають однаковий осмотичний тиск, називають ізотонічними, якщо в контактi знаходяться розчини з різними значеннями осмотичного тиску, то розчин в якого осмотичний тиск більший називається гіпертонічним, а розчин, в якого осмотичний тиск менший – гіпотонічним.

### Фізико-хімічні властивості розчинів електролітів.

У розчинах електролітів має місце дисоціація розчинених речовин, що призводить до зміни числа часточок у розчинах, тобто до зміни їх концентрації. Внаслідок чого закони Рауля та Вант-Гоффа не виконуються для розчинів електролітів. Для урахування цих відхилень Вант-Гофф запропонував вносити до рівнянь, що описують ці закони, поправку – *ізотонічний коефіцієнт,  $i$* .

Для того, щоб вищевказані закони були придатні для розчинів електролітів, необхідно значення їх концентрацій помножити на цей коефіцієнт. Тобто, рівняння (2.6), (2.8) і (2.12) для розчинів електролітів матимуть такий вигляд відповідно:

$$\frac{P_0 - P}{P} = X_i = \frac{in}{n_0 + in}; \quad (2.13)$$

$$T_0^{зам} - T^{зам} = \Delta T = K_{кр} i b; \quad (2.14)$$

$$\pi = iCRT. \quad (2.15)$$

Ізотонічний коефіцієнт зв'язаний з ступенем дисоціації рівнянням:

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1}, \quad (2.16)$$

де  $\alpha$  – ступінь дисоціації електроліту;  $\nu$  – кількість іонів, на які розпадається молекула електроліту.

## 2.3 Фотокolorиметричний метод аналізу

### 2.3.1 Закономірності поглинання світла забарвленими розчинами

Фотокolorиметричний метод є одним з найпоширеніших фізико-хімічних методів аналізу. Він широко застосовується для контролю якості питної води, продовольчої сировини і харчової продукції. Фотокolorиметричний метод є стандартизованим методом визначення загального вмісту білків та вуглеводів у більшості типів харчових продуктів.

Метод ґрунтується на здатності розчинів поглинати електромагнітне випромінювання в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектру. Найбільше поширення найшли фотокolorиметричні методи аналізу, що ґрунтуються на поглинанні сонячних променів у видимій області спектру, тобто в інтервалі довжин хвиль 400...780 нм.

Процес поглинання розчинами сонячних променів підкоряється закону Бугера-Ламберта-Бера – “Здатність розчинів поглинати світлову енергію прямо пропорційна концентрації в розчині речовини, що поглинає світло, і товщині шару цих розчинів”. Світловий потік інтенсивністю  $I_0$ , проходячи крізь шар розчину, частково поглинається і виходить з розчину з дещо меншою інтенсивністю  $I$ . Математично закон можна виразити рівнянням:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot C \cdot l}, \quad (2.17)$$

де  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання;  $C$  – молярна концентрація розчину, моль/л;  $l$  – товщина шару розчину, см.

У логарифмічному вигляді рівняння (2.17) матиме такий вигляд:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l. \quad (2.18)$$

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

Таким чином,

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l. \quad (2.19)$$

Якщо  $C = 1$  моль/л і  $l = 1$  см, то молярний коефіцієнт  $\varepsilon$  чисельно дорівнює оптичній густині розчину. За сталої температури і застосовної довжини хвилі світла величина  $\varepsilon$  визначається тільки природою розчинених речовин. Молярний коефіцієнт поглинання характеризує чутливість фотохімічної реакції і є сталою величиною для кожної забарвленої сполуки.

Оптична густина розчинів залежить від довжини поглинутих хвиль. Вона характеризує здатність забарвлених розчинів поглинати світлові промені певної довжини, тобто довжина хвилі поглинутого випромінювання індивідуальна для кожної речовини. На цьому явищі ґрунтується якісний фотокolorиметричний аналіз.

Як видно з рівняння (2.19), оптична густина забарвлених розчинів прямо пропорційна їх концентрації. Закон Бугера-Ламберта-Бера виконується для дуже розбавлених розчинів, тому при застосуванні фотоколориметричного аналізу розчини доводиться розводити. Порівнюючи оптичні густини розчинів відомої концентрації (стандартних розчинів) і оптичну густина досліджуваного розчину, визначають концентрацію останнього.

Найчастіше залежність оптичної густини від концентрації розчину зображують у вигляді калібрувального графіку. Ця залежність за сталих значень  $\varepsilon$  і  $l$  характеризується прямою лінією.

Залежно від довжини поглинутих світлових хвиль розчини набувають різного кольору. Фотометричним аналізом звичайно користуються для визначення концентрації забарвлених розчинів: оскільки оптична густина безбарвних розчинів, виміряна у видимій частині спектру, дорівнює нулю.

Фотоколориметричний метод можна застосовувати і для аналізу безбарвних речовин, якщо вони утворюють забарвлені сполуки з іншими реагентами або реагують з забарвленою речовиною, тобто вступають в так звані «кольорові» реакції. Кольорові реакції, застосовують у фотоколориметричному аналізі, обов'язково повинні супроводжуватися зміною світлопоглинання в досліджуваних розчинах. При цьому кольорова реакція повинна перебігати повністю і швидко, бути вибірковою та відтворюваною. Колір розчину повинен бути стабільним до дії світла і практично не змінюватися з часом. Поглинання світла розчином повинно підкорятися закону Бугера-Ламберта-Бера.

### 2.3.2 Методика виконання фотоколориметричного аналізу

Прилади, що вимірюють оптичну густина розчинів, називають фотоелектроколориметрами. Принцип їх роботи полягає в порівнянні інтенсивності потоків світла, що пройшли через розчинник –  $I_0$  і через досліджуваний розчин –  $I$ . Фактично фотоколориметри вимірюють оптичну густина забарвлених розчинів (логарифм інтенсивності поглинутого ними світла).

Деякі фотоколориметри дозволяють вимірювати інтенсивність світла, що пройшов через розчин, тобто мають також шкалу пропускання –  $T$  (%):

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100. \quad (2.20)$$

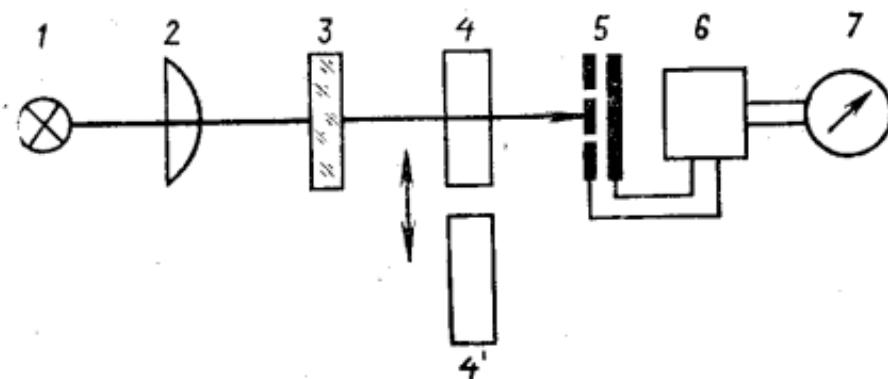
Показання приладів за цією шкалою можна перераховувати на оптичну густина за формулою:

$$D = 2 - \lg T. \quad (2.21)$$

Вимірювання на фотоколориметрах можна проводити у видимій області спектру (довжина хвиль  $\lambda = 400 \dots 760$  нм), а також в ультрафіолетовій ( $\lambda = 300 \dots 400$  нм) та в інфрачервоній ( $\lambda = 760 \dots 1000$  нм) областях. Монохроматизують випромінювання за допомогою світлофільтрів, які пропускають промені світла лише в певному інтервалі довжин хвиль.

Найбільш сучасними фотоколориметрами на цей час є однопроменеві моделі типу КФК – колориметри фотоелектричні концентраційні. На рис. 6.1 наведено оптичну схему фотоелектроколориметру КФК-2.

Спектральний діапазон роботи КФК-2 становить 315...980 нм. Джерело випромінювання – галогенні лампи, приймач випромінювання – фотодіоди типу ФД. Діапазон довжин хвиль, які фіксує фотоелектроколориметр, розбитий на спектральні інтервали по 20...45 нм за допомогою світлофільтрів. У табл. 2.1 вказані довжини хвиль, що відповідають максимальному пропусканню променів світлофільтрами фотоколориметру КФК.



**Рисунок 2.2 – Принципова схема фотоелектроколориметру:**

**1 – джерело світла; 2 – лінза; 3 – світлофільтр; 4 і 4' – кювети з досліджуваным розчином і розчином порівняння; 5 – фотоелемент; 6 – посилювач; 7 – мікроамперметр**

Вибір світлофільтру. Для забезпечення максимальної чутливості методу в фотоколориметрії будують так звані "спектри поглинання", тобто графіки залежності оптичної густини розчину від довжини хвилі світла при концентрації розчину 1 моль/л. Спектр поглинання кожної речовини графічно являє собою складну криву. Для побудови кривої поглинання в кювету товщиною 10 мм наливають досліджуваний розчин і визначають його оптичну густину на всіх світлофільтрах. За отриманим даними будують графік, відкладаючи на горизонтальній вісі довжини хвиль, відповідні до максимуму коефіцієнтів пропускання світлофільтрів, а на вертикальній вісі – відповідні значення оптичної густини розчину. Відзначають ділянку кривої, на якій оптична густина має максимальну величину і хід кривої приблизно паралельний горизонтальній вісі, тобто там де оптична густина мало залежить від довжини хвилі.

Для роботи вибирають світлофільтр, в якого довжина хвилі, що відповідає максимуму його коефіцієнту пропускання, припадає на відзначену вище ділянку спектральної кривої досліджуваного розчину.

Якщо спектральна характеристика досліджуваного розчину невідома, то світлофільтр вибирають за принципом доповнення: колір світлофільтру повинен доповнювати забарвлення досліджуваного розчину до білого. Тобто світлофільтри вибирають так, щоб спектральні ділянки максимального поглинання променів розчином і максимального пропускання їх світлофільтром співпадали. Так, звичайно розчини жовтого кольору вимірюють на синіх світлофільтрах – № 3 або № 4; червоні розчини – на зелених світлофільтрах і т.д. (див. табл. 2.2).

Таблиця 2.1 – Спектральні характеристики світофільтрів 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

**Вибір кювети.** Концентрація досліджуваного розчину повинна бути такою, щоб його оптична густина знаходилася в інтервалі 0,1...0,6. За вказаних значень оптичної густини помилка визначення концентрації розчину буде мінімальною. Попадання в оптимальний інтервал значень оптичної густини досягають контролем товщини шару розчинів, які наливають в спеціальні прямокутні посудини – кювети, що мають різну ширину. Існує низка кювет з робочою товщиною шару від 1 до 100 мм. Лимонная

Таблиця 2.2 – Вибір світофільтру за принципом доповнення до кольору розчину

№	Колір розчину	Полоса поглинання, нм	Колір світлофільтру
1.	Лимонний	400...450	Фіолетовий
2.	Жовтий	450...500	Синій
3.	Червоний	500...550	Зелений
4.	Синій	550...590	Жовтий
5.	Зелено-синій	590...650	Помаранчевий
6.	Зелений	650...750	Червоний

Вибір кювети здійснюється відповідно інтенсивності забарвлення розчину. Якщо розчин інтенсивно забарвлений (темний), то слід користуватися кюветами з малою робочою довжиною (1...3 мм). Якщо розчин слабо забарвлений то працювати необхідно з кюветами, що мають значну довжину (30...100 мм). Попередньо підібрану кювету заповнюють розчином середньої концентрації. Якщо отримане значення оптичної густини становить приблизно 0,3...0,5, дану кювету відбирають для роботи з цим розчином.. Якщо ж величина виміряної оптичної густини більше 0,5...0,6, то беруть кювету меншої робочої довжини. У випадках, коли величина оптичної густини менше ніж 0,2...0,3, для аналізу застосовують кювети з більшою робочою довжиною.

### 2.3.3 Порядок роботи на фотоелектроколориметрі КФК-2

**Техніка вимірювання оптичної густини.** Фотоелектроколориметр КФК-2, зовнішній вигляд якого наведено на рис. 2.3, включають в електричну мережу за 15 хвилин до початку вимірювань і прогрівають з відкритою кришкою



відділення для кювет. За допомогою ручки – 3 в оптичну схему фотоколориметру вводять необхідний світлофільтр. Ручкою “Точно” встановлюють стрілку мікроамперметру на нуль по верхній шкалі. Встановлюють мінімальну чутливість приладу. Для цього ручку “Чувствительность” ставлять у положення – “1”, а ручку “Установка 100 грубо” – в крайнє ліве положення. В 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 “Чувствительность” 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 в положення “2” кювету з дистильованою водою замінюють в світловому потоці на кювету з досліджуваним розчином. Після чого знімають показники на нижній шкалі мікроамперметру, яка відповідає значенням оптичній густині досліджуваного розчину.

#### Правила користування фотоелектроколориметром КФК–2.

Під час роботи на фотоколориметрі слід дотримуватися наведених нижче вказівок що до їх експлуатації:

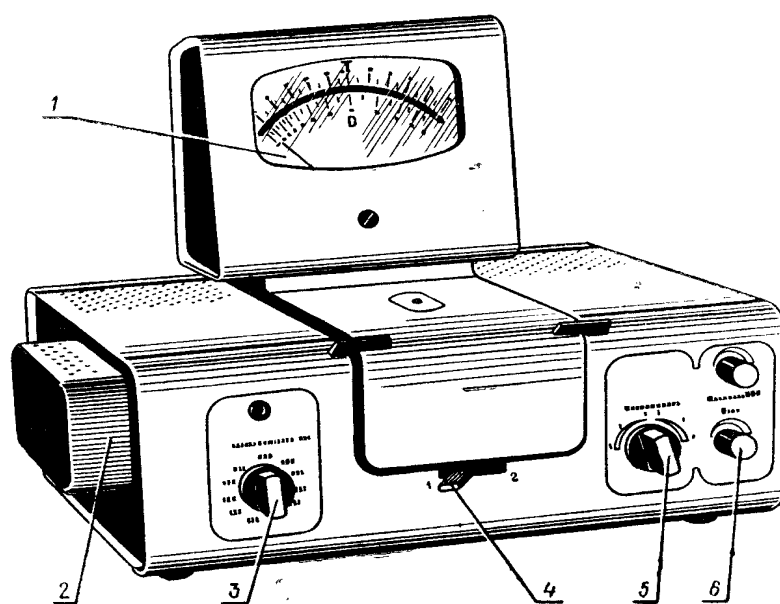
- забороняється приступити до роботи на фотоколориметрі без попереднього ознайомлення з його роботою, конструкцією й призначенням усіх органів керування;
- вимірювання на фотоколориметрі слід проводити за температури навколишнього повітря від 10 до 35 °С, при вологості повітря 50...80 %;
- поблизу фотоколориметра не повинні перебувати потужні джерела електричних, магнітних полів, потужні джерела світла та нагрівальні пристрої;
- не допускається влучення прямих сонячних променів на поверхню фотоелектроколориметру;
- вибір робочих довжин хвиль необхідно виконувати підводкою з боку коротких хвиль до більш довгих;
- робочі поверхні кювет перед кожним вимірюванням ретельно протираються сумішшю спирту з естером (1:1).
- під час установки кювет у кюветотримач не можна торкатися пальцями робочих ділянок поверхні кювет;
- рідину необхідно наливати в кювети до мітки на їх робочій стінці або трохи вище мітки.

#### Техніка визначення концентрації розчинів.

Для визначення концентрації розчинів фотометричних методів необхідно здійснити низку таких послідовних операцій:

- вибрати необхідні для аналізу довжини хвиль (світлофільтри) і робочі кювети;
- побудувати калібрувальний графік, що характеризує залежність оптичної густини досліджуваного розчину від його концентрації;
- користуючись графіком визначити концентрацію розчину.

Для побудови калібрувального графіка необхідно приготувати 5...10 стандартних розчинів досліджуваної речовини з концентраціями, що охоплюють область можливих змін концентрацій цієї речовини в розчині. Після чого вимірюють оптичні густини всіх стандартних розчинів. Калібрувальний графік будують, відкладаючи на горизонтальній вісі концентрації стандартних розчинів, а на вертикальній – відповідні їм значення оптичної густини. Слід переконатися в тому, що одержана залежність оптичної густини від концентрації – лінійна, тобто виражається на графіку прямою лінією. Проби досліджуваного розчину наливають в кювети тієї ж робочої довжини, в яких проводилося калібрування. Оптичну густину досліджуваного розчину вимірюють на тих же довжинах хвилі, що й стандартні розчини.



**Рисунок 2.3 – 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 “Чувствительность”, призначена для переключання фотоприймачів; 6 – ручка установки нуля**

### **Контрольні питання для самоперевірки**

1. Які системи відносять до розчинів? Які розчини називають насиченими, ненасиченими, пересиченими? Які розчини називають ідеальними? Які розчини за своїми властивостями наближаються до ідеальних?
2. Що таке розчинність речовин? Як її визначають?
3. Які ви знаєте способи вираження концентрації розчинів? Що собою являє масова і мольна частка розчиненої речовини? За якими формулами і в яких одиницях їх визначають?
4. Що таке молярна і моляльна концентрації розчинів? За якими формулами і в яких одиницях їх визначають?
5. Що таке тиск насиченої пари рідини? Як він залежить від температури? Охарактеризуйте процес кипіння. За яких умов він починається?

6. Сформулюйте закон Рауля. Напишіть його математичний вираз. Напишіть рівняння за яким розраховують тиск насиченої пари розчинника над розчинами електrolітів.

7. Надайте діаграму, що характеризує зміну загального і парціальних тисків у системі двох летких рідин за законом Рауля.

8. З чим пов'язані відхилення від законів Рауля, що спостерігаються для розчинів реальних рідин? Наведіть діаграми, що характеризують такі відхилення.

9. Напишіть рівняння, за яким можна визначити температуру замерзання або температуру кипіння розчинів, знаючи їх концентрацію. Яку форму буде мати це рівняння для розчинів електrolітів?

10. Що собою являють ебуліоскопія і кріоскопія? Як можна визначити молярну масу речовин ебуліоскопічним або кріоскопічним методом?

11. Що таке осмос? За рахунок чого в розчинах виникає осмотичний тиск? Як це явище впливає на життєдіяльність живих організмів?

12. Сформулюйте закон Вант-Гоффа, напишіть його математичний вираз. Напишіть рівняння Вант-Гоффа, за яким можна визначити осмотичний тиск розчинів електrolітів.

13. Від чого залежить ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа? Яке рівняння зв'язує його зі ступенем дисоціації розчиненої речовини?

14. На якому явищах ґрунтується фотоколориметричний метод аналізу. Наведіть приклади його застосування у харчовій промисловості.

15. Сформулюйте закон Бугера-Ламберта-Бера, наведіть його математичний вираз і зробіть аналіз.

16. За якою формулою визначається оптична густина розчинів? Від яких факторів залежить оптична густина забарвлених розчинів?

17. Поясніть фізичний зміст молярного коефіцієнту поглинання? Від чого залежить значення молярних коефіцієнтів поглинання речовин?

18. Які фізичні величини вимірюють за допомогою фотоколориметрів? Наведіть схему фотоколориметра і поясніть принцип його роботи.

19. Чи можна застосовувати фотоколориметричний метод аналізу під час визначення концентрації безбарвних розчинів? Якщо це можливо, то наведіть відповідні приклади.

20. Поясніть методику побудови калібрувального графіку під час фотоколориметричного аналізу.

21. Поясніть для чого в фотоколориметричному аналізі застосовують низку кювет різної товщини. Які фактори необхідно враховувати при виборі товщини кювети?

22. Яку роль виконують в фотометричному методі аналізу світлофільтри? Як вибрати довжину хвилі (світлофільтр) для фотометричних визначень? У чому полягає «принцип доповнення» під час вибору світлофільтру?

23. Якими методами досягають попадання в оптимальний інтервал значень оптичної густини?

24. Наведіть правила користування фотоелектроколориметром КФК-2.

25. Які операції необхідно здійснити під час визначення концентрації розчинів фотоколориметричним методом?

## Лабораторна робота № 2

### Визначення концентрації водних розчинів глюкози фотоколориметричним методом

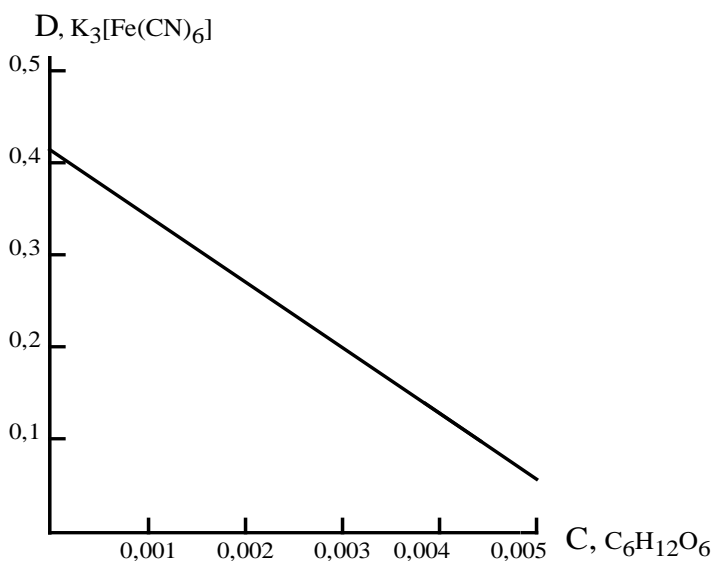
Обладнання та хімічний посуд: фотоелектроколориметр КФК-2; кювети товщиною 10 мм; мірні колби ємністю 50 мл; піпетка градуйована ємністю 10 мл, конічні термостійкі колби ємністю 150 мл; мірний циліндр ємністю 10 мл; піпетка ємністю 20 мл; електроплитка; таймер.

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

Мета роботи. Засвоїти техніку виконання фотоколориметричного методу аналізу. Фотоколориметричним методом визначити концентрацію розчину глюкози і розрахувати його фізико-хімічні характеристики.

#### Методика виконання роботи

Побудова калібрувального графіку. Розчини глюкози безбарвні, тому визначення концентрації їх розчинів ґрунтується на здатності глюкози відновлювати в 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  $K_3[Fe(CN)_6]$ , який не прореагував з глюкозою. Під час вимірювання оптичної густини застосовують синій світофільтр. Користуючись п'ятьма 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. 2.4.

Рисунок 2.4 – Зразок калібрувального графіку

Техніка визначення. У 5 конічних колб ємністю 150 мл 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; 8,5 мл стандартного розчину глюкози. Одержані суміші кип'ятять на електроплитці протягом 1 хв. Після охолодження розчини переносять у мірні колби ємністю 50 мл і доводять водою до позначки. Проби одержаних розчинів послідовно переносять до кювети товщиною 1 см і вимірюють оптичну густина при довжинах хвилі світла 400...440 нм. Як розчин порівняння застосовують дистильовану воду. Результати вимірювань заносять до табл. 2.3.

Визначення концентрації досліджуваного розчину глюкози здійснюється за тією ж методикою: аліквоту цього розчину об'ємом  $x$  мл ( $x = 8...10$  мл) вносять до

колби ємністю 150 мл, додають 20 мл розчину  $K_3[Fe(CN)_6]$ , 10 мл розчину КОН і кип'ячать на електроплитці протягом 1 хв. Після охолодження розчин кількісно переносять в мірну колбу ємністю 50 мл і розводять дистильованою водою до позначки. Далі на фотоколориметрі визначають оптичну густину досліджуваного розчину  $D_x$ .

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

$$C_i = \frac{2,18 \cdot V_i}{50 \cdot M}, \quad (2.22)$$

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

Значення концентрацій розчинів заносять до табл. 2.3.

За результатами вимірювань оптичної густини будують калібрувальний графік за методикою, яка наведена вище. Користуючись цим 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 лінію, паралельну осі абсцис, до перетину її з калібрувальною прямою. З точки перетину опускають перпендикуляр до осі абсцис і знаходять концентрацію розчину.

Таблиця 2.3 – 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, $C_i \cdot 10^3$ ,					
Оптична густина, $D$					

Концентрація досліджуваного розчину  $C_{г\ell}$  визначається за формулою (2.23), в якій враховують розбавлення розчину, а також те, що для аналізу бралася аліквота досліджуваного розчину глюкози і розбавлялася водою (1:100):

$$C_{г\ell} = C_x \cdot \frac{50}{x} \cdot 100 \text{ (моль/л)}, \quad (2.23)$$

де  $x$  – об'єм узятого для аналізу розчину, який під час визначення розбавили у мірній колбі до 50 мл.

Користуючись наведеним нижче прикладами розв'язання типових завдань розраховують значення фізико-хімічних властивостей досліджуваного розчину глюкози. Густина розчину глюкози беруть в табл. 2.5. Результати розрахунків заносять до табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Фізико-хімічні властивості розчину глюкози

Концентрація розчину, моль/л	Густина розчину, г/мл	Тиск насиченої пари води, Па	Температура замерзання, К	Температура кипіння, К	Осмотичний тиск, Па

## Завдання для самостійної роботи

### Приклади розв'язання типових завдань

**Приклад 2.1:** Під час аналізу розчину глюкози було визначено, що в 50 мл розчину міститься 1,35 г  $C_6H_{12}O_6$ . За температури 293 К розрахуйте тиск насиченої водяної пари над цим розчином глюкози, а також його осмотичний тиск, температури кипіння і замерзання. Густина розчинів глюкози за температури 293 К наведена в табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Густина водних розчинів глюкози

Масова частка $C_6H_{12}O_6$ , %	Молярна концентрація розчину, г/моль	Густина, г/мл	Масова частка, $C_6H_{12}O_6$ , %	Молярна концентрація розчину, г/моль	Густина, г/мл
2	0,112	1,006	12	0,697	1,046
3	0,150	1,009	13	0,758	1,050
4	0,225	1,014	14	0,819	1,054
6	0,340	1,022	16	0,944	1,063
8	0,457	1,030	18	1,070	1,071
10	0,575	1,038	20	1,199	1,080

Розв'язок.

Число молів глюкози в 0,05 л розчину дорівнює:

$$n_{C_6H_{12}O_6} = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{1,35}{180} = 0,0075 \text{ моль,}$$

де  $M_{C_6H_{12}O_6} = 180 \text{ г/моль}$  – молярна маса глюкози.

Визначимо молярну концентрацію досліджуваного розчину:

$$C = \frac{n_{C_6H_{12}O_6}}{V_p} = \frac{0,0075}{0,05} = 0,15 \text{ моль/л,}$$

де  $n_{C_6H_{12}O_6}$  – число молів глюкози;  $V_p$  – об'єм розчину, 50 мл = 0,05 л.

Осмотичний тиск розчину розраховуємо за формулою:

$$\pi = CRT = 0,15 \cdot 8,31 \cdot 293 = 365,22 \text{ Па.}$$

Мольну частку  $C_6H_{12}O_6$  у досліджуваному розчині визначаємо за формулою:

$$X_{C_6H_{12}O_6} = \frac{n_{C_6H_{12}O_6}}{n_{H_2O} + n_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{0,0075}{2,73 + 0,0075} = 0,00274,$$

де  $n_{C_6H_{12}O_6}$  і  $n_{H_2O}$  – число молів глюкози і число молів води в 50 мл розчину.

Перед тим як визначити число молів води в 50 мл розчину глюкози визначимо масу води в цьому розчині. Для цього від маси розчину віднімемо масу глюкози, що міститься у цьому розчині:

$$m_{H_2O} = \rho \cdot V_p - m_{C_6H_{12}O_6} = 1,009 \cdot 50 - 1,35 = 49,1 \text{ г,}$$

де  $\rho$  – густина 0,15 М розчину глюкози (знаходимо у табл. 2.5)

Число молів води буде дорівнювати:

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{49,1}{18} = 2,73.$$

За формулою (2.6) знаходимо зниження тиску насиченої водяної пари над розчином:

$$P_0 - P = P_0 \cdot X,$$

де  $P_0$  – тиск насиченої водяної пари над водою, значення якого наведені в табл. 2.6.

Таблиця 2.6 – Тиск насиченої водяної пари за різних температур

Температура, °С	Тиск насиченої водяної пари, кПа	Температура °С	Тиск насиченої водяної пари, кПа	Температура, °С	Тиск насиченої водяної пари, кПа
15	1,705	19	2,197	23	2,809
16	1,817	20	2,340	24	2,983
17	1,937	21	2,486	25	3,170
18	2,064	22	2,643	26	3,360

За  $T = 293 \text{ К}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) тиск насиченої водяної пари дорівнює 2,340 кПа.

Звідкіля визначаємо тиск насиченої водяної пари над розчином глюкози:

$$P = P_0 - P_0 X_{C_6H_{12}O_6} = 2,340 - 2,340 \cdot 0,00274 = 2,334 \text{ кПа.}$$

Моляльну концентрацію розчину  $C_6H_{12}O_6$  розраховують за формулою:

$$b = \frac{n_{C_6H_{12}O_6} \cdot 1000}{m_{H_2O}} = \frac{0,0075 \cdot 1000}{49} = 0,153 \text{ моль/кг.}$$

Підставляючи одержане значення моляльної концентрації у рівняння (2.2.) розраховуємо температуру кипіння розчину:

$$T^{kun} = T_0^{kun} + E \cdot b = 373,15 + 0,52 \cdot 0,153 = 373,23 \text{ К,}$$

де  $T^{kun}$  – температури кипіння розчину глюкози;  $T_0^{kun}$  – температури кипіння води, 373,15 К;  $E$  – ебуліоскопічна стала води, 0,52.

Підставляючи одержане значення моляльної концентрації у рівняння (2.3.) розраховуємо температуру замерзання розчину:

$$T^{зам} = T_0^{зам} - K_k \cdot b = 273,15 - 1,86 \cdot 0,153 = 272,86 \text{ К,}$$

де  $K_k$  – кріоскопічна стала води, 1,86;  $T_0^{зам}$  – температура замерзання води, 273,15 К.

**Приклад 2.2.** За стандартних умов визначити тиск насиченої водяної пари над розчином сульфатної кислоти, а також осмотичний тиск і температуру його замерзання, якщо масова частка  $H_2SO_4$  у розчині складає 20 %, а густина розчину становить  $1,14 \text{ г/см}^3$ . Тиск насиченої водяної пари над чистою водою за температури 298 К дорівнює 3,17 кПа. Ступінь дисоціації кислоти прийняти рівним 1, а можливу взаємодію між іонами в розчині не враховувати.

Розв'язок.

Для розв'язання задачі зручно взяти 100 г розчину, тоді маса  $H_2SO_4$  у ньому становить 20 г, а маса води – 80 г. Знайдемо кількість молів компонентів розчину:

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{80}{18} = 4,44 \text{ моль}; \quad n_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} = \frac{20}{98} = 0,204 \text{ моль},$$

Мольна частка  $H_2SO_4$  у розчині буде дорівнювати:

$$X_{H_2SO_4} = \frac{i \cdot n_{H_2SO_4}}{i \cdot n_{H_2SO_4} + n_{H_2O}} = \frac{3 \cdot 0,204}{3 \cdot 0,204 + 4,44} = 0,12,$$

Ізотонічний коефіцієнт –  $i$  розраховують, виходячи з рівняння (2.7.):

$$i = 1 + \alpha(v - 1) = 3,$$

де  $\alpha$  – ступінь дисоціації  $H_2SO_4$   $\alpha = 1$ ;  $v = 3$  – кількість іонів, на які розпадається молекула сульфатної кислоти під час дисоціації.

Виходячи з рівняння (2.6) розрахуємо тиск насиченої водяної пари над розчином:

$$P = P_0 - P_0 X = 3,17 - 3,17 \cdot 0,12 = 2,79 \text{ кПа}.$$

Моляльну концентрацію розчину  $H_2SO_4$  розраховуємо за формулою:

$$b = \frac{1000 \cdot n_{H_2SO_4}}{m_{H_2O}} = \frac{1000 \cdot 0,204}{80} = 2,55 \text{ моль/кг}.$$

Підставляючи одержане значення моляльної концентрації у рівняння (2.5.) розрахуємо температуру замерзання розчину:

$$T^{зам} = T_0^{зам} - i \cdot K_k \cdot b = 273,15 - 3 \cdot 1,86 \cdot 2,55 = 258,9 \text{ К},$$

де  $K_k$  – кріоскопічна стала води, 1,86;  $T_0^{зам}$  – температура замерзання води, 273,15 К.

Щоб розрахувати молярну концентрацію розчину, треба знайти його об'єм. Для цього використаємо значення густини розчину:

$$V_p = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1,14} = 87,7 \text{ см}^3,$$

тобто об'єм 100 г розчину складає  $87,7 \text{ см}^3$  або 0,0877 л.

Звідкіля молярна концентрація розчину буде дорівнювати:

$$C = \frac{n_{H_2SO_4}}{V_p} = \frac{0,204}{0,0877} = 2,3 \text{ моль/л}.$$

Осмотичний тиск розчину розраховуємо за формулою:

$$\pi = iCRT = 3 \cdot 2,3 \cdot 8,31 \cdot 298 = 17087 \text{ Па}.$$



## Задачі для самостійного розв'язання

Під час розв'язання наведених нижче задач розчини вважають ідеальними тобто можливі відхилення від законів Рауля та Вант-Гоффа для даних розчинів не враховують.

2.1. За температури 373,16 К визначте тиск насиченої водяної пари над розчином, що містить 180 г фруктози в 1800 г води. Тиск насиченої пари води над чистою водою за цієї температури становить 101,03 кПа. Відповідь: 100,02 кПа.

2.2. За температури 298 К визначте осмотичний тиск маринаду, що застосовують для консервування томатів, якщо він має такий склад, г: вода – 1800; кухарська сіль – 60; цукор – 80; оцтова кислота – 5,4. Густина маринаду прийняти рівною 1 г/мл. Ступені дисоціації NaCl та  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прийняти рівним 1 і 0,2 відповідно. Відповідь: 2926 Па.

2.3. Визначити температури замерзання і кипіння розчину, що містить 9,1 г лимонної кислоти ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) в 100 г води. Температури кипіння і замерзання води дорівнюють 373,15 і 273,15 К відповідно. Ебуліоскопічна і криоскопічна сталі води дорівнюють відповідно 0,52 і 1,86. Відповідь: 373,41 К; 272,89 К.

2.4. Тиск насиченої водяної пари за температури 40 °С дорівнює 7376 Па. Визначте тиск насиченої водяної пари над водним розчином, що містить 18,4 г гліцерину в 400 мл води. Відповідь: 7346,6 Па.

2.5. Розрахувати температуру кристалізації розчину, одержаного під час змішування 6 л гліцерину і 20 л води. Густина гліцерину дорівнює  $1,26 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, а криоскопічна стала води – 1,86. Відповідь: –7,64 °С.

2.6. В 1 л сиропу міститься 64,8 г цукру. Визначити осмотичний тиск сиропу, його температури кипіння і кристалізації, а також тиск насиченої водяної пари над цим сиропом. Густина сиропу за температури 293 К дорівнює 1,024 г/см<sup>3</sup>. Тиск насиченої водяної пари за цієї температури прийняти рівним 2310 Па. Ебуліоскопічна і криоскопічна сталі води дорівнюють 0,52 і 1,86 відповідно, а температури кипіння і замерзання води – 373,15 і 273,15 К. Відповідь: 487 Па; 2301 Па; 373,26 К; 272,76 К.

2.7. Визначте температури кипіння і замерзання 8,26 %-го водного розчину глюкози. Ебуліоскопічна стала води дорівнює 0,52, криоскопічна – 1,86. Температури кипіння і замерзання води прийняти рівними 373,15 і 273,15 К відповідно. Відповідь: 373,26 К.

2.8. За температури 20 °С визначити величину осмотичного тиску 2M водного розчину кухарської солі, вважаючи, що вона являє собою ~100 % натрій хлорид. Ступінь дисоціації NaCl у розчині дорівнює 0,89. Визначити температуру замерзання розчину, якщо його густина розчину сягає 1,06 г/мл. Криоскопічна стала води дорівнює 1,86. Відповідь: 9203,66 Па; –3,8 °С.

2.9. Розчин глюкози об'ємом 100 мл міститься 9 г  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . За температури 293 К розрахуйте тиск водяної пари над цим розчином, а також його осмотичний тиск, температури кипіння і замерзання. Тиск насиченої водяної пари за температури 293 К дорівнює 2,34 кПа. Ебуліоскопічна і криоскопічна сталі води

дорівнюють відповідно 0,52 і 1,86. Температури кипіння і замерзання води прийняти рівними 373,15 і 273,15 К відповідно. Значення густини розчину глюкози взяти в табл. 2.5. Відповідь: 2,32 кПа; 1217 Па; 373,43 К; 272,16 К.

2.10. Для збільшення строку зберігання яблук їх змочують 5,55 %-ним розчином кальцій хлориду, густиною 1,04 г/мл. Ступінь дисоціації  $\text{CaCl}_2$  у розчині прийняти рівним 1. Визначити: а) осмотичний тиск розчину за температури 300 К; б) температури кипіння і замерзання розчину (ебуліоскопічна і кріоскопічна сталі води дорівнюють 0,52 і 1,86 відповідно). Температури кипіння і замерзання води становлять відповідно 373,15 і 273,15. Відповідь: 3889 Па; 373,43 К; 272,17 К.

2.11. Бутиловий естер валеріанової кислоти –  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  застосовують для надання напоям яблучного запаху та смаку. Визначити осмотичний тиск 7,9 %-го розчину цього естеру в етанолі за температури 298 К і температуру кипіння цього розчину. Густина розчину становить 0,8 г/мл. Температура кипіння етанолу дорівнює 78,39 °С, а ебуліоскопічна стала – 1,11.

Відповідь: 990,55 Па; 352 К.

2.12. Чи є однаковими температури замерзання двох розчинів, що містять у 500 г води:

- а) 0,05 моль глюкози,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  та 0,05 моль сечовини  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ;
- б) 6 г глюкози та 6 г сечовини;
- в) 0,1 моль сечовини та 0,1 моль натрій хлориду?

Висновок підтвердити математичними розрахунками.

2.13. 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 проби, об'єми яких вказані нижче в таблиці. Після аналогічної обробки з них одержали по 100 мл забарвлених розчинів і визначили їх оптичну густина. Визначте масову частку цукру в 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

2.14. Для визначення нітрат-іонів фотоколориметричним методом застосовують стандартний розчин  $\text{KNO}_3$ , що містить 0,01 мг/мл іонів  $\text{NO}_3^-$ . З цього розчину були відібрані проби, об'єми яких вказані нижче в таблиці. До проб додали розчини хромотропової кислоти і сульфатною кислотою і довели їх об'єм до 10 мл. 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

2.15 Фотометричне визначення вмісту білків у борошні за методом Лоурі ґрунтується на реакції відновлення вольфрамату і молібдату натрію фенольними радикалами амінокислот, внаслідок чого утворюються сполуки, що надають розчинам білків синього забарвлення. 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 в розчині об'ємом 100 мл, якщо його оптична густина становила 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

2.16 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 калібрувальний графік і визначте концентрацію іонів феруму в 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

2.17 Фотоколориметричний метод визначення вмісту Фосфору в 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 і виміряли оптичну густина. Визначити вміст Фосфору в 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

2.18 Дослідження активності деяких ферментних препаратів ґрунтується на визначенні кількості тирозину, що утворюється під час гідролізу білків під дією цих ферментів. Вміст тирозину в розчинах визначається фотоколориметричним методом за допомогою реактиву Фоліна. Залежність оптичної густини водних розчинів тирозину від їх концентрації наведено нижче в 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. Електрохімічні процеси в розчинах електролітів

### Теоретична частина

#### 3.1 Теорія електролітичної дисоціації

Сучасна теорія електролітичної дисоціації (ТЕД) ґрунтується на таких основних положеннях:

– існують речовини, їх називаються електролітами, які під час розчинення в полярному розчиннику розпадаються на іони (позитивні – катіони і негативні – аніони);

– процес розпаду молекул на іони називається дисоціацією;

– дисоціація – процес ступінчастий і оборотний;

– усі іони в розчині знаходяться в сольватованому стані: вони оточені оболонками, що складаються з полярних молекул розчинника (якщо розчинник – вода, то кажуть, що іон знаходиться у гідратованому стані).

– іони в розчині перебувають в хаотичному русі, але в електричному полі набувають напрямленого руху, катіони рухаються до негативного електроду (катода), аніони – до позитивного електроду (анода).

Під час розчинення речовин у воді відбувається взаємодія їх часточок з полярними молекулами води. Внаслідок такої взаємодії іонні кристали або полярні молекули розпадаються на іони. Продуктами взаємодії є гідратовані іони – іони, навколо яких орієнтується певна кількість полярних молекул води. Так, біля іонів Купруму звичайно розташовується 5 молекул води –  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ , а навколо іонів Гідрогену міститься 4 молекули води  $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ . Схема дисоціації електролітів у воді наведена на рис. 3.1.

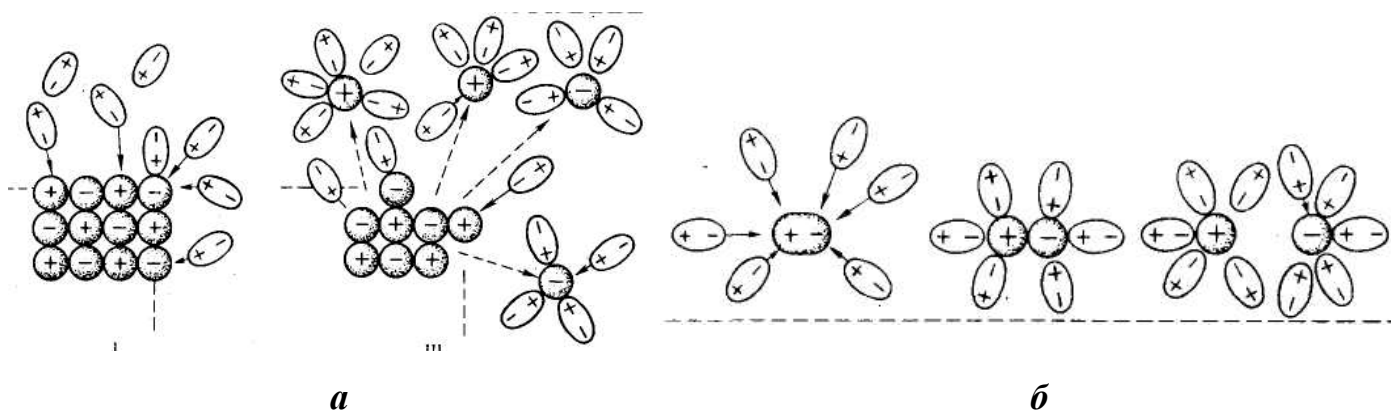


Рисунок 3. 1 – Схема дисоціації та гідратації електролітів: *a* – іонних кристалів; *б* – полярних молекул

#### Ступінь і константа дисоціації.

Кількісною характеристикою процесу дисоціації є **ступінь дисоціації**,  $\alpha$  – відношення кількості молекул, що розпалися на іони, до загально числа молекул розчиненої речовини. Під час розбавлення електроліту і підвищення температури ступінь дисоціації збільшується. За величиною ступеню дисоціації всі електроліти поділяються на сильні і слабкі. До сильних електролітів відносять речовини, які в розчинах повністю дисоціюють на іони, тобто ступінь їх дисоціації наближається до 1. Це насамперед луги, добре розчинні у воді солі; деякі кислоти.

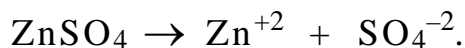
**Основи** з точки зору ТЕД – це електроліти, які під час розчинення дисоціюють з утворенням аніонів лише одного типу, а саме гідроксид-іонів  $\text{OH}^-$ . Розчинні у воді основи називають лугами. До лугів відносять водні розчини гідроксидів лужних і лужноземельних металів:  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  тощо. У розбавлених водних розчинах луги знаходяться виключно у вигляді іонів:



**Кислоти** з точки зору ТЕД – це електроліти, які під час дисоціації утворюють катіони лише одного типу, а саме – іони  $\text{H}^+$ . До сильних електролітів відносяться такі кислоти, як  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тощо. В розбавлених водних розчинах вони знаходяться виключно у вигляді іонів:

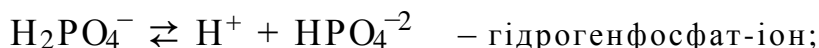
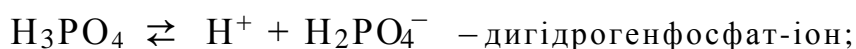


**Солі** з точки зору ТЕД – це речовини, які під час дисоціації утворюють катіони металів та аніони кислотних залишків:



Розрізняють солі середні, кислі, основні. Середні солі – це продукти повного заміщення атомів Гідрогену на атоми металу в молекулах кислот. Наприклад, кальцій сульфат,  $\text{CaSO}_4$  є продуктом заміщення атомів Гідрогену в молекулі сульфатної кислоти атомами Кальцію. Кислі солі – продукти неповного заміщення атомів Гідрогену в молекулах кислот на атоми металу. Так, натрій гідрогенфосфат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  є продуктом заміщення двох атомів Гідрогену на два атоми Натрію в молекулі фосфатної кислоти. Основні солі – продукти неповного заміщення гідроксильних груп на кислотні залишки в складі основ, наприклад,  $\text{Cr(OH)}_2\text{Cl}$  – хром(III) дигідроксидхлорид. Усі розчинні у воді солі є сильними електролітами.

Електроліти, що дисоціюють незначною мірою називають слабкими. До них належать більшість органічних і неорганічних кислот. Їх дисоціація є процесом ступінчастим. Так, у розчинах багатоосновних кислот знаходяться різні кислотні залишки, а також молекули кислоти, що не піддалися дисоціації:



У концентрованих розчинах слабких електролітів ступінь дисоціації, як правило, не перевищує 0,03, але під час розбавлення її значення поступово зростає і в дуже розбавлених розчинах може наближатися до 1. У табл. 3.1 показано зміну ступеню дисоціації оцтової кислоти під час розбавлення її водного розчину.

*Таблиця 3.1 – Залежність ступеню дисоціації оцтової кислоти від концентрації розчину*

Концентрація розчину $\text{CH}_3\text{COOH}$ , моль/л	1	0,1	0,01	0,001	0,0001
Ступінь дисоціації	0,0042	0,013	0,041	0,123	0,335

Дисоціація слабких електролітів є оборотною реакцією. Так, у водному розчині амоній гідроксиду  $\text{NH}_4\text{OH}$  одночасно знаходяться катіони  $\text{NH}_4^+$ , аніони  $\text{OH}^-$  і молекули  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



Константа рівноваги реакції дисоціації називається константою дисоціації. Константу дисоціації  $\text{NH}_4\text{OH}$  можна записати таким чином:

$$K_{\partial} = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}, \quad (3.1)$$

де  $C_{\text{NH}_4^+}$  і  $C_{\text{OH}^-}$  – рівноважні концентрації іонів, що знаходяться в розчині;  $C_{\text{NH}_4\text{OH}}$  – рівноважна концентрація молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$ , які не піддалися дисоціації.

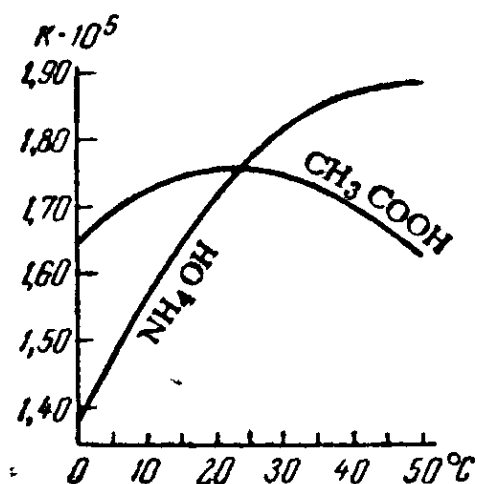
Рівняння, що зв'язує величини ступеня і константи дисоціації є математичним записом закону розведення Освальда:

$$K_{\partial} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C, \quad (3.2)$$

де  $C$  – молярна концентрація електроліту.

Для дуже слабких електролітів величиною  $\alpha$  порівняно з одиницею можна знехтувати і тоді рівняння прийме вигляд:

$$K_{\partial} = \alpha^2 \cdot C \quad (3.3)$$



Значення констант дисоціації слабких величин за стандартних умов наведені в довідниках фізико-хімічних величин. Їх величина не залежить від концентрації розчину і змінюється лише при зміні температури, як це показано на рис. 3.2.

Рисунок 3. 2 – Залежність констант дисоціації оцтової кислоти та амоній гідроксиду від температури

#### Дисоціація води.

Вода дуже слабкий амфотерний електроліт, який дисоціює за рівнянням:



Ступінь дисоціації води дорівнює  $1,8 \cdot 10^{-9}$ . Молярну концентрацію води визначають, поділив масу 1 л води на її молярну масу, тобто  $1000/18 = 55,56$  моль/л. Концентрація іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  у воді однакова:

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \alpha \cdot C_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,56 = 10^{-7} \text{ моль.} \quad (3.4)$$

Добуток концентрацій іонів  $H^+$  і  $OH^-$  називають **іонним добутком води**. За сталої температури це величина стала, як для чистої води, так і для водних розчинів будь-яких електролітів. Так, за стандартних умов вона дорівнює:

$$K_w = C_{OH^-} \cdot C_{H^+} = 10^{-14}. \quad (3.5)$$

Розчини, в яких концентрація іонів  $H^+$  і  $OH^-$  дорівнює  $10^{-7}$  моль/л, називають **нейтральними**. Розчини, в яких концентрація іонів  $H^+$  більша, ніж концентрація іонів  $OH^-$  називають **кислими**, і навпаки **лужними** називають розчини, де більша концентрація іонів  $OH^-$ . Вміст у розчинах іонів  $H^+$  показує водневий показник  $pH$  – від'ємний десятковий логарифм концентрації іонів  $H^+$ :

$$pH = -\lg C_{H^+}. \quad (3.6)$$

За допомогою  $pH$  оцінюють реакцію розчинів: якщо  $pH > 7$ , то середовище лужне; якщо  $pH < 7$ , то середовище кисле; у нейтральному середовищі  $pH = 7$ . У розчинах  $pH$  часто визначають індикаторним методом, застосовуючи при цьому кислотно-основні індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від  $pH$ . У табл. 3.2 надані інтервали переходу і зміна кольору найбільш поширених кислотно-основних індикаторів.

Таблиця 3.2 – Інтервали переходу кислотно-основних індикаторів

№	Індикатори	Інтервал переходу $pH$	Забарвлення індикаторів	
			до інтервалу	після інтервалу
1.	Метилловий оранжевий	3,1...4,4	червоне	жовте
2.	Лакмус	5,0...8,0	червоне	синє
3.	Фенолфталеїн	8,0...10,0	безбарвне	червоне

### 3.2 Реакції в розчинах електролітів

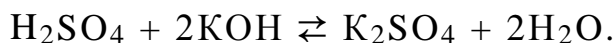
Реакції, що відбуваються в розчинах електролітів між іонами називають **іонними**. При зіткненні іонів між ними може відбутися хімічна взаємодія, результатом якої може бути утворення молекул слабких електролітів, малорозчинних сполук чи газів унаслідок обміну іонами між електролітами.

Під час написання рівнянь іонних реакцій слід дотримуватися таких правил:

- скласти рівняння реакції обміну в молекулярній формі;
- представити рівняння реакції в іонній формі, зображуючи газоподібні і малорозчинні речовини, а також слабкі електроліти в молекулярному вигляді, а сильні електроліти, які повністю дисоціюють, – у вигляді іонів;
- представити рівняння реакції в скороченій іонній формі, тобто виключити ті іони, що не беруть участі в іонній реакції (сума електричних зарядів у лівій частині рівняння при цьому повинна дорівнювати сумі зарядів у правій частині).

### Реакція нейтралізації.

Розглянемо порядок складання іонних рівнянь на прикладі **реакції нейтралізації** – процесу взаємодії між кислотами і лугами. Так, рівняння реакції між розчинами сульфатної кислоти і калій гідроксиду в молекулярній формі має такий вигляд:



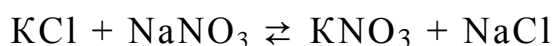
Під час змішування розчинів кислоти і луку утворюються молекули  $\text{H}_2\text{O}$ , які практично не дисоціюють, а іони  $\text{K}^+$  і  $\text{SO}_4^{-2}$  при цьому не зазнають змін, оскільки  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , що утворився, також є сильним електролітом. В іонній формі рівняння реакції має такий вигляд:



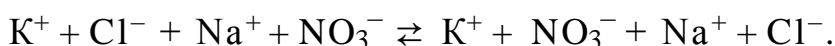
Після виключення з рівняння реакції однойменних іонів (вони підкреслені) і скорочення його на «2» рівняння придбає такий вигляд:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ .

Тобто будь-яка реакція нейтралізації є взаємодією між іонами  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ .

Реакції обміну в розчинах електролітів завжди перебігають в бік зв'язування іонів. Вони відбуваються лише в тому випадку, якщо утворюються: сполуки, що дисоціюють малою мірою (слабкі електроліти); практично нерозчинні речовини, які видаляються з розчину у вигляді осадів; газоподібні речовини, які видаляються з розчину у вигляді газу. Якщо не відбувається хоча б одна з вказаних вище умов, то рівняння між такими електролітами з точки зору ТЕД не відбувається. Так, молекулярне рівняння між розчинами калій хлориду і натрій нітрату має вигляд:



Запишемо це рівняння в повній іонній формі:



Написати рівняння цієї реакції в скороченому іонному вигляді неможливо: оскільки і реагенти і продукти реакції є сильними електролітами, то зв'язування іонів не відбувається. У водних розчинах в таких випадках утворюється проста суміш іонів реагентів.

### 3.3 Гідроліз солей

**Гідроліз** – це процес взаємодії речовин з водою. Під час розчинення солей у воді доволі часто доводиться стикатися з явищем їх гідролізу, тобто з обміном іонами між сіллю і водою, внаслідок чого порушується рівновага електролітичної дисоціації води і змінюється *pH* водного розчину.

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем гідролізу. **Ступінь гідролізу** – це відношення кількості молів солі, що піддалися гідролізу, до загального числа молів солі. Гідроліз є оборотним процесом, зміщення рівноваги в якому підкоряється принципу Ле-Шательє. Гідроліз посилюється під час розбавлення розчину і підвищенні його температури.

Перебіг процесів гідролізу солей залежить також від їх природи. Залежно від сили кислоти і основи, що утворили сіль, можна спостерігати різні види гідролізу.



Так, звичайну кухарську сіль – натрій хлорид можна представити як продукт взаємодії сильної хлоридної кислоти і лугу – NaOH.

Під час розчинення натрій хлориду спостерігається дисоціація солі на іони:

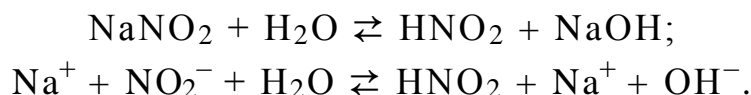


Іони Натрію і Хлору не утворюють при цьому слабких електролітів і, таким чином, натрій хлорид гідролізу не підлягає. Солі, утворені сильною кислотою і лугом гідролізу не піддаються. Під час розчинення таких солей *pH* розчину не змінюється, реакція середовища залишається нейтральною.

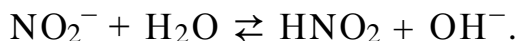
Гідроліз солей відбувається лише тоді, коли до складу солі входить катіон слабкої основи або аніон слабкої кислоти (чи одночасно обидва). Розглянемо випадки, коли у водних розчинах відбувається гідроліз солей.

Гідроліз солі, утвореної лугом і слабкою кислотою.

Прикладом такої солі є натрій нітрит  $\text{NaNO}_2$ , який застосовується як консервант і стабілізатор кольору м'ясних виробів (харчова добавка E251). Сіль утворюється під час взаємодії лугу NaOH і слабкої нітритної кислоти  $\text{HNO}_2$ . Рівняння реакції гідролізу солі в молекулярній та іонній формах має такий вигляд:



Під час гідролізу цієї солі слабкий електроліт ( $\text{HNO}_2$ ) утворюється внаслідок взаємодії аніонів слабкої кислоти  $-\text{NO}_2^-$  з водою:



З рівняння видно, що в розчині нагромаджуються гідроксид-іони, які зумовлюють лужну реакцію. Гідроліз є оборотним процесом, константа рівноваги якого називається **константою гідролізу**.

Константа гідролізу натрій нітриту буде мати вигляд:

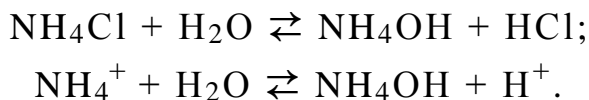
$$K_{\Gamma} = \frac{C_{\text{HNO}_2} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NO}_2^-}}. \quad (3.7)$$

Чим слабша кислота, тобто чим менше значення її константи дисоціації, тим більш повною мірою перебігають процеси гідролізу її солей. Механізм гідролізу солі, утвореною лугом і багатоосновною кислотою наведено в прикладі 4.6.

Гідроліз солі, утвореної основою і сильною кислотою.

Прикладом такої солі є амоній хлорид, який застосовується для поліпшення якості борошна і хліба (харчова добавка E510).

Амоній хлорид  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – це сіль, що утворена основою – амоній гідроксидом  $\text{NH}_4\text{OH}$  і сильною хлоридною кислотою  $\text{HCl}$ . Запишемо рівняння гідролізу цієї солі в молекулярній та іонній формах:



З рівняння видно, що у розчині нагромаджуються іони  $H^+$ , які зумовлюють кислу реакцію середовища (методика розрахунку  $pH$  розчинів таких солей наведена у прикладі 3.6).

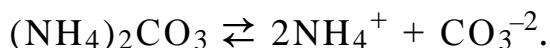
Константа гідролізу амоній гідроксиду буде мати такий вигляд:

$$K_{\Gamma} = \frac{C_{NH_4OH} \cdot C_{H^+}}{C_{NH_4^+}} . \quad (3.8)$$

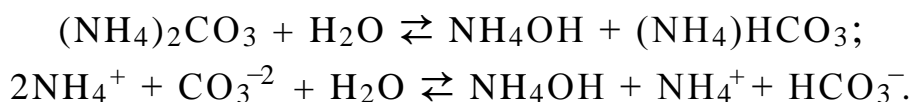
Чим слабша основа, тобто чим менша її константа дисоціації, тим більш повною мірою перебігають процеси гідролізу її солей. Механізм гідролізу солі, утвореною сильною кислотою і багатокислотою основою наведено у прикладі 4.5.

Гідроліз солі, утвореної основою і слабкою кислотою.

Прикладом такої солі є амоній карбонат, який утворюється під час взаємодії карбонатної кислоти  $H_2CO_3$  і основи – амоній гідроксидом  $NH_4OH$ . Під час розчинення амоній карбонат повністю дисоціює:



Рівняння реакції гідролізу  $(NH_4)_2CO_3$  в молекулярній та іонній формах буде мати такий вигляд:



Гідроліз супроводжується утворенням слабких електролітів –  $NH_4OH$  і залишку карбонатної кислоти –  $HCO_3^-$ , які практично не піддаються дисоціації.

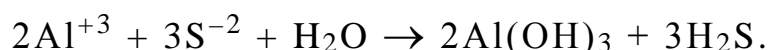
Унаслідок перебігу гідролізу  $(NH_4)_2CO_3$  розчин буде мати слаболужну реакцію, оскільки константа дисоціації  $NH_4OH$  має більше значення, ніж константа дисоціації  $H_2CO_3$ . Залежність константи гідролізу солей, утворених слабкою кислотою і основою, від їх констант дисоціації має такий вигляд:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\partial O} \cdot K_{\partial K}}, \quad (3.9)$$

де  $K_{\partial O}$  і  $K_{\partial K}$  – константи дисоціації основи і кислоти, відповідно.

З усіх солей такі солі гідролізуються найбільш повною мірою. Для більшості солей процес гідролізу оборотний і, як правило, перебігає тільки за першим ступенем, після чого в розчині встановлюється рівновага. Якщо ж продукти гідролізу виводити із сфери реакції, гідроліз відбувається необоротно. Так, під час гідролізу алюміній сульфід – солі, яку можна представити, як продукт реакції нейтралізації амфотерного малорозчинного у воді алюміній гідроксиду  $Al(OH)_3$  слабкою і вкрай нестійкою сульфідною кислотою –  $H_2S$ .

Така сіль у водних розчинах підлягає практично необоротному гідролізу:



## Контрольні питання для самоперевірки

1. Сформулюйте основні положення сучасної теорії електролітичної дисоціації.
2. Що являє собою процес дисоціації? Що таке ступінь дисоціації?
3. Які електроліти називаються сильними, а які – слабкими? Як вони відрізняються за значеннями ступеня дисоціації?
4. Що таке гідратація іонів? Наведіть приклади гідратованих іонів.
5. Що являють собою основи, кислоти з точки зору теорії електролітичної дисоціації? Наведіть приклади сильних кислот і основ і напишіть рівняння їх дисоціації.
6. Що являють собою солі з точки зору теорії електролітичної дисоціації? Наведіть класифікацію солей і напишіть рівняння дисоціації відповідних солей.
7. Що являє собою константа дисоціації? Наведіть приклади запису константи дисоціації слабкої кислоти і основи.
8. Наведіть рівняння, що математично описує закон розведення Освальда для слабких електролітів. Який вид має це рівняння для дуже слабких електролітів?
9. Що являє собою вода з точки зору теорії електролітичної дисоціації? Напишіть вираз для константи дисоціації води.
10. Що таке іонний добуток води? Яке значення він має за стандартних умов?
11. Що таке водневий показник? В якому інтервалі він змінюється у водних розчинах електролітів? Чи може  $pH$  дорівнювати нулю?
12. Які значення має  $pH$  у кислому, лужному і нейтральному середовищах?
13. Назвіть відомі Вам кислотно-основні індикатори. На якому явищі ґрунтується їх застосування?
14. Як змінюється забарвлення фенолфталеїну, лакмусу і метилового оранжевого індикаторів в інтервалах переходу?
15. Які реакції називаються іонними? Які умови необхідні для їх перебігу?
16. Що являє собою реакція нейтралізація? Наведіть приклад такої реакції і запишіть рівняння реакції в молекулярному та іонному виглядах.
17. В яких випадках іонні реакції в розчинах електролітів не відбуваються? Наведіть відповідний приклад.
18. Що таке гідроліз солей? У яких випадках відбувається гідроліз?
19. Що таке ступінь гідролізу солей? Як ступінь гідролізу залежить від температури і концентрації розчину?
20. Як природа солей впливає на ступінь їх гідролізу?
21. Що таке константа гідролізу? Як величина гідролізу солі зв'язана з константами дисоціації кислоти або основи, що утворили цю сіль?
22. Наведіть приклад реакції гідролізу солі, утвореної слабкою кислотою і лугом і запишіть рівняння реакції в молекулярному та іонному виглядах.
23. Наведіть приклад реакції гідролізу солі, утвореної сильною кислотою і основою і запишіть рівняння реакції в молекулярному та іонному виглядах.
24. Наведіть приклад реакції гідролізу солі, утвореної слабкою кислотою і основою і запишіть рівняння реакції в молекулярному та іонному виглядах.

## Лабораторна робота № 3

### Визначення $pH$ розчинів електролітів

#### за допомогою кислотно-основних індикаторів

Обладнання та хімічний посуд: крапельниці; скляні палички; пробірки ємністю 10 мл.

Реактиви та матеріали: 0,1 %-ний розчин фенолфталеїну в етанолі; 0,04 %-ний водний розчин метилового оранжевого; універсальний індикаторний папір; розчини сульфатної, хлоридної і оцтової кислот; розчини натрій і амоній гідроксиду; розчини барій хлориду, натрій карбонату, амоній хлориду, цинк хлориду, амоній карбонату, натрій ацетату, амоній ацетату; дистильована вода.

Мета роботи. Визначити  $pH$  розчинів кислот, солей і основ за допомогою кислотно-основних індикаторів і розрахувати концентрації електролітів.

#### Методика виконання роботи

##### Дослід 1. Визначення реакції середовища водних розчинів електролітів за допомогою кислотно-основних індикаторів

У хімічні пробірки ємністю 10 мл наливають по 1...2 мл розчинів: сильної кислоти (хлоридної або сульфатної кислоти); лугу (натрій гідроксиду); етанової (оцтової) кислоти; амоній гідроксиду; дистильованої води. В кожен додають 2-3 краплі розчину фенолфталеїну і фіксують забарвлення розчину.

У хімічні пробірки ємністю 10 мл наливають по 1...2 мл розчинів: сильної кислоти (хлоридної або сульфатної кислоти), лугу (натрій гідроксиду); етанової (оцтової) кислоти; амоній гідроксиду, дистильованої води. В кожен додають 2-3 краплі розчину метилового оранжевого і фіксують забарвлення розчину.

Користуючись табл. 3.2 визначають інтервал значень  $pH$  кожного розчину. Одержані результати спостережень заносять до табл. 3.3.

*Таблиця 3.3 – Результати визначення реакції розчинів за допомогою кислотно-основних індикаторів*

№ п/п	Досліджуваний розчин	Індикатор – фенолфталеїн		Індикатор – метиловий оранжевий	
		Забарвлення розчину	Інтервал $pH$	Забарвлення розчину	Інтервал $pH$
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					

Напишіть рівняння дисоціації досліджуваних електролітів і зробіть висновки.

## Дослід 2. Визначення $pH$ водних розчинів електролітів за допомогою універсального індикатору

Універсальний індикаторний папір застосовується для приблизного визначення  $pH$  розчинів. За допомогою кольорової шкали, що додається до паперу, встановлюють за яких значень  $pH$  індикаторний папір забарвлюється в той чи інший колір. Для досліджень вибираються розчини: сильної кислоти; слабкої кислоти; лугу; основи; розчини солей, що утворені сильними або слабкими кислотами, а також лугами або основами.

Техніка визначення. Скляною паличкою нанести 2-3 краплі досліджуваних розчинів на універсальний індикаторний папір. Порівняти колір ще сирію плями з кольоровою шкалою. Зробіть висновок про значення  $pH$  розчину. Розрахувати приблизні значення концентрації іонів Гідрогену і загальної концентрації електроліту в розчині. Одержані результати розрахунків занести до табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Результати визначення  $pH$  водних розчинів кислот і основ

№ п/п	Розчини досліджуваних сильних електролітів	$pH$	Концентрація іонів $H^+$	Константа дисоціації	Концентрація розчину, моль/л
1.	Сульфатна кислота			–	
2.	Хлоридна кислота			–	
3.	Натрій гідроксид			–	
4.	Амоній гідроксид			$1,76 \cdot 10^{-5}$	
5.	Оцтова кислота			$1,75 \cdot 10^{-5}$	

Концентрацію розчинів сильних кислот (моль/л) розраховують за формулою:

$$C_K = \frac{C_{H^+}}{\alpha \cdot \nu} \quad (3.10)$$

де  $C_{H^+}$  – концентрація іонів Гідрогену, моль/л;  $\alpha$  – ступінь дисоціації, прийняти рівним 1;  $\nu$  – кількість іонів Гідрогену, які утворюються під час дисоціації однієї молекули кислоти.

Концентрацію розчинів лугів (моль/л) розраховують за формулою:

$$C_L = \frac{K_W}{C_{H^+} \cdot \alpha \cdot \nu} \quad (3.11)$$

де  $K_W$  – іонний добуток води,  $10^{-14}$ ;  $C_{H^+}$  – концентрація іонів Гідрогену, моль/л;  $\alpha$  – ступінь дисоціації, прийняти рівним 1;  $\nu$  – число іонів гідроксиду, які утворюються під час дисоціації лугу.

Приблизну концентрацію розчинів слабких кислот з константами дисоціації  $K_d < 10^{-4}$  розраховують за формулою:

$$C_{CK} = \frac{C_{H^+}^2}{K_{\partial}} \quad (3.12)$$

де  $C_{CK}$  – концентрація розчину слабкої кислоти, моль/л;  $C_{H^+}$  – концентрація іонів Гідрогену, моль/л;  $K_{\partial}$  – константа дисоціації кислоти.

Приблизну концентрацію водних розчинів основ з константами дисоціації  $K_{\partial} < 10^{-4}$  розраховують за формулою:

$$C_O = \frac{C_{OH^-}^2}{K_{\partial}} \quad (3.13)$$

де  $C_O$  – концентрація розчину основи, моль/л;  $C_{OH^-}$  – концентрація іонів гідроксиду, моль/л;  $K_{\partial}$  – константа дисоціації кислоти.

Концентрацію іонів гідроксиду розраховують, виходячи з формули (3.5):

$$C_{OH^-} = \frac{K_w}{C_{H^+}} \quad (3.14)$$

де  $K_w$  – іонний добуток води,  $10^{-14}$ .

### Дослід 3. Визначення $pH$ водних розчинів солей за допомогою універсального індикатору

Техніка визначення. У хімічні пробірки ємністю 10 мл наливають по 1...2 мл розчинів вказаних нижче солей: барій хлориду, натрій карбонату, амоній хлориду, цинк хлориду, амоній карбонату, натрій ацетату, амоній ацетату. Універсальним індикатором визначають  $pH$  в кожному розчині. Визначають реакцію середовища і розраховують значення концентрації іонів Гідрогену. Одержані результати заносять до табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Результати визначення  $pH$  водних розчинів солей

№ п/п	Розчин солі	$pH$	Реакція середовища	Активність іонів $H^+$	Чи відбувається гідроліз (так або ні)
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					

В молекулярній та іонній формах написати рівняння реакцій взаємодії з водою тих солей, які піддалися гідролізу. Вказати реакцію середовища (кисла, слабо кисла, нейтральна, слабо лужна, або лужна).

## Завдання для самостійної роботи

### Приклади розв'язання типових завдань

**Приклад 3.1.** Розрахувати  $pH$  0,005 M водного розчину  $H_2SO_4$ .

Розв'язок.

При розрахунках концентрацій іонів у розбавлених розчинах сильних електролітів виходять з припущення, що електроліти в таких розчинах дисоціюють повністю. Сульфатна кислота – сильна кислота, дисоціація якої в водному розчині перебігає за рівнянням:



Як видно з рівняння дисоціації, концентрація іонів Гідрогену вдвічі більша за вихідну концентрацію розчину сульфатної кислоти, тобто:

$$C_{H^+} = 2C_{H_2SO_4} = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Звідкіля знаходимо } pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 0,01 = 2.$$

**Приклад 3.2.** Розрахувати  $pH$  0,05 M водного розчину калій гідроксиду.

Розв'язок. При розрахунках концентрацій іонів у розбавлених розчинах сильних електролітів виходять з припущення, що електроліти в таких розчинах дисоціюють повністю. Калій гідроксид,  $KOH$  – луг, тобто сильний електроліт, дисоціація якого перебігає за рівнянням:



З рівняння видно, що концентрація іонів  $OH^-$  дорівнює вихідній концентрації розчину калій гідроксиду:

$$C_{OH^-} = C_{KOH} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Користуючись рівнянням (3.5) визначимо концентрацію іонів Гідрогену:

$$C_{H^+} = \frac{K_w}{C_{OH^-}} = \frac{10^{-14}}{0,05} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Звідкіля знаходимо } pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 2 \cdot 10^{-13} = 12,7.$$

**Приклад 3.3.** Розрахуйте молярну концентрацію водного розчину мурашиної кислоти, значення  $pH$  якого дорівнює 4; ступінь дисоціації  $HCOOH$  у розчині сягає 0,91.

Розв'язок.

Мурашина кислота в розчині дисоціює за таким рівнянням:



Концентрація іонів Гідрогену в розчині розраховується за формулою:

$$C_{H^+} = \alpha \cdot C_K,$$

де  $C_K$  – концентрація розчину кислоти, моль/л;  $C_{H^+}$  – концентрація іонів Гідрогену, моль/л;  $\alpha$  – ступінь дисоціації.

Концентрацію іонів  $H^+$  у водних розчинах розраховують за значенням  $pH$  розчинів:

$$C_{H^+} = 10^{-pH} = 10^{-4}.$$

Звідкіля концентрація концентрацію водного розчину мурашиної кислоти буде дорівнювати:

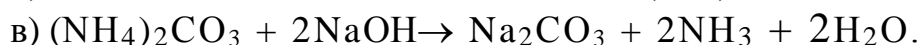
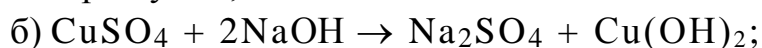
$$C_k = \frac{C_{H^+}}{\alpha} = \frac{10^{-4}}{0,91} = 1,1 \cdot 10^{-4}.$$

**Приклад 3.4.** До розчину, що містить натрій сульфід, купрум(II) сульфат та амоній карбонат додали надлишок натрій гідроксиду. Напишіть рівняння можливих реакцій в молекулярній та іонній формі.

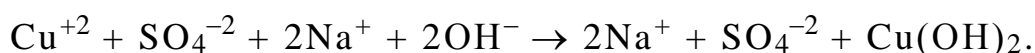
Розв'язок.

Усі реагенти є розчинними у воді солями, які здатні вступати в реакції обміну. Реакція між їх розчинами та натрій гідроксидом відбудеться за умов, що одна з утворених сполук буде дуже слабким електролітом, малорозчинною сполукою з  $DP < 10^{-6}$  або газоподібною речовиною. Складемо рівняння реакцій, які можуть перебігати в розчині, в молекулярній формі:

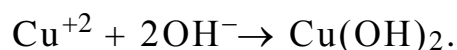
а)  $Na_2S + NaOH \rightarrow$  реакція неможлива, оскільки солі лужних металів з лугами не реагують;



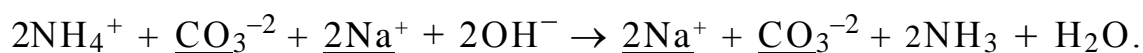
Складаємо рівняння реакції (б) в іонній формі, зображуючи формули розчинних сильних електролітів у вигляді іонів, на які вони дисоціюють практично повністю, а формули малорозчинних речовин залишаємо без змін. У нашому випадку рівняння матиме такий вигляд:



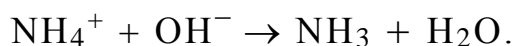
Купрум(II) гідроксид,  $Cu(OH)_2$  нерозчинна у воді сполука, тому її формулу записується в молекулярній формі. Виключаємо з правої і лівої частин рівняння однакові кількості однойменних іонів (вони підкреслені) і записуємо рівняння в скороченій іонній формі:



Складаємо рівняння реакції (в) в іонній формі, зображуючи формули розчинних сильних електролітів у вигляді іонів, на які вони дисоціюють практично повністю, а формули слабким електролітів і газоподібних речовин залишаємо без змін. У нашому випадку рівняння матиме такий вигляд:



Виключаємо з обох частин рівняння однакові кількості однойменних іонів (вони підкреслені) і записуємо рівняння в скороченій іонній формі:





### Задачі для самостійного розв'язання

3.1. Розрахуйте значення  $pH$  розчинів вказаних сильних електролітів, вважаючи, що вони повністю дисоціюють:

а)  $0,01M$  розчин хлоридної кислоти; б)  $0,0005M$  розчин сульфатної кислоти; в)  $0,1M$  розчин натрій гідроксиду; г)  $0,05M$  розчин кальцій гідроксиду.

3.2. Визначте реакцію середовища (кисла, нейтральна, лужна) та розрахуйте концентрацію іонів  $H^+$  та  $OH^-$  у розчинах, значення  $pH$  яких дорівнює: а) 0; б) 1; в) 7; г) 12.

3.3. Розрахуйте молярну концентрацію водних розчинів вказаних нижче сильних електролітів, ступінь дисоціації яких в розчині дорівнює 1:

а) водний розчин натрій гідроксиду,  $NaOH$ ,  $pH$  якого дорівнює 9;

б) водний розчин нітратної кислоти,  $HNO_3$ ,  $pH$  якого дорівнює 2;

в) водний розчин барій гідроксиду,  $Ba(OH)_2$ ,  $pH$  якого дорівнює 8;

г) водний розчин хроматної кислоти,  $H_2CrO_4$ ,  $pH$  якого дорівнює 4;

3.4. Запишіть рівняння вказаних реакцій в молекулярній, іонній і скороченій іонній формі.

а)  $Cu(NO_3)_2 + KOH \rightarrow \dots$                       б)  $FeSO_4 + H_2S \rightarrow \dots$

в)  $Ba(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow \dots$                       г)  $NaOH + H_3PO_4 \rightarrow \dots$

д)  $H_2SO_4 + NH_4OH \rightarrow \dots$                       е)  $K_2SO_3 + HCl \rightleftharpoons \dots$

№ 3.5. Складіть рівняння гідролізу нижченаведених солей, запишіть їх в іонній і скороченій іонній формах. Напишіть константу гідролізу і вкажіть, в якому інтервалі знаходиться  $pH$  середовища після гідролізу:

а)  $Fe(NO_3)_2 + H_2O \rightleftharpoons \dots$                       б)  $K_2SiO_3 + H_2O \rightleftharpoons \dots$

в)  $K_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons \dots$                       г)  $NH_4Br + H_2O \rightleftharpoons \dots$

д)  $AlCl_3 + H_2O \rightleftharpoons \dots$                       е)  $(NH_4)_2S + H_2O \rightleftharpoons \dots$

№ 3.6. Вкажіть, в розчинах яких з нижченаведених солей  $pH > 7$ :  $FeSO_4$ ,  $Ca(CN)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ . Напишіть рівняння гідролізу цієї солі в молекулярному та іонному вигляді.

№ 3.7. До розчину, що містить суміш солей  $AgNO_3$ ,  $K_2(CO_3)_2$  та  $Pb(CH_3COO)_2$ , додали надлишок розчину хлоридної кислоти,  $HCl$ . Напишіть рівняння можливих реакцій в молекулярній та іонній формі.

№ 3.8. Напишіть рівняння ступінчастої дисоціації сульфідної кислоти. Вкажіть в якому напрямку буде зміщуватися рівновага під час додавання до розчину цієї кислоти: а) хлоридної кислоти; б) натрій гідроксиду.

№ 3.9. В молекулярній та іонній формі напишіть рівняння реакцій, що відбуваються під час змішування водних розчинів таких сполук:  $Na_2S$ ,  $Ba(NO_3)_2$  та  $H_2SO_4$ .

№ 3.10. У мінеральній воді були знайдені такі іони:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ . Розчиненням яких солей в дистильований воді можна отримати розчин, що містить такі іони. Напишіть рівняння реакцій гідролізу тих солей, які піддалися гідролізу.

## Розділ 4. Електрохімічні процеси на електродах Теоретична частина

### 4.1 Активність та іонна сила електролітів

У розчинах електролітів перебігає низка самочинних процесів: дисоціація молекул, сольватація іонів, взаємодія між іонами 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:

$$a = \gamma \cdot C, \quad (4.1)$$

де  $\gamma$  – *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 добуток концентрацій іонів на квадрати їх зарядів:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot n_i^2. \quad (4.2)$$

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

$$\lg \gamma = -A \cdot n_k \cdot n_a \cdot \sqrt{I}, \quad (4.3)$$

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  $A = 0,51$ .

Експериментальні методи дозволяють визначати активності електролітів. Під час розрахунків коефіцієнтів активності окремих іонів звичайно приймають, що активність електроліту являє собою середнє геометричне коефіцієнтів активності іонів, що утворили цей електроліт. Так, у водному розчині калій хлориду активність буде дорівнювати:

$$a = \sqrt{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}, \quad (4.4)$$

Коефіцієнти активності самі по собі не розкривають природи процесів, що перебігають у реальних розчинах електролітів. Їх значення дозволяють, ґрунтуючись на простих співвідношеннях, швидко і легко розрахувати фізико-хімічні властивості розчинів. Коефіцієнти активності окремих іонів зменшуються при збільшенні іонної сили розчинів і заряду іонів. У табл. 4.1 приведені їх значення за температури 298 К.

Таблиця 4.1 – 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

#### 4.2 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 в розчин. Метал при цьому заряджається негативно, а розчин позитивно. В таких системах можливий і зворотний процес – перехід катіонів металу з розчину електроліту на поверхню металу: в 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 –  $\varepsilon$ , яку звичайно називають **електродним потенціалом**. Величина електродного потенціалу залежить від природи металу і концентрації іонів в електроліті. Розраховується вона за допомогою рівняння Нернста і вимірюється у Вольтах ( $V$ ).

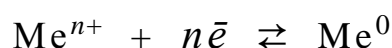
Схематично електроди записують за такими правилами:

- фази, що складають електрод, записують поспіль в один ряд і відмічають поверхні розділу між ними;
- метал від розчину відокремлюють вертикальною лінією, а розчини розділяють двома лініями;
- якщо електрод містить різні речовини, їх відокремлюють комами;
- в елементах, що складаються з двох електродів, негативний електрод розташовують ліворуч, позитивний – праворуч;

Усі існуючі електроди можна поділити на декілька основних типів.

**Електроди I-го роду** за будовою являє собою метал, занурений в електроліт, що містить катіони цього металу. Схематично електроди I-го роду зображують так:  $Me|Me^{n+}$ .

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:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Me^{n+}}, \quad (4.5)$$

де  $\varepsilon$  – потенціал електроду, В;  $\varepsilon^o$  – стандартний потенціал електроду, В;  $R$  – 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 визначають 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:

$$\varepsilon = \varepsilon^o + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{Me^{n+}}, \quad (4.6)$$

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

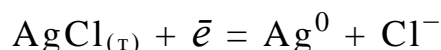
Прикладом електроду I-го роду є мідний дріт, занурений в розчин купрум(II) сульфату. Схема зображення такого електроду має вигляд:  $Cu|CuSO_4$  або  $Cu|Cu^{2+}$ .

**Електроди II-го роду** за будовою являє собою метал, вкритий малорозчинною сполукою цього металу і зануреного в електроліт, що містить аніони цієї сполуки. Величина потенціалів електродів II-го роду залежить від активності аніонів, котрі беруть участь в електродній реакції:

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{A^{n-}}, \quad (4.7)$$

де  $a_{A^{n-}}$  – активність аніонів.

Електроди II-го роду відзначаються високою стабільністю значень електродних потенціалів. Найбільш поширеним з них є **хлорсрібний електрод**. За будовою електрод являє собою скляний корпус, в якому розташовано срібний дріт, покритий шаром аргентум хлориду. Дріт зв'язаний з насиченим розчином KCl за допомогою ключа у вигляді скляної трубки, заповненої азбестом. Схематично хлорсрібний електрод зображують так:  $Ag, AgCl|KCl$ . На поверхні електроду перебігає електрохімічна реакція:



Рівняння Нернста при цьому має такий вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Cl^-} \quad (4.8)$$

**Мембранні електроди** – електроди, що застосовуються для визначення активності конкретних іонів, тому їх часто називають іон-селективними електродами. Найбільш відомим мембранним електродом є

**скляний електрод**, який за будовою являє собою скляну кульку діаметром 15...20 мм, виготовлену зі спеціального електродного скла. Кулька з'єднана з скляним корпусом електроду, заповнений розчином сульфатної кислоти з певною концентрацією іонів  $H^+$ . В розчині знаходиться платиновий півелемент. Величину потенціалу скляного електроду обчислюють за формулою:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0,059 pH, \quad (4.9)$$

**Водневий електрод** за будовою являє собою платиновий дріт, занурений в розчин кислоти, через який пропускають водень під тиском 1 атм. Схема електроду має такий вигляд –  $Pt, H_2 | H^+$ . На поверхні платини перебігає оборотна реакція:  $2H^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2$ . Рівняння Нернста має такий вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{H^+}. \quad (4.10)$$

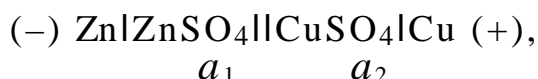
Стандартний потенціал водневого електроду прийнято вважати рівним нулю. Рівняння Нернста для водневого електроду має такий вигляд:

$$\varepsilon = 0,059 \cdot \lg a_{H^+} = -0,059 pH. \quad (4.11)$$

### 4.3 Електрохімічні системи

Будь-яка електрохімічна система складається з електроліту – середовища, що містить іони; електродів – провідників I-го роду, які занурені в електроліт; зовнішнього ланцюгу – металічних провідників, що з'єднують ці електроди.

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:

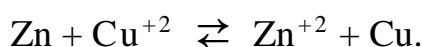


де  $a_1$  і  $a_2$  – активності розчинів  $ZnSO_4$  і  $CuSO_4$  відповідно.

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

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn}. \quad (4.12)$$

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 реакція:



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

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu^{+2}}}{a_{Zn^{+2}}}, \quad (4.14)$$

де  $E^0$  – стандартна електрорушійна сила елемента, яка визначається за температури  $T = 298$  К і активності електролітів, що дорівнюють 1 моль/л.  $a$  – рівноважні активності реагуючих речовин;

#### 4.4 Потенціометричний метод аналізу

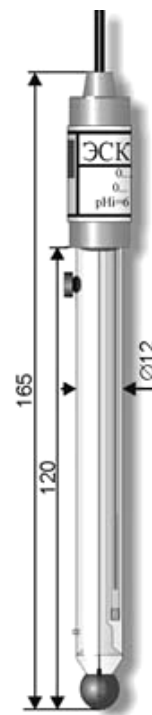
**Потенціометрія** – метод визначення концентрації речовин у розчинах, який ґрунтується на вимірюванні значень ЕРС електрохімічних елементів, а точніше електродних потенціалів, величини яких визначаються концентрацією в розчинах відповідних іонів.

Як відомо, абсолютне значення потенціалу електроду визначити неможливо: можна визначити лише зміну його значень відносно іншого електроду. Для розрахунків величин потенціалів 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. У довідниках надані величини стандартних електродних потенціалів, визначених за водневою шкалою, практично всіх існуючих типів електродів.

На практиці для визначення характеристик розчинів електролітів часто застосовують метод прямої потенціометрії – визначення активності іонів, які розраховують за рівнянням Нернста, після вимірювання ЕРС відповідних елементів. До схеми потенціометричного вимірювання входять індикаторний електрод, електрод порівняння та прилад, що вимірює значення потенціалів. Як індикаторні електроди застосовують іонселективні електроди, потенціали яких залежать від активності відповідних іонів. Як електроди порівняння звичайно застосовують електроди II-го роду, потенціал яких є відомою величиною і не змінюється в різних середовищах. Звичайно для вимірювань застосовують іонометри, які дозволяють безпосередньо вимірювати концентрацію іонів в розчині. Їх шкала відкалібрована таким чином, що показує негативний логарифм концентрації іонів.

Так, для вимірювання  $pH$  розчинів електролітів застосовують систему, що складається з скляного і хлорсрібного електродів. Останнім часом розроблені комбіновані електроди для вимірювання  $pH$  розчинів, які містять у своєму корпусі обидва вказані електроди. Робота  $pH$ -метрів ґрунтується на вимірюванні ЕРС електродної системи, яка пропорційна активності іонів Гідрогену в розчині, точніше значенню  $pH$ . Вимірювальна схема сучасних  $pH$ -метрів по суті являє собою вольтметр, градуйований безпосередньо в одиницях  $pH$  (рис. 4.1).

На цей час за результатами потенціометричних вимірювань розраховують константи і ступені дисоціації кислот і основ, константи і ступені гідролізу солей, добутки розчинності сполук, теплові ефекти іонних реакцій і т.д.



*a*

*б*

**Рисунок 4. 1 – Зовнішній вигляд: *a* – рН-метру марки рН-301; *б* – комбінованого електроду ЭСК-10601/7**

### **Контрольні питання для самоперевірки**

1. Які фізико-хімічні процеси перебігають в розчинах електролітів?
2. Дайте визначення поняттю "активність електроліту". Як активність іонів зв'язана з їх концентрацією в розчині?
3. Що характеризує коефіцієнт активності? Наведіть рівняння, за яким розраховують коефіцієнти активності бінарних електролітів у водних розчинах.
4. Що являє собою іонна сила електролітів? Наведіть рівняння, за яким розраховують величину іонної сили електролітів відомої концентрації.
5. Що являє собою електрод? Які процеси перебігають на поверхні електродів, занурених в розчин електроліту?
6. Поясніть механізм виникнення електродного потенціалу на поверхні металу, зануреного в розчин власної солі. За рахунок чого виникає подвійний електричний шар (ПЕШ) на межі поділу електрод-електроліт?
7. Від чого залежить значення електродного потенціалу? Як вимірюють значення електродних потенціалів за водневою шкалою?
8. Що являють собою електрохімічні елементи? Напишіть рівняння, за яким визначають значення ЕРС цих елементів.
9. Які системи називаються електрохімічними? З яких основних частин складаються електрохімічні системи? На чому ґрунтується їх робота?
10. Наведіть правила схематичного запису електрохімічних елементів. Яку конструкцію має елемент Даніеля-Якобі? Надайте його схематичне зображення.

11. Яку будову мають мембранні іонообмінні електроди? Де вони застосовуються? 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 схематичне зображення хлорсрібного електроду та електродну реакцію, що перебігає на його поверхні. Напишіть рівняння Нернста для цього електроду. Яку роль виконують електроди II-го роду в електрохімії?

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

15. Що являє собою стандартний електродний потенціал?

16. Що таке електрорушійна сила елементів? Чому дорівнює значення ЕРС електрохімічних систем?

17. Поясніть суть потенціометричного методу аналізу.

18. На чому ґрунтується робота *pH*-метрів? Які електроди застосовуються при цьому?

## **Лабораторна робота № 4**

### **Потенціометричне визначення електрохімічних характеристик розчинів електролітів**

Обладнання та хімічний посуд: *pH*-метр; комбінований електрод, що містить скляний і хлорсрібний електроди; хімічні стакани ємністю 50 мл; мірний циліндр ємністю 50 мл.

Реактиви та матеріали: 1,0, 5,0, 10,0 і 20 %-ний розчини оцтової кислоти; 0,5 %, 1,0 %, 2,5 % і 5,0 %-ний розчини амоній нітрату.

Мета роботи. Засвоїти основи потенціометричного методу аналізу на прикладі визначення *pH* водних розчинів слабкої кислоти, яка піддається дисоціації, і солі, що піддається гідролізу. Розрахувати ступень і константу дисоціації оцтової кислоти і ступень і константу гідролізу амоній нітрату.

#### **Методика виконання роботи**

Техніка роботи на *pH*-301. Застосовний *pH*-метр марки *pH*-301 дозволяє вимірювати *pH* середовища в інтервалі 0...14. Перед початком лабораторної роботи слід познайомитися з можливостями й режимами роботи *pH*-метру, які передбачені його конструкцією.

Якщо прилад заздалегідь підготовлено до роботи, то техніка роботи з ним не викликає труднощів. Комбінований електрод і датчик температури виймають з розчину, де вони зберігаються (звичайно це розчин калій хлориду). Для цього послабляють фіксуєчий гвинт і піднімають тримач, на якому кріпляться електрод і датчик.



Комбінований електрод ЭСК-10601/7, що містить в своєму корпусі скляний і хлорсрібний електроди, і датчик температури промивають дистильованою водою і занурюють в досліджуваний розчин.

Робота на *pH*-метрі здійснюється відповідно інструкції що до його експлуатації. Для вимірювання значень *pH* на панелі *pH*-301 послідовно натискають клавіші «Режим» і «Пуск». Через певний проміжок часу на дисплеї приладу з'являються значення *pH* середовища, в яке занурено електрод. Прилад дозволяє автоматично вводити виправлення у випадках, якщо градування й вимірювання проходили за різних температур за допомогою режиму автоматичної температурної компенсації.

### Дослід 1. Визначення ступеня дисоціації оцтової кислоти

Техніка визначення. Водневі показники розчинів оцтової кислоти визначаються за допомогою *pH*-метру *pH*-301 з комбінованим електродом. У чотири хімічних стакани наливають по 50 г розчинів оцтової кислоти з концентрацією 1,0, 5,0, 10,0 і 20 %. Послідовно у вказані розчини занурюють комбінований електрод, з'єднаний з *pH*-метром, і вимірюють значення їх *pH*. Одержані значення заносять до табл. 4.2.

Розрахунки та оформлення роботи. За результатами вимірювань і користуючись даними табл. 4.2 здійснюють такі розрахунки.

Розраховують молярну концентрацію розчинів оцтової кислоти:

$$C = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M}, \quad (4.15)$$

де  $C$  – молярна концентрація розчинів, моль/л;  $\omega$  – масова частка розчинів, мас.%;  $\rho$  – густина розчинів, г/мл;  $M$  – молярна маса оцтової кислоти, г/моль.

Розраховують активність іонів  $H^+$  у досліджуваних розчинах оцтової кислоти, виходячи з рівняння, за яким розраховують значення *pH* розчинів:

$$a_{H^+} = 10^{-pH} \quad (4.16)$$

Розраховують ступінь дисоціації  $CH_3COOH$  у досліджуваних розчинах:

$$\alpha = \frac{a_{H^+}}{C_{CH_3COOH}}, \quad (4.17)$$

де  $C$  – молярні концентрації розчинів оцтової кислоти, які підставляють в формулу замість їх активності вважаючи, що коефіцієнти активності досліджуваних електролітів дорівнюють одиниці, моль/л.

Розраховують константу дисоціації  $CH_3COOH$  і порівнюють її з теоретичним значенням –  $1,76 \cdot 10^{-5}$ :

$$K_d = \alpha^2 \cdot C_{CH_3COOH}. \quad (4.18)$$

За результатами розрахунків будують графік залежності ступеня дисоціації  $CH_3COOH$  від концентрації розчину.

Таблиця 4.2 – Результати потенціометричних вимірювань розчинів оцтової кислоти

Масова частка СН <sub>3</sub> СООН ω, %	Густина, г/мл	Концентрація розчину, моль/л	pH	Активність іонів Н <sup>+</sup>	Ступінь дисоціації	Константа дисоціації
1,0	1,000	0,17				
5,0	1,006	0,83				
10	1,013	1,69				
20	1,026	3,42				

## Дослід 2. Визначення ступеня гідролізу солей амонію

Техніка визначення. У чотири хімічних стакани наливають по 50 мл розчинів амоній нітрату з концентрацією 0,5 %, 1,0 %, 2,5 % і 5,0 %. Послідовно в кожний розчин занурюють комбінований електрод, з'єднаний з рН-метром, і вимірюють значення рН цих розчинів. Одержані значення заносять до табл. 4.3.

Розрахунки та оформлення роботи. Розраховують активність іонів Н<sup>+</sup> в досліджуваних розчинах амоній нітрату, користуючись рівнянням (4.16):

$$a_{H^+} = 10^{-pH}$$

За результатами вимірювань розраховують ступінь гідролізу амоній нітрату NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в досліджуваних розчинах:

$$\delta = \frac{a_{H^+}}{m \cdot \gamma}, \quad (4.19)$$

де  $m$  – моляльна концентрація розчину, моль/кг;  $\gamma$  – коефіцієнт активності NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

Коефіцієнти активності бінарних електролітів розраховують за рівнянням 4.3:

$$\lg \gamma = -A \cdot \sqrt{I}$$

де  $A$  – константа, що визначається природою розчинника і електроліту, зокрема для водних розчинів бінарних електролітів за температури 298 К  $A = 0,51$ ;  $I$  – іона сила розчину електроліту.

Іонну силу електролітів розраховують за рівнянням 4.2:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot n_i^2$$

де  $m$  – моляльна концентрація розчину електроліту, моль/кг;  $n_k$ ,  $n_a$  – заряди катіону і аніону.

За результатами вимірювань і розрахунків будують графік залежності ступеня гідролізу солі від концентрації її розчину.

Далі розраховують константу гідролізу  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :

$$K_{\Gamma} = \delta^2 \cdot m \cdot \gamma. \quad (4.20)$$

Одержані значення константи гідролізу солі порівнюють з теоретично розрахованими (див. приклад 4.4).

Таблиця 4.3 – Результати потенціометричних вимірювань розчинів амоній нітрату

Масова частка $\text{NH}_4\text{NO}_3$ $\omega$ , %	Концентрація розчину, моль/кг	$pH$	Активність іонів $\text{H}^+$	Коефіцієнт активності електроліту	Ступінь гідролізу	Константа гідролізу
0,5	0,063			0,745		
1,0	0,126			0,659		
2,5	0,321			0,514		
5,0	0,658			0,385		

Грунтуючись на одержаних результатах роблять висновок про можливості потенціометричного методу для аналізу розчинів електролітів і описують одержані залежності ступенів дисоціації слабких електролітів і ступенів гідролізу солей від концентрації їх розчинів.

## Завдання для самостійної роботи

### Приклади розв'язання типових завдань

Наведені нижче приклади розрахунків  $pH$  розчинів електролітів застосовні для водних розчинів кислот, основ та солей, концентрація яких знаходиться в інтервалі  $10^{-1} \dots 10^{-4}$  моль/л. Для більш концентрованих розчинів електролітів при розрахунках користуються величинами активності електролітів, які залежать від іонної сили розчину.

**Приклад 4.1.** Розрахувати  $pH$  0,05 М розчину пропанової кислоти, якщо константа дисоціації  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  становить  $1,4 \cdot 10^{-5}$ .

#### Розв'язок.

У розчинах дуже слабких кислот з  $K_{\delta} < 10^{-4}$  концентрація молекул кислоти, що не піддалися дисоціації, дорівнює загальній концентрації кислоти. Для таких електролітів закон розведення Освальда виражають рівнянням:

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{C \cdot K_{\delta}},$$

де  $C_{\text{H}^+}$  – концентрація іонів Гідрогену;  $C$  – вихідна концентрація кислоти;  $K_{\delta}$  – константа дисоціації кислоти.

Визначимо концентрацію іонів  $\text{H}^+$  в 0,05 М розчині пропанової кислоти:

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{C \cdot K_{\delta}} = \sqrt{0,05 \cdot 1,4 \cdot 10^{-5}} = 0,0084 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Звідкіля знаходимо } pH = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 0,00263 = 2,08.$$

**Приклад 4.2.** Розрахувати  $pH$  0,01 М розчину  $NH_4OH$ , якщо константа дисоціації амоній гідроксиду становить  $1,76 \cdot 10^{-5}$ .

Розв'язок.

Амоній гідроксид дисоціює за таким рівнянням:



У розчинах основ з  $K_d < 10^{-4}$  концентрація молекул основи, що не піддалися дисоціації, практично дорівнює загальній концентрації основи. Для таких електролітів закон розведення Освальда виражають рівнянням:

$$C_{OH^-} = \sqrt{C \cdot K_d},$$

де  $C_{OH^-}$  – концентрація іонів гідроксиду;  $C$  – вихідна концентрація основи;  $K_d$  – константа дисоціації основи.

Визначимо концентрацію іонів  $OH^-$  в 0,01 М розчині амоній гідроксиду:

$$C_{OH^-} = \sqrt{C \cdot K_d} = \sqrt{0,01 \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}} = 4,195 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Користуючись рівнянням (3.5) знаходимо концентрацію іонів Гідрогену:

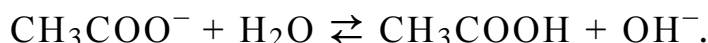
$$C_{H^+} = \frac{K_w}{C_{OH^-}} = \frac{10^{-14}}{4,195 \cdot 10^{-4}} = 2,38 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Звідкіля знаходимо } pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 2,38 \cdot 10^{-11} = 10,62.$$

**Приклад 4.3.** Розрахувати  $pH$  0,01 М розчину калій ацетату, якщо константа дисоціації оцтової кислоти становить  $1,75 \cdot 10^{-5}$ .

Розв'язок.

Рівняння гідролізу калій ацетату в іонній формі має такий вигляд:



Константу гідролізу солі, що утворена лугом і слабкою кислотою, розраховують за рівнянням:

$$K_G = \frac{K_w}{K_d} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10},$$

де  $K_w$  – іонний добуток води;  $K_d$  – константа дисоціації слабкої оцтової кислоти.

Концентрацію іонів  $OH^-$ , які накопичуються в розчині внаслідок гідролізу  $CH_3COOK$  розраховують за формулою:

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_G \cdot C} = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,01} = 2,39 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

де  $C$  – вихідна концентрація солі.

Користуючись рівнянням (3.5) визначимо концентрацію іонів Гідрогену:

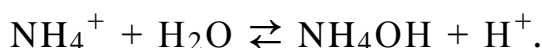
$$C_{H^+} = \frac{K_w}{C_{OH^-}} = \frac{10^{-14}}{2,39 \cdot 10^{-6}} = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Звідкіля знаходимо  $pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 4,2 \cdot 10^{-9} = 8,38$ .

**Приклад 4.4.** Розрахувати  $pH$  0,01 М розчину  $NH_4Cl$ , якщо константа дисоціації амоній гідроксиду становить  $1,76 \cdot 10^{-5}$ .

Розв'язок.

Рівняння гідролізу  $NH_4Cl$  в іонній формі має такий вигляд:



Константу гідролізу солі, яка утворена сильною кислотою та основою, розраховують за рівнянням:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\partial}} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10},$$

де  $K_w$  – іонний добуток води;  $K_{\partial}$  – константа дисоціації основи –  $NH_4OH$ .

Концентрацію іонів  $H^+$ , які накопичуються в розчині внаслідок гідролізу  $NH_4Cl$ , розраховується за рівнянням:

$$C_{H^+} = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C} = \sqrt{5,68 \cdot 10^{-10} \cdot 0,01} = 2,38 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

де  $C$  – вихідна концентрація солі.

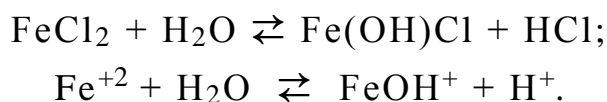
Звідкіля знаходимо  $pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 2,38 \cdot 10^{-6} = 6 - 0,38 = 5,62$ .

**Приклад 4.5.** Для активізації ферментів в опару під час бродіння додається ферум(II) хлорид, який поступово піддається гідролізу. Складіть рівняння гідролізу  $FeCl_2$  в іонній формі. Визначте  $pH$  0,1 М розчину  $FeCl_2$ , якщо константа дисоціації  $Fe(OH)_2$  за II-м ступенем дорівнює  $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$ .

Розв'язок.

Гідроліз солей, утворених основами і сильними кислотами, відбувається східчасто з утворенням основних солей. Ферум(II) хлорид,  $FeCl_2$  – це сіль, утворена основою  $Fe(OH)_2$  і сильною хлоридною кислотою  $HCl$ . За стандартних умов перебіг реакції гідролізу такої солі обмежується тільки I-м ступенем. Під час гідролізу іони  $Fe^{+2}$  зв'язують іони  $OH^-$ , утворюючи іони  $FeOH^+$ . За II-м ступенем гідроліз практично не перебігає, тобто малорозчинний  $Fe(OH)_2$  не утворюється.

Рівняння реакції гідролізу  $FeCl_2$  в молекулярній та іонній формах має такий вигляд:



З рівняння видно, що в розчині нагромаджуються катіони Гідрогену, які зумовлюють кислу реакцію водного розчину ферум(II) хлориду. Визначення  $pH$  розчинів у таких випадках здійснюється за такою методикою.

Визначається константа гідролізу солі за I-м ступенем:

$$K_{Г1} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-4}} = 7,69 \cdot 10^{-11}.$$

Концентрація іонів  $H^+$ , які накопичуються в розчині під час гідролізу  $FeCl_2$ , розраховується за рівнянням:

$$C_{H^+} = \sqrt{K_{Г1} \cdot C} = \sqrt{7,69 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1} = 1,55 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

де  $C$  – вихідна концентрація солі, 0,1 моль/л.

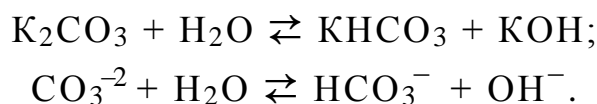
$$\text{Звідкіля знаходимо } pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 1,55 \cdot 10^{-6} = 5,81.$$

**Приклад 4.6.** Калій карбонат (харчова добавка E501) застосовується, як регулятор кислотності і стабілізатор  $pH$  харчових продуктів. Складіть рівняння гідролізу  $K_2CO_3$  в іонній формі і визначте  $pH$  0,1 M розчину, якщо константи дисоціації  $H_2CO_3$  дорівнюють:  $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ .

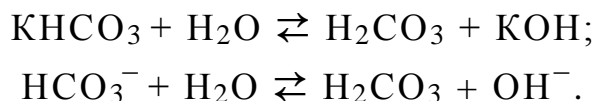
Розв'язок.

$K_2CO_3$  – сіль, утворена лугом – КОН і слабкою двоосновною карбонатною кислотою. Гідроліз таких солей – це оборотний ступінчастий процес. Значення  $pH$  водного розчину калій карбонату зумовлено гідролізом карбонат-іону, який відбувається в дві стадії.

Рівняння реакції гідролізу  $K_2CO_3$  за I-м ступенем у молекулярній та іонній формах має такий вигляд:



Рівняння реакції гідролізу  $K_2CO_3$  за II-м ступенем у молекулярній та іонній формах має такий вигляд:



Як видно з рівнянь, під час гідролізу за I-м ступенем утворюється іон  $HCO_3^-$ , дисоціація якого характеризується константою дисоціації  $H_2CO_3$  –  $K_2$ , а під час гідролізу за II-м ступенем утворюється карбонатна кислота, дисоціацію якої характеризує перша константа її дисоціації –  $K_1$ . Тому перша константа гідролізу солі  $K_{Г1}$  зв'язана з другою константою дисоціації кислоти  $K_2$ , а друга константа гідролізу  $K_{Г2}$  – з першою константою дисоціації кислоти –  $K_1$ .

Розрахуємо константи гідролізу за I-м і II-м ступенями:

$$K_{\Gamma_1} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^{-4}.$$

$$K_{\Gamma_2} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2 \cdot 10^{-8}.$$

Співвідношення констант гідролізу буде дорівнювати:

$$\frac{K_{\Gamma_1}}{K_{\Gamma_2}} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-8}} = 2 \cdot 10^4.$$

Якщо значення констант гідролізу відрізняються більше ніж у  $10^3$  разів, то вважається, що гідроліз перебігає лише за I-м ступенем, і концентрацію іонів  $\text{OH}^-$ , які накопичуються в розчині під час гідролізу розраховують за рівнянням:

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\Gamma_1} \cdot C} = \sqrt{2 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 2,39 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

Користуючись рівнянням (3.5) знаходимо концентрацію іонів Гідрогену:

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_w}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{2,39 \cdot 10^{-6}} = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

$$\text{Звідкіля } pH = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 4,2 \cdot 10^{-9} = 8,38.$$

### Задачі для самостійного розв'язання

3.1. Визначити  $pH$  0,002 M розчину фторидної кислоти, якщо константа дисоціації HF дорівнює  $7,2 \cdot 10^{-4}$ . Відповідь: 3.

3.2. Визначити концентрацію іонів  $\text{H}^+$  і  $pH$  0,1 M водного розчину оцтової кислоти, якщо константа дисоціації  $\text{CH}_3\text{COOH}$  дорівнює  $1,75 \cdot 10^{-5}$ . Відповідь:  $1,32 \cdot 10^{-3}$ ; 2,88.

3.3. Визначити ступінь дисоціації і  $pH$  0,001 M водного розчину амоній гідроксиду, якщо константа дисоціації  $\text{NH}_4\text{OH}$  становить  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Відповідь: 0,176; 9,75.

3.4. Визначити  $pH$  водного розчину нітратної кислоти – сильного електроліту, якщо в 100 мл розчину міститься 0,063 г чистої  $\text{HNO}_3$ . Відповідь: 2.

3.5. Визначити  $pH$  0,1 M водного розчину сульфідної кислоти, якщо константи дисоціації  $\text{H}_2\text{S}$  дорівнюють: за I-м ступенем  $K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ , за II-м ступенем –  $K_2 = 1 \cdot 10^{-13}$ . Відповідь: 4.

3.6. В 1 л води розчинили пігулку вітаміну C (аскорбінової кислоти) масою 1,76 г. Визначити  $pH$  одержаного розчину, якщо константи дисоціації  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6$  дорівнюють: за I-м ступенем  $K_1 = 7,94 \cdot 10^{-5}$ , за II -м ступенем –  $K_2 = 1,62 \cdot 10^{-12}$ . Відповідь: 3,05.

3.7. Визначити ступінь дисоціації молочної кислоти  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  у 0,05 M водному розчині і значення  $pH$  цього розчину, якщо її константа

дисоціації дорівнює  $1 \cdot 10^{-4}$  Коефіцієнти активності іонів у розчині прийняти рівними 1. Відповідь 0,045; 2,65.

**Задачі № 3.8-3.16.** Солі є необхідними компонентами харчових продуктів: вони широко застосовуються як харчові добавки та джерела мікроелементів. Солі в харчових продуктах знаходяться в розчиненому вигляді. Значне число солей під час розчинення піддаються гідролізу. Складіть рівняння реакцій гідролізу вказаних нижче солей і запишіть їх в іонній формі. Розрахуйте значення  $pH$   $0,1 M$  розчинів вказаних солей.

№	Назва і харчова характеристика солі	Константи дисоціації слабких кислот або основ		Відповідь
		Формула	$K_d$	
3.8	Натрій аскорбат – $C_6H_3O_5Na$ , харчова добавка E301: антиоксидант, стабілізатор кольору м'яса.	Аскорбінова кислота, $C_6H_3O_6$	$K_1 = 7,94 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$	$pH = 11,9$
3.9	Калій фосфат – $K_3PO_4$ , харчова добавка E340: емульгатор, регулятор вологості	Фосфатна кислота, $H_3PO_4$	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	$pH = 10,12$
3.10	Натрій сульфит – $Na_2SO_3$ , харчова добавка E221: консервант і антиоксидант	Сульфитна кислота, $H_2SO_3$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,4 \cdot 10^{-8}$	$pH = 10,09$
3.11	Натрій ацетат – $CH_3COONa$ , харчова добавка E262: консервант, регулятор кислотності	Оцтова кислота, $CH_3COOH$	$K = 1,74 \cdot 10^{-5}$	$pH = 8,88$
3.12	Калій формиат – $HCOOK$ , смакова добавка, заміник солі в дієтичному харчуванні.	Мурашина кислота, $HCOOH$	$K = 1,77 \cdot 10^{-4}$	$pH = 8,38$
3.13	Калій нітрит – $KNO_2$ , харчова добавка E249: консервант, запобіжник спучування сирів.	Нітритна кислота, $HNO_2$	$K = 4 \cdot 10^{-4}$	$pH = 8,20$
3.14	Амоній ацетат – $CH_3COONH_4$ , харчова добавка E264: кислотоутворювач.	$CH_3COOH$ $NH_4OH$	$K_k = 1,74 \cdot 10^{-5}$ $K_o = 1,76 \cdot 10^{-5}$	$pH = 7$
3.15	Магній хлорид – $MgCl_2$ , харчова добавка E511: структуроутворювач.	Магній гідроксид, $Mg(OH)_2$	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$pH = 6,2$
3.16	Купрум сульфат – $CuSO_4$ , харчова добавка E519: стабілізатор кольору, мікроелемент.	Купрум гідроксид, $Cu(OH)_2$	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$	$pH = 4,27$



## Розділ 5. Основні положення хімічної кінетики

### Теоретична частина

#### 5.1 Швидкість хімічних реакцій

**Хімічна кінетика** – розділ хімії, який вивчає швидкість хімічних реакцій, їх механізм та закономірності перебігу. **Швидкість реакцій** визначається за зміною концентрації реагентів або продуктів реакції за одиницю часу:

$$V = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (5.1)$$

Швидкість хімічних реакцій залежить від концентрації реагентів, умов перебігу реакцій (температури, тиску), природи реагентів (хімічної будови, агрегатного стану, структури поверхні), наявності каталізаторів або інгібіторів.

Речовини взаємодіють між собою тільки в разі, якщо їх часточки (атоми, молекули або іони) зближаться на необхідну відстань, тому швидкість хімічних реакцій пропорційна числу зіткнень часточок реагентів – тобто їх концентрації. Залежність швидкості реакцій від концентрації реагентів підлягає **закону дії мас**: "Швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагентів, піднесених до ступенів, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам".

Так, для реакції  $aA + bB \rightarrow dD + rR$  залежність її швидкості від концентрації реагентів виражають таким рівнянням:

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (5.2)$$

де  $C_A$  і  $C_B$  – концентрації реагентів  $A$  і  $B$ ;  $k$  – константа швидкості реакції.

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

Швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає з підвищенням температури. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури встановив **Вант-Гофф**: "При підвищенні температури на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2...4 рази":

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (5.3)$$

де  $V_{t_2}$  і  $V_{t_1}$  – швидкості реакції за температури  $t_2$  і  $t_1$ , відповідно;  $\gamma$  – температурний коефіцієнт швидкості.

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

$$k = B \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (5.4)$$

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

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

**Каталізатори** – це речовини, які змінюють швидкість хімічних реакцій, а їх склад та кількість до кінця реакцій залишаються без змін. Процес зміни швидкості реакцій під дією каталізаторів називається **каталізом**. Механізм дії каталізаторів полягає в зменшенні енергії активації. Каталізатори не впливають на загальну стехіометрію реакцій, в яких приймають участь; вони витрачаються на одній стадії і регенеруються на іншій. Каталізатори характеризуються селективністю, тобто для кожної реакції бажано застосовувати свій конкретний каталізатор. Існує декілька каталізаторів загальної дії, які прискорюють велику кількість хімічних реакцій, насамперед – це платина, іони гідрогену. Існують також речовини, їх називають **інгібіторами**, які уповільнюють хімічні реакції.

## 5.2 Кінетична класифікація хімічних реакцій

У хімічних реакціях можуть приймати участь іони, радикали або молекули. Відповідно до цього розрізняють іонні, радикальні та молекулярні реакції.

Молекулярні реакції залежно від кількості молекул, що приймають участь в елементарному акті хімічної взаємодії поділяють на: мономолекулярні, бімолекулярні і тримолекулярні.

Наприклад реакція  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  є тримолекулярною реакцією.

Реакції, в яких беруть участь більш ніж три часточки, – це складні реакції, які перебігають в декілька стадій хімічної взаємодії.

Сума показників ступенів при концентраціях реагентів у кінетичному рівнянні хімічної реакції визначає **порядок реакції** –  $n$ , який для реакції, що описується рівнянням (5.2), дорівнює  $a + b$ .

Прості хімічні реакції поділяються на реакції I-го, II-го і III-го порядку; порядок складних реакції може бути величиною дробовою. Для простих реакцій порядок реакції і молекулярність, як правило, чисельно співпадають. Але треба мати на увазі, що молекулярність характеризує механізм перебігу хімічної реакції, а порядок – відображує залежність швидкості реакції від концентрації реагентів.

Іншою кінетичною характеристикою реакцій є **період піврозпаду**  $\tau_{0,5}$  – час, за який реагує половина вихідної кількості реагенту.

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

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C}, \quad (5.5)$$

де  $C_0$  – вихідна концентрація реагенту;  $C$  – концентрація реагенту в момент часу  $\tau$ .

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

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2 = \frac{0,693}{k}. \quad (5.6)$$

Для бімолекулярних реакцій II-го порядку, якщо вихідні концентрації реагентів однакові і дорівнюють  $C_0$ , кінетичне рівняння має такий вигляд:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}, \quad (5.7)$$

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

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{k \cdot C_0}. \quad (5.8)$$

### 5.3. Методи визначення порядку хімічних реакцій

#### Метод надлишку.

Технологам дуже часто приходиться розв'язувати задачі по визначенню порядків хімічних реакцій за окремими компонентами або порядку реакції в цілому. Для визначення загального порядку реакції необхідно спочатку встановити порядок реакції за кожним з реагентів. Сума цих порядків і дасть значення загального порядку. Для визначення порядку за окремим реагентом необхідно створити умови, за яких швидкість реакції залежала б тільки від його концентрації. Тобто концентрації інших реагентів повинні бути настільки великими, щоб їх зміною з часом можна було знехтувати. Так, для реакції, що описується рівнянням (5.2) порядок реакції  $n = a + b$ .

Якщо речовину  $A$  взяти в значному надлишку, то швидкість реакції буде залежати тільки від концентрації реагенту  $B$ . Тобто закон дії мас можна записати та :

$$V = k \cdot C_B^b. \quad (5.9)$$

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

$$V = k \cdot C_A^a. \quad (5.10)$$

Далі користуючись одним з наведених нижче методів знаходять коефіцієнти  $a$  і  $b$ , сума яких і становить 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 послідовно підставляють в кінетичні рівняння для реакцій I-го, II-го і III-го порядків. Рівняння, за яким одержано сталі значення констант швидкості, і описує кінетику досліджуваної реакції. Під час графоаналітичного розв'язання задачі, послідовно будують графічні залежності в координатах: " $\ln C - \tau$ "; " $1/C - \tau$ "; " $1/2C^2 - \tau$ ", де  $C$  – концентрація реагенту на момент часу  $\tau$ .

Прямолінійність першого графіку буде свідчити, що досліджувана реакція є реакцією I-го порядку; прямолінійність другого графіку вказує, що реакція відноситься до реакцій II-го порядку; нарешті прямолінійність останнього графіку віднесе дану реакцію до реакцій III-го порядку. Одночасно за значенням тангенсу кута нахилу одержаних прямих визначається константа швидкості цієї реакції. Якщо не вдалося одержати прямолінійні графіки в усіх трьох випадках, то дана хімічна 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 реакцій. Розглянемо реакцію, для якої закон дії мас має такий вигляд:

$$V = k \cdot C^n \quad (5.11)$$

Запишемо це рівняння для двох різних концентрацій реагенту –  $C_1$  і  $C_2$ :

$$V_1 = k \cdot C_1^n; \quad V_2 = k \cdot C_2^n. \quad (5.12)$$

Поділимо перше рівняння на друге:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{k \cdot C_1^n}{k \cdot C_2^n} = \left( \frac{C_1}{C_2} \right)^n. \quad (5.13)$$

Після логарифмування рівняння (5.13) і нескладних математичних перетворень одержимо:

$$\begin{aligned} \lg \frac{V_1}{V_2} &= n \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}; \\ n &= \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg C_1 - \lg C_2}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Тобто для визначення порядку реакції за методом Вант-Гоффа необхідно знати швидкість хімічної реакції за двох різних концентрацій реагенту.

### **Контрольні питання для самоперевірки**

1. Дайте визначення швидкості хімічних реакцій. Від чого залежить швидкість реакцій? 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. Наведіть його математичний запис.
4. Надайте рівняння Арреніуса і зробіть його аналіз. Що таке енергія активації? Як її величина впливає на швидкість реакції?
5. Наведіть кінетичну класифікацію хімічних реакцій в залежності від природи реагентів? Що таке молекулярність реакцій?
6. Як реакції класифікують за порядком реакції? В яких випадках порядок реакції і молекулярність чисельно співпадають?
7. Що характеризує порядок реакції? Які методи визначення порядку реакцій ви знаєте? Дайте характеристику методу Вант-Гоффа.
8. Дайте характеристику таким методам визначення порядку реакції, як методи надлишку та підстановки. У чому полягає суть графічного методу визначення порядку реакцій?
9. Напишіть рівняння, за якими розраховують константи швидкості для реакцій I-го та II-го порядків.
10. Що таке період піврозпаду? Напишіть рівняння, за якими розраховують періоди піврозпаду реакцій I-го та II-го порядків.
11. Що таке каталіз? У чому полягають особливості каталітичних реакцій?
12. Які речовини називають каталізаторами, інгібіторами?

## Лабораторна робота № 5

### Дослідження кінетики гідролізу естерів оцтової кислоти

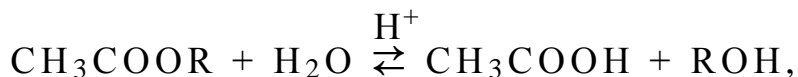
Обладнання та хімічний посуд: конічні колби ємністю 250 мл; мірний циліндр ємністю 50 мл; піпетка ємністю 5 мл; бюретка ємністю 25 мл; термометр.

Реактиви та матеріали: естери 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.

#### Кислотний гідроліз естерів оцтової кислоти

Естери широко застосовуються в харчовій промисловості та кулінарії для ароматизації кондитерських виробів і напоїв, надаючи їм фруктового запаху та смаку залежно від типу вуглеводневих радикалів, що входять до молекул естерів. Кислотний гідроліз естерів оцтової кислоти перебігає за реакцією:



де R – етиловий або бутиловий вуглеводневий радикал.

У розбавлених розчинах естерів, внаслідок надлишку води, гідроліз естерів проходить практично повністю, але занадто повільно. Іони  $\text{H}^+$  є каталізаторами даного процесу, тому реакцію проводять в кислому середовищі. Реакція гідролізу естерів є двомолекулярною реакцією. Оскільки вода для реакції береться в 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:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x}, \quad (5.16)$$

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

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 визначається за зміною концентрації оцтової кислоти з часом.

Кінетику реакції досліджували шляхом титрування проб, які відбирали з реакційної суміші через певні проміжки часу, стандартним розчином лугу. Кількість лугу, що пішла на титрування кожного разу –  $V_\tau$ , буде дорівнювати кількості оцтової кислоти, утвореної за даний проміжок часу. Після закінчення реакції кількість утвореної оцтової кислоти буде еквівалентна кількості взятого 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 (рівняння 5.17).

## 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 за допомогою піпетки 5 мл проби. Пробу виливають до іншої колби, де міститься 50 мл дистильованої води. У воді реакція гідролізу гальмується. Момент виливання проби у воду приймають за початок реакції. Колбу, в якій залишилася суміш, закривають гумовою пробкою.

Пробу, що вилили у воду, титрують розчином NaOH за присутності фенолфталеїну до блідо-рожевого забарвлення, що не зникає протягом 15...20 с. Об'єм розчину NaOH ( $V_0$ ), що пішов на титрування, визначається вмістом в пробі хлоридної кислоти. Наступні проби суміші об'ємом 5 мл відбирають з колби через 15, 30, 45 і 60 хвилин після початку реакції, кожного разу проводячи титрування розчином NaOH. Час взяття проби фіксують в момент її виливання в холодну воду.

За стандартних умов реакція закінчується приблизно через 24 години. Реакцію гідролізу можна прискорити. Для цього суміш, що залишилася в колбі після останнього титрування, нагрівають на водяній бані при температурі  $\sim 80^\circ\text{C}$  протягом 30...40 хвилин. Колбу при цьому нещільно закривають пробкою, щоб запобігти інтенсивному випаровуванню естеру. Після охолодження колби з суміші знову відбирають пробу об'ємом 5 мл і останній раз титрують її розчином NaOH.

Усі одержанні результати заносять до табл. 5.1.

Розрахунки та оформлення роботи. Якщо в рівняння (5.16) замість концентрацій естеру  $C_0$  і  $C_x$  підставити значення об'ємів лугу, що пішли на титрування відповідних проб розчинів естеру, то константу швидкості реакції гідролізу естеру визначають за рівнянням:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_\tau}, \quad (5.17)$$

де  $V_0$  – об'єм лугу, що пішов на титрування проби на початку реакції, мл;  $V_\tau$  – об'єм лугу, що пішов на титрування проби в момент часу  $\tau$ , мл;  $V_\infty$  – об'єм лугу, що пішов на титрування проби після реакції гідролізу, мл.

За рівнянням (5.17) розраховують константу швидкості реакції в кожний момент часу і знаходять середнє арифметичне значення  $k$ . Далі за рівнянням (5.6) розраховують період піврозпаду естеру ( $\tau_{0,5}$ ).

Таблиця 5.1 – Результати титрування розчину 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			
6		$\infty$			–

## Завдання для самостійної роботи

### Приклади розв'язання типових завдань

**Приклад 5.1.** Визначте константу швидкості і порядок реакції розкладу щавлевої кислоти в концентрованій сульфатній кислоті за температури 323 К. Через певні проміжки часу з суміші, що містила 0,025 М розчин  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , відбирали проби об'ємом 10 мл і визначали об'єм розчину калій перманганату –  $\text{KMnO}_4$ , що пішов на їх титрування. При цьому були одержані такі результати.

Час реакції, год.	0	2	4	7	10	15
Об'єм $\text{KMnO}_4$ , 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  $\tau$ .

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

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

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

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

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

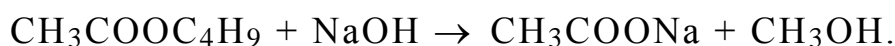
$$k_{15} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{V_0}{V_5} = \frac{1}{15} \ln \frac{11,45}{3,05} = 0,0880 \text{ год.}^{-1}.$$

Знаходимо середнє арифметичне значень константи швидкості:

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

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

**Приклад 5.2.** 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 в момент часу.

Підставляємо значення концентрації NaOH в розчині для кожного моменту часу, коли відбулося її визначення. За результатами титрування досліджуваного розчину розрахуємо константу швидкості реакції омилення бутилового естеру оцтової кислоти:

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

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

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

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

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

Знаходимо середнє арифметичне значень константи швидкості:

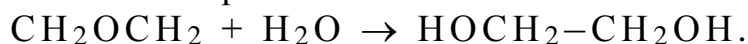
$$k_{cp} = \frac{2,004 + 1,960 + 1,976 + 1,993 + 1,953}{5} = 1,977 \text{ л/моль}\cdot\text{хв}.$$

Розраховані величини константи швидкості практично не відрізняються від її середньоарифметичного значення: можна вважати, що це реакція II-го порядку. Відповідь:  $n = 2$ ;  $k = 1,977 \text{ л/моль}\cdot\text{хв}$ .



### Задачі для самостійного розв'язання

5.1 Визначити 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	$\infty$
Об'єм розчину, мл	18,48	18,05	17,621	16,71	15,22	12,29

Відповідь:  $n = 1$ ;  $k = 2,46 \cdot 10^{-3} \text{ хв.}^{-1}$ .

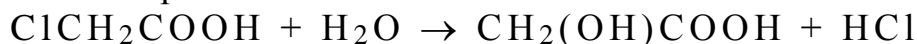
5.2 Визначити константу швидкості реакції розкладання гідроген пероксиду у водному розчині, яка перебігає за рівнянням:  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ .

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 $\text{KMnO}_4$ , мл	23,6	18,1	14,8	9,4	5,8	3,7

Відповідь:  $n = 1$ ;  $k = 0,046 \text{ хв.}^{-1}$ .

5.3 Визначити константу швидкості реакції гідролізу хлороцтової кислоти, яка перебігає за таким рівнянням:

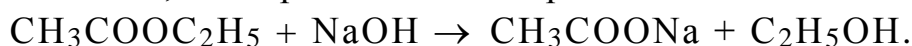


Кінетику реакції досліджували титруванням проб однакового об'єму лугом. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	295	404	600	780	$\infty$
Об'єм лугу, мл	12,9	14,5	15,0	15,8	16,4	20,5

Відповідь:  $n = 1$ ;  $k = 8 \cdot 10^{-4} \text{ хв.}^{-1}$ .

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

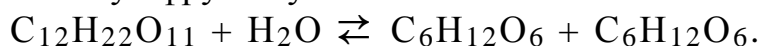


Кінетику реакції досліджували титруванням проб суміші однакового об'єму хлоридною кислотою. При цьому одержані такі результати.

Час реакції, хв.	0	4,9	10,4	28,2	$\infty$
Об'єм 0,01 М розчину $\text{HCl}$ , мл	61,95	50,59	42,40	29,35	14,90

Відповідь:  $n = 2$ ;  $k = 2,35 \text{ л/моль} \cdot \text{хв.}$

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

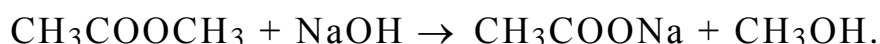


Розчин цукру обертає площину поляризації світла праворуч, а суміш глюкози і фруктози – ліворуч. Кут обертання  $\alpha$  в обох випадках пропорційний концентрації розчинних речовин. Таким чином, швидкість гідролізу цукру можна визначати за зміною кута обертання. Визначити константу швидкості і порядок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

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

Відповідь:  $n = 1$ ;  $k = 0,00344 \text{ хв}^{-1}$ .

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

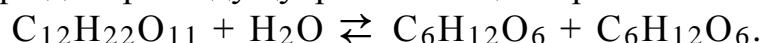


Кінетику реакції досліджували за зменшенням концентрації розчину NaOH, яку визначали титрометричним методом. Вихідні концентрації лугу і естеру були однакові. При цьому одержані такі результати.

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

Відповідь:  $n = 2$ ;  $k = 11,6 \text{ л/моль}\cdot\text{хв}$ .

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

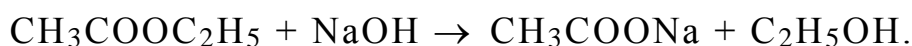


У процесі реакції об'ємним йодометричним методом визначали зміну концентрації цукрози з часом. При цьому одержані такі результати.

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

Відповідь:  $n = 1$ ;  $k = 0,00539 \text{ л/моль}\cdot\text{хв}$ ;  $\tau_{0,5} = 128,6 \text{ хв}$ .

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



Вихідні концентрації естеру і натрій гідроксиду були однакові. Кінетику реакції досліджували за зменшенням концентрації вихідних речовин. 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

Відповідь:  $n = 2$ ;  $k = 0,923 \text{ л/моль}\cdot\text{хв}$ .

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

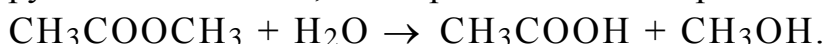


Кінетику реакції досліджували вимірюючи через певні проміжки часу об'єм кисню, що виділявся у процесі реакції. При цьому одержані такі результати.

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

Відповідь:  $n = 1$ ;  $k = 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ; 2120 с.

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

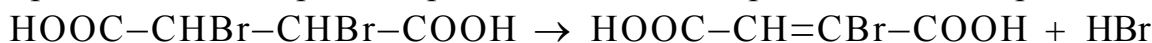


Кінетику реакції досліджували титруванням проб суміші об'ємом 2 мл 0,05М розчином NaOH. При цьому одержані такі результати.

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

Відповідь:  $n = 1$ ;  $k = 5,31 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{хв.}$

5.11 Під час нагрівання розчину дибромянтарної кислоти остання розкладається на броммалеїнову і HBr. Визначити константу швидкості і порядок реакції розкладання дибромянтарної 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

Відповідь:  $n = 1$ ;  $k = 0,004 \text{ хв.}^{-1}$ .

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



Кінетику реакції досліджували шляхом титрування 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 $\text{KMnO}_4$ , мл	23,89	20,55	19,3	17,2	14,5	10,95

Відповідь:  $n = 1$ ;  $k = 0,046 \text{ хв.}^{-1}$ .

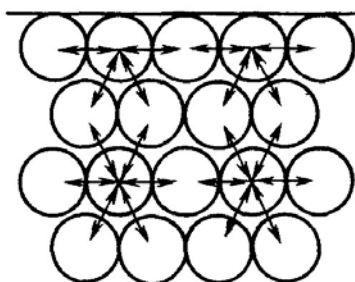
## Розділ 6. Адсорбційні процеси на поверхні розділу фаз

### Теоретична частина

#### 6.1 Адсорбція речовин на рідкій поверхні

##### Поверхневий натяг.

Поверхневий шар рідин за своїми властивостями суттєво відрізняється від їх внутрішніх шарів. Кожна молекула в об'ємі рідини притягує до себе сусідні молекули й одночасно з такою самою силою рівномірно притягується молекулами, що оточують її. Рівнодіюча сил міжмолекулярної взаємодії при цьому дорівнює нулю. В іншому стані перебувають молекули, що знаходяться в поверхневому шарі рідини. На них діють сили притягання тільки від молекул нижньої півсфери. Дією молекул газу, що знаходяться над поверхнею рідини, можна знехтувати.



Рівнодіюча сил міжмолекулярної взаємодії у цьому разі направлена від поверхні в об'єм рідини. Тобто, молекули на поверхні рідини завжди перебувають під дією сили, яка намагається втягнути їх у середину рідини (рис. 6.1).

Рисунок 6.1 – Схема дії міжмолекулярних сил на поверхні та в об'ємі рідини

Сила, що діє на одиницю довжини межі поділу називається **поверхневим натягом** –  $\sigma$ . Вимірюється поверхневий натяг у Дж/м<sup>2</sup> або Н/м. При підвищенні температури поверхневий натяг рідин зменшується і за критичної температури, коли зникає різниця між рідиною та паром, дорівнює нулю.

##### Поверхнево-активні речовини.

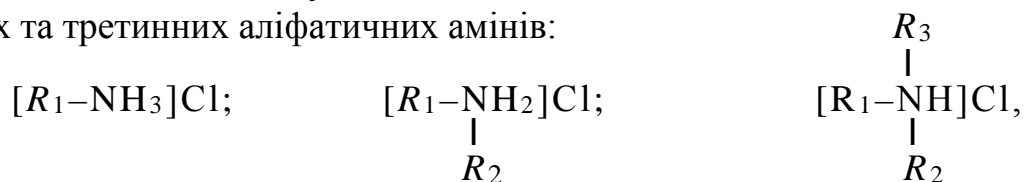
Поверхня розділу завжди має надлишок поверхневої енергії, що дозволяє адсорбуватися (накопичуватися) на межі поділу фаз речовинам, які називають **поверхнево-активними** (ПАР). При цьому поверхневий натяг рідини знижується. Молекули ПАР мають дифільну будову і складаються з неполярного карбонового радикалу і полярної гідрофільної функціональної групи.

Усі існуючі ПАР поділяють на чотири групи.

**Аніоноактивні ПАР** – сполуки, що дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного аніону. До ПАР такого типу відносять, наприклад:

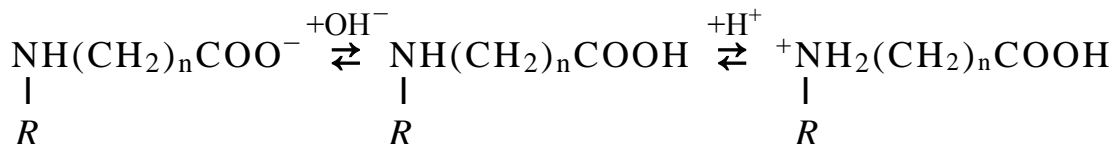
- вищі карбонові кислоти та їх солі (мила) загальної формули  $R-COOMe$ ;
- алкілсульфати,  $R-OSO_2OMe$ , де  $R$  – карбоновий радикал, а  $Me$  – лужний метал.

**Катіоноактивні ПАР** – сполуки, що дисоціюють у воді з утворенням поверхнево-активного катіону. До катіоноактивних ПАР відносять солі первинних, вторинних та третинних аліфатичних амінів:



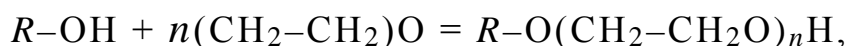
де  $R_1, R_2, R_3$  – карбонові радикали (однакові або різні).

**Амфолітні ПАР** – сполуки, що містять дві функціональні групи, одна з яких носить кислотний, а інша основний характер. До амфолітних ПАР відносять амінокислоти, молекули яких містять карбоксильну та амонійну групи. Залежно від *pH* середовища амінокислоти можуть виявляти властивості як аніоноактивних, так і катіоноактивних ПАР:



**Неіоногенні ПАР** – сполуки, що під час розчинення не дисоціюють на іони, а поверхнево-активні властивості виявляє вся молекула ПАР. Прикладом таких ПАР є оксиетиловані сполуки. Їх молекули одержують шляхом додання молекул оксиду етилену –  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  до спиртів, карбонових кислот, амінів.

Так, оксиетиловані спирти утворюються за реакції:



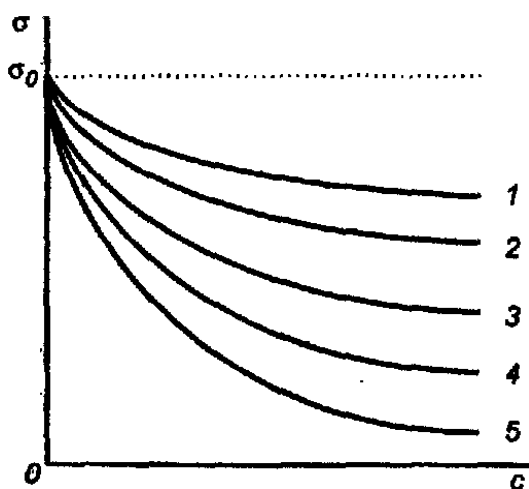
де *n* – число оксиетиленових груп у молекулі ПАР.

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

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bC), \quad (6.1)$$

де  $\sigma$  і  $\sigma_0$  – поверхневий натяг розчину і розчинника відповідно; *C* – молярна концентрація розчину ПАР; *a* і *b* – емпіричні коефіцієнти (значення коефіцієнту «*a*» є єдиним для всього гомологічного ряду ПАР, а «*b*» має певне значення для кожного члена цього ряду).

Графічну залежність поверхневого натягу розчинів органічних кислот від їх концентрації (ізотерму поверхневого натягу) наведено на рис. 6.2. Зміна поверхневого натягу розчинів ПАР від їх концентрації  $-\partial\sigma/\partial C$  є мірою поверхневої активності ПАР. Тобто **поверхнева активність** речовин характеризує їх здатність знижувати поверхневий натяг на межі поділу фаз. Одиницею вимірювання поверхневої активності є [Гіббс]:  $1G = \text{Дж}\cdot\text{м}/\text{моль}$ . Для визначення поверхневої активності ПАР проводять дотичну до кривої « $\sigma-C$ » у



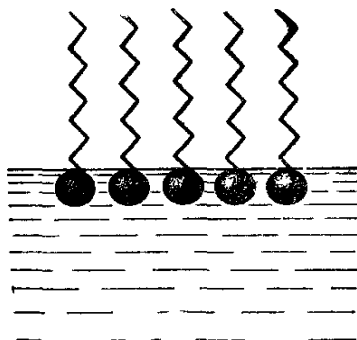
точці її перетину з віссю ординат і розраховують тангенс кута нахилу, який чисельно дорівнює  $\partial\sigma/\partial C$ . Більш докладно методика визначення поверхневої активності ПАР наведена нижче у прикладі 6.1.

**Рисунок 6.2** – Ізотерми поверхневого натягу розчинів кислот: 1 – оцтової,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 2 – пропіонової,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ; 3 – масляної,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ; 4 – валеріанової,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ ; 5 – капронової,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

Поверхнева активність ПАР залежить від будови їх молекул. *Дюкло і Траубе* встановили, що в гомологічному ряду органічних кислот і спиртів подовження вуглеводневого радикалу на кожену групу  $\text{CH}_2$  призводить до збільшення їх поверхневої активності в 3,0...3,5 рази.

#### Адсорбція ПАР.

**Адсорбція** – це процес накопичення речовин на поверхні розділу фаз. Поверхня рідини являє собою однорідну плоску поверхню розділу. Адсорбція речовин відбувається в поверхневому шарі рідини, який називають адсорбційним шаром. 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. 6.3). На поверхні неполярних рідин орієнтація молекул ПАР протилежна: радикали повернені в бік рідини, а функціональні групи – в бік повітря.



**Рисунок 6.3 – Адсорбція молекул ПАР на поверхні полярної рідини**

Адсорбція ПАР на поверхні рідин розраховується за рівнянням Гіббса:

$$G = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C}, \quad (6.2)$$

де  $G$  – адсорбція, моль/м<sup>2</sup>;  $C$  – концентрація розчину ПАР, моль/м<sup>3</sup>;  $R$  – універсальна газова стала, 8,314 Дж/моль·К;  $T$  – температура, К;  $d\sigma/dC$  – поверхнева активність.

Чисельно питома адсорбція дорівнює зміні концентрації компонента в адсорбційному шарі рідини порівняно з його концентрацією в об'ємі рідини, яка віднесена до одиниці площини адсорбційного шару.

### **6.2 Адсорбція речовин на твердій поверхні**

Поверхня твердих тіл має надлишок поверхневої енергії за рахунок неврівноважених зв'язків у кристалічних ґратках, що дозволяє їм адсорбувати з навколишнього середовища різні речовини.

Тверді тіла, що здатні адсорбувати на своїй поверхні інші речовини, називають **адсорбентами** або сорбентами, а речовину, що адсорбується на поверхні сорбенту – **адсорбтивом**. На величину адсорбції суттєво впливає хімічна природа та геометрія (профіль) поверхні сорбенту. Особливе значення мають при цьому нерівності поверхні (виступи), на яких адсорбція відбувається найбільш інтенсивно. Чим більша поверхня сорбенту, тим вища його здатність адсорбувати речовини. Сучасні сорбенти – це звичайно порошки або поруваті тіла з дуже розвиненою поверхнею. Кількісною характеристикою адсорбції є питома адсорбція – кількість речовини, що адсорбується одиницею поверхні або одиницею маси сорбенту. Вимірюють питому адсорбцію в моль/м<sup>2</sup> або моль/г.

Сучасна класифікація поділяє сорбенти на мінеральні, вуглецеві і полімерні. До мінеральних відносять алюмосилікати (цеоліти, бентоніти) та силікагель – , пористий висушений гель полімерної силікатної кислоти. На поверхні силікагелю розташована велика кількість груп  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , завдяки чому він добре адсорбує воду та інші полярні речовини, які здатні утворювати водневі зв'язки.

Найбільш поширеним вуглецевим сорбентом є активоване вугілля. Одержують його випалюванням вугілля за присутності води; при цьому всередині матеріалу вигоряють смолисті речовини, розвивається пористість і збільшується питома поверхня. Активоване вугілля добре адсорбує з водних розчинів неполярні або слабо полярні речовини.

Серед полімерних сорбентів найбільш поширені іонообмінні смоли – іоніти. **Іоніти** – органічні полімери, що містять активні іоногенні групи. Іоніти мають матричну структуру, до складу якої входять зафіксовані в матриці іони. Ці іони здатні під час контакту іонітів з розчинами електролітів обмінюватися на іони, що знаходяться в розчині. Якщо фіксованими іонами є катіони, то іоніт виконує роль катіоніту, якщо ж матриця має негативний заряд, то такий іоніт є аніонітом.

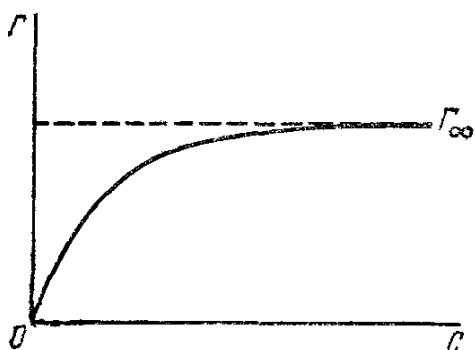
Теорія фізичної адсорбції. У 1916 році Ленгмюр сформулював основні положення теорії фізичної адсорбції:

- адсорбція молекул адсорбтиву відбувається не на всій поверхні сорбенту, а тільки на її активних центрах;
- на кожному активному центрі адсорбується тільки одна молекула;
- сили взаємодії між молекулами адсорбтиву і сорбентом – міжмолекулярні;
- процес адсорбції оборотний, тобто молекули адсорбтиву періодично відриваються від поверхні сорбенту і їх місце займають інші молекули;
- взаємодія між сусідніми адсорбованими молекулами відсутня.

Ґрунтуючись на цих положеннях Ленгмюр вивів рівняння, що описує адсорбцію речовин на твердій поверхні сорбентів:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{bC}{1 + bC}, \quad (6.3)$$

де  $\Gamma_{\infty}$  – максимальна адсорбція, яка відповідає моменту, коли на поверхні сорбенту утворюється суцільний мономолекулярний шар адсорбтиву;  $C$  – концентрація розчину адсорбтиву;  $b$  – стала, що характеризує енергію міжмолекулярної взаємодії адсорбтиву і сорбенту.

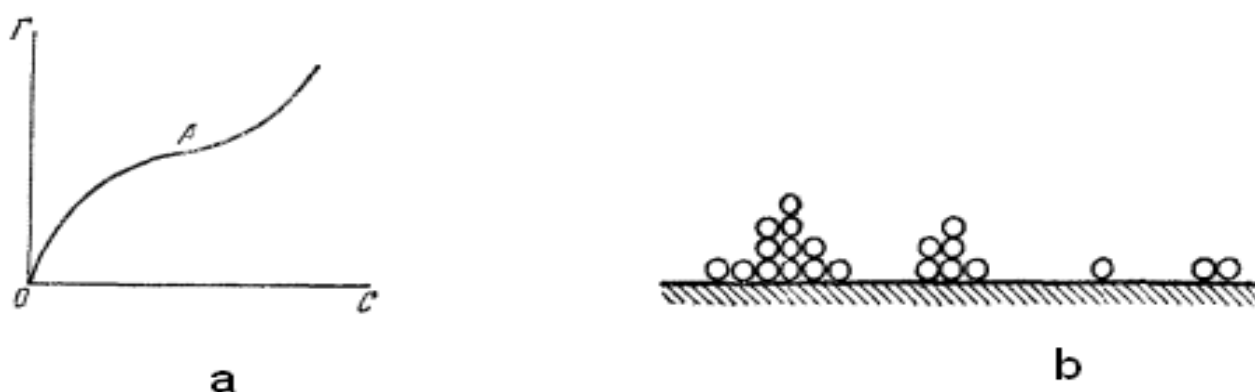


Рівняння Ленгмюра добре описує ізотерму адсорбції – залежність величини адсорбції від концентрації розчину (рис. 6.4), даючи при відносно малих і відносно великих значеннях концентрації розчинів лінійні ділянки на графіку, які добре узгоджуються з існуючими експериментальними даними.

Рисунок 6.4 – Ізотерма адсорбції Ленгмюра

### Теорія полімолекулярної адсорбції.

Теорія Ленгмюра не бездоганна: вона не може пояснити процеси адсорбції в капілярних системах та на поверхні порошкоподібних сорбентів, в теорії також не враховується взаємодія між молекулами адсорбтиву. Пізніше була запропонована теорія **полімолекулярної адсорбції**, яка дістала назву – «теорія БЕТ» за першими літерами прізвищ її авторів – Брунауер, Еммет і Теллер. Автори зберегли основні положення теорії Ленгмюра, згідно яких на поверхні сорбенту розташовані активні центри, здатні утримувати молекули адсорбтиву. Додатковим припущеннями були їх уявлення, що кожна молекула з першого ряду адсорбованих молекул може бути центром адсорбції для молекул другого шару, молекули другого шару в свою чергу є центрами адсорбції для молекул третього шару і так далі (рис. 6.5 б). У таких випадках крива залежності величини адсорбції від концентрації розчину круто підіймається вгору починаючи від точки *A* – точки перегину *S*-подібної ізотерми адсорбції (рис. 6.5 а).



**Рисунок 6.5 – Ізотерма адсорбції (а) і схема адсорбційного шару (б) під час полімолекулярної адсорбції**

### Рівняння Фрейндліха.

Емпіричне рівняння Фрейндліха дозволяє визначати адсорбцію, що відбувається на сорбентах з дуже розвиненою поверхнею – пористих тілах або високодисперсних порошках. Величину питомої адсорбції речовин на твердих сорбентах, яка відбувається з розбавлених розчинів, розраховують за рівнянням:

$$\Gamma = K \cdot C^{1/n}, \quad (6.4)$$

де *C* – рівноважна концентрація розчину адсорбтиву; *K* і  $1/n$  – емпіричні коефіцієнти, сталі для кожної пари "адсорбтив-сорбент".

Ізотерма Фрейндліха, зовнішній вигляд якої наведено на рис. 6.6а, відрізняється від ізотерми Ленгмюра відсутністю області насиченості  $\Gamma_{\infty}$ . Це пояснюється тим, що на розвиненій поверхні сорбенту під час адсорбції з розбавлених розчинів неможливо досягти такого стану, коли молекули адсорбтиву повністю заповнюють всі активні центри сорбенту. Рівняння ізотерми Ленгмюра в логарифмічній формі дозволяє визначати емпіричні коефіцієнти рівняння 6.4.



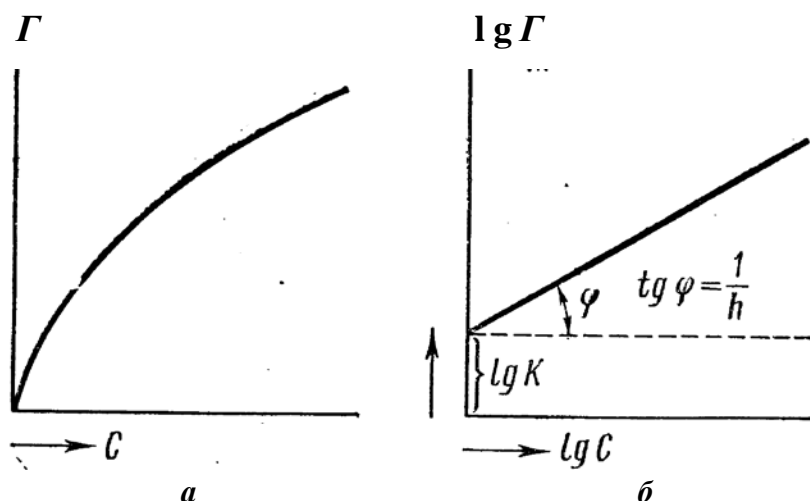


Рисунок 6.6 – Вигляд ізотерми адсорбції Фрейндліха в звичайній (а) і логарифмічній (б) формах

### Контрольні питання для самоперевірки

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

## Лабораторна робота № 6

### Визначення поверхневого натягу водних розчинів спиртів

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 поверхневого натягу; розрахувати величину адсорбції пропанолу і бутанолу.

### Сталагмометричний метод визначення поверхневого натягу

Сталагмометричний метод визначення поверхневого натягу рідин ґрунтується на визначенні числа крапель, що витікають з капіляру сталагмометра.

Сталагмометр являє собою скляну трубку (рис. 6.7), на якій нанесено дві позначки – 1 і 2; середня частина трубки має кулясте розширення. Нижній кінець сталагмометра відшліфований у вигляді плоского диску, що дозволяє під час витікання рідини одержувати краплини однакової величини. На верхній кінець сталагмометра одягається гумова трубка з гвинтовим затиском, яким регулюють швидкість витікання рідини. Під час вимірювань сталагмометр міцно закріплюють на штативі у вертикальному положенні. Через гумову трубку за допомогою груші сталагмометр заповнюють рідиною вище позначки – 1, потім дають рідині самочинно витікати з капіляру. Коли рівень рідини співпадає з верхньою позначкою – 1, починають рахунок крапель; припиняють рахунок, коли рівень рідини дійде до нижньої позначки – 2.

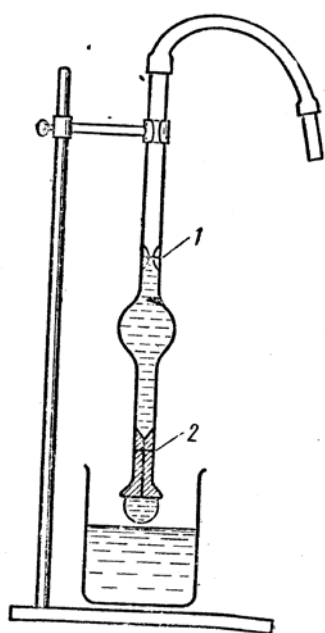


Рисунок 6.7 – Сталагмометр

Поверхневий натяг рідини, яка повільно витікає з капіляра, є силою, що направлена в об'єм капіляру, в даному випадку – догори. Відрив краплі від капіляру настає, коли її вага перевищить силу поверхневого натягу рідини. Таким чином, можна вважати, що маса краплі рідини, яка витікає з сталагмометру є величиною – прямо пропорційною поверхневому натягу цієї рідини.

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

$$\sigma_p = \sigma_0 \cdot \frac{\rho_p \cdot n_0}{\rho_0 \cdot n_p}, \quad (6.5)$$

де  $\sigma_0$  – поверхневий натяг води;  $\rho_0$  і  $\rho_p$  – густина води і досліджуваної рідини відповідно;  $n_0$  і  $n_p$  – число крапель води і досліджуваної рідини відповідно.

Значення поверхневого натягу і густини води залежно від її температури наведені в табл. 6.1; значення густини досліджуваних розчинів – у табл. 6.2. Таким чином, для визначення поверхневого натягу рідини необхідно розрахувати число крапель, що містяться між двома позначками сталагмометра, окремо для води і досліджуваної рідини.

Таблиця 6.1 – Поверхневий натяг і густина дистильованої води

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

### Методика виконання роботи

Техніка визначення. Перед початком роботи сталагмометр ретельно промивають дистильованою водою. За наведеною вище методикою визначають кількість крапель води, що витікає із сталагмометру. Вимірювання проводять за умов 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 двох крапель). Далі послідовно визначають середнє число крапель водних розчинів пропанолу і бутанолу, концентрації яких вказані у табл.6.2. Вимірювання починають з розчину найменшої концентрації. Одержані результати заносять до табл. 6.2.

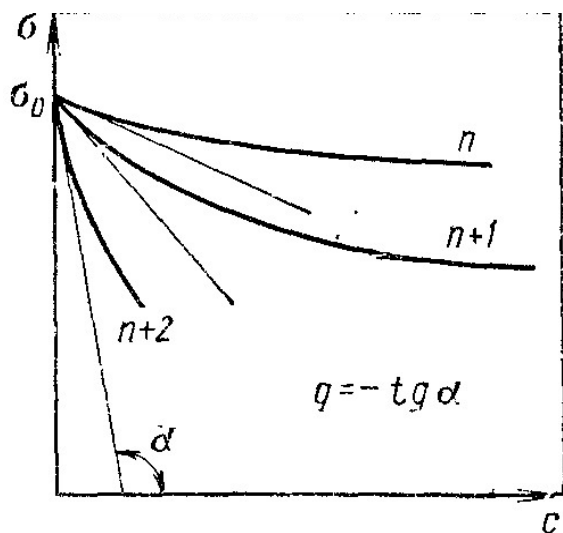
Таблиця 6.2 – Поверхневий натяг водних розчинів пропанолу і бутанолу

Досліджувана речовина	Концентрація розчину моль/л,	Густина розчину, г/мл	Число крапель, <i>n</i>			Поверхневий натяг, Дж/м <sup>2</sup>
			Дослід №1	Дослід №2	Середнє значення	
Дистильована вода	–	див. табл. 6.1				
Пропанол	0,0625	0,999				
Пропанол	0,125	0,998				
Пропанол	0,25	0,997				
Пропанол	0,5	0,994				
Бутанол	0,0625	0,998				
Бутанол	0,125	0,997				
Бутанол	0,25	0,995				
Бутанол	0,5	0,992				

### Розрахунки та оформлення роботи.

Значення поверхневого натягу водних розчинів пропанолу і бутанолу розраховують за рівнянням (6.5). За результатами розрахунків будують графічну залежність поверхневого натягу досліджуваних розчинів пропанолу та бутанолу від їх концентрації – ізотерми поверхневого натягу. На рис. 6.8 показано вигляд ізотерм поверхневого натягу для сусідніх членів гомологічного ряду спиртів.

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



натягу при максимально можливому розбавленні розчину:  $q = -(\partial\sigma/\partial C)_{C \rightarrow 0}$ . Графічно величину  $\partial\sigma/\partial C$  визначають як негативний тангенс кута нахилу дотичної, яку проводять до кривої  $\sigma = f(C)$ , у точці її перетину з віссю ординат:  $q = -\text{tg}\alpha$ .

**Рисунок 6.8 – Ізотерми поверхневого натягу розчинів одноатомних спиртів з карбоновим радикалом, що містить  $n$ ,  $n+1$  і  $n+2$  груп  $\text{CH}_2$ .**

Далі перевіряють одержані значення поверхневої активності пропанолу та бутанолу на відповідність їх правилу Дюкло-Граубе: величина поверхневої активності бутанолу повинна бути в 3...3,5 рази більша за значення поверхневої активності пропанолу.

Величину адсорбції пропанолу і бутанолу в розчинах певної концентрації розраховують за допомогою фундаментального рівняння адсорбції Гіббса (формула 6.2). Значення концентрації розчинів, за яких необхідно визначити адсорбцію, надаються викладачем. Для визначення поверхневої активності спиртів у вказаних розчинах –  $\partial\sigma/\partial C$  у відповідних точках ізотерм до кривої проводять дотичну і визначають тангенс кута її нахилу. Отримане значення  $\partial\sigma/\partial C$  підставляють до рівняння Гіббса і розраховують величину адсорбції спирту. Результати розрахунків заносять до табл. 6.3.

Більш докладно методика розрахунків поверхневої активності і адсорбції спиртів наведена в прикладі 6.1.

**Таблиця 6.3 – Поверхнева активність і адсорбція пропанолу і бутанолу**

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

## Лабораторна робота № 7

### Адсорбція оцтової кислоти активованим вугіллям

Обладнання та хімічний посуд: ваги аналітичні ВРЛ-200; піпетки ємністю 5, 10 і 25 мл; конічні колби ємністю 250 мл с притертими пробками; мірні циліндри ємністю 10, 25, 50 і 100 мл; бюретки ємністю 25 мл; скляні лійки.

Реактиви та матеріали: 0,4 М розчин етанової (оцтової) кислоти; 0,1 М розчин натрій гідроксиду; спиртовий розчин фенолфталеїну; активоване вугілля; фільтрувальний папір.

Мета роботи: Визначити величину питомої адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі. Побудувати ізотерму адсорбції і визначити значення емпіричних коефіцієнтів у рівнянні Фрейндліха.

### Методика виконання роботи

Техніка визначення. Відповідно даним, наведеним у табл. 6.4, готують розчини оцтової кислоти необхідного об'єму і концентрації. Приготування розчинів здійснюється шляхом розведення водою 0,4 М розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Для цього користуються правилом "хреста". Приготовлені розчини переносять до пронумерованих колб ємністю 250 мл з притертими пробками.

Таблиця 6.4 – Значення концентрацій розчинів оцтової кислоти

Номер колби	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Концентрація кислоти, моль/л	0,0125	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4
Об'єм розчину, мл	150	150	150	150	120	110

Точна концентрація приготовлених розчинів оцтової кислоти в кожній колбі визначається шляхом їх титруванням 0,1 М розчином натрій гідроксиду за присутності індикатору – фенолфталеїну. Розчин кислоти титрують стандартним розчином NaOH до появи блідо-рожевого забарвлення, що не зникає протягом 15...20 с. Для цього бюретку ємністю 25 мл заповнюють розчином NaOH. З колби №6 піпеткою відбирають в дві конічні колби по 5 мл розчину, з колби №5 – в інші дві конічні колби дві проби по 10 мл розчину, а з інших колб – дві проби по 25 мл розчину кислоти. Титрування кожного розчину проводять двічі, після чого визначають середнє арифметичне об'єму розчину NaOH, що пішов на титрування. Концентрації усіх розчинів оцтової кислоти, які надалі будуть називатися вихідними концентраціями розраховують за формулою:

$$C_0 = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_k}, \quad (6.6)$$

де  $C_{\text{NaOH}}$  – молярна концентрація розчину NaOH, моль/л;  $V_{\text{NaOH}}$  – об'єм NaOH, що пішов на титрування розчину оцтової кислоти, мл;  $V_k$  – об'єм кислоти, взятий для титрування, мл.

Таким чином після титрування в кожній з шести колб залишиться по 100 мл розчинів кислоти. У кожену колбу додають таблетки активованого вугілля загальною масою 2 г. Колби закривають пробками і ретельно збовтують протягом 30 хвилин. Після чого розчини з кожної колби фільтрують через паперові фільтри, як це показано на рис. 6.9. При цьому в лійку вкладають гладкі фільтри з фільтрувального паперу. Фільтр повинен щільно прилягати до стінок лійки. Лійку для фільтрування вибирають таку, щоб фільтр не доходив до її країв на 5...10 мм. Перед початком фільтрування фільтр змочують водою. Фільтри виготовляють з круглого листа фільтрувального паперу дворазовим згинанням його так, як показано на рис. 6.10.



Рисунок 6.9 – Фільтрування розчину оцтової кислоти, що містить вугілля

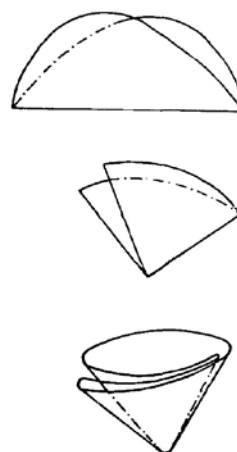


Рисунок 6.10 – Виготовлення гладкого паперового фільтру

З фільтрованих розчинів за допомогою піпетки в дві конічні колби відбирають такі ж кількості фільтрату, як це робили під час попереднього титрування. Концентрацію оцтової кислоти в фільтратах після її адсорбції на активованому вугіллі визначають шляхом титрування 0,1М розчином натрій гідроксиду за присутності фенолфталеїну. Титрування проводять двічі і беруть середнє арифметичне значення об'єму NaOH, що пішов на титрування.

Розрахунки та оформлення роботи. Концентрацію оцтової кислоти в розчинах після її адсорбції на активованому вугіллі називають рівноважною концентрацією  $C_p$  і визначають за формулою (6.6).

Далі розраховують величину питомої адсорбції оцтової кислоти за рівнянням:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{m}, \quad (6.7)$$

де  $m$  – маса доданого до розчину кислоти активованого вугілля, г.

Результати досліджень і розрахунків заносять до табл. 6.5. За одержаними даними будують графічну залежність  $\lg \Gamma - \lg C_p$ . Відповідно рівнянню (6.8) ця залежність описується прямою лінією, яка перетинає вісь ординат –  $\lg \Gamma$  на відстані, що дорівнює  $\lg K$  від початку координат, і нахилена до осі абсцис –  $\lg C_p$  під кутом, тангенс якого чисельно дорівнює коефіцієнту  $1/n$ .

Таблиця 6.5 – Результати дослідження адсорбція оцтової кислоти з розчинів

Номер колби	$C_0$ , моль/л	$C_p$ , моль/л	$\Gamma$ , моль/г	$\lg C_p$	$\lg \Gamma$
№ 1					
№ 2					
№ 3					
№ 4					
№ 5					
№ 6					

Одержані значення коефіцієнтів  $K$  і  $1/n$  підставляють до рівняння ізотерми Фрейндліха, що дозволяє розрахувати величину питомої адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям з її розчинів будь-якої концентрації.

Більш докладно методика графоаналітичного визначення коефіцієнтів рівняння Фрейндліха наведена в прикладі 6.2.

### Завдання для самостійної роботи

#### Приклади розв'язання типових завдань

**Приклад 6.1.** За температури 298 К визначте поверхневу активність гексанолу та величину його адсорбції у водному розчині, концентрація якого становить  $C^* = 3 \cdot 10^{-2}$  кмоль/м<sup>3</sup>. Залежність поверхневого натягу розчину гексанолу від концентрації приведена нижче у таблиці.

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

Розв'язок.

Будуємо графік ізотерми поверхневого натягу розчину гексанолу (рис. 6.11). У точці, що відповідає концентрації розчину  $3 \cdot 10^{-2}$  кмоль/м<sup>3</sup>, проводимо дотичну до кривої і визначаємо тангенс кута її нахилу –  $\alpha$ , який чисельно дорівнює значенню поверхневої активності гексанолу в даному розчині:

$$q = -\partial\sigma/\partial C.$$

Розміри відрізків, що відсікаються дотичною на осях координат, повинні братися в тих же розмірностях, які показані на осях графіку.

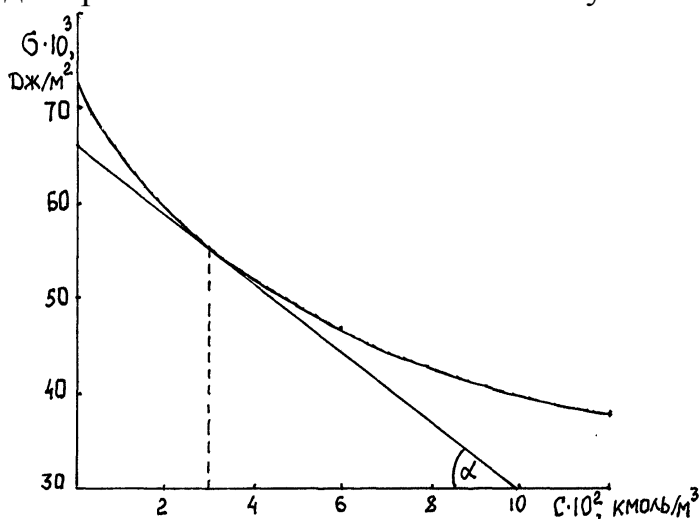


Рисунок 6.11 – Ізотерма поверхневого натягу водного розчину гексанолу

Поверхнева активність гексанолу за вказаної концентрації розчину дорівнює:

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

Адсорбція ПАР на поверхні рідини визначається за рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C} = -\frac{3 \cdot 10^{-2}}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 298} \cdot (-0,367) = 4,45 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2.$$

**Приклад 6.2** Визначте константи в рівняння ізотерми адсорбції Фрейндліха, якщо під час дослідження адсорбції оцтової кислоти на активованому вугіллі з водних розчинів об'ємом 200 мл були одержані такі результати:

№ досліду	1	2	3	4	5	6
Маса вугілля $m$ , г	3,96	3,94	4,00	4,12	4,04	4,00
Вихідна концентрація оцтової кислоти ( $C_0$ ), моль/л	0,503	0,252	0,126	0,063	0,0315	0,0158
Концентрація кислоти після її адсорбції на вугіллі ( $C$ ), моль/л	0,434	0,202	0,0899	0,0347	0,0113	0,0033

Розв'язок. Константи  $K$  і  $1/n$  у рівнянні Фрейндліха (6.4) визначають шляхом підстановки значень адсорбції –  $\Gamma$ , визначених за різних концентрацій –  $C$  у логарифмічну форму рівняння:

$$\lg \Gamma = \lg K + \frac{1}{n} \lg C. \quad (6.8)$$

Така форма рівняння дозволяє побудувати лінійну залежність " $\lg \Gamma - \lg C$ ". Одержана пряма лінія перетинає вісь ординат « $-\lg \Gamma$ » на відстані, що дорівнює  $\lg K$  від початку координат. Пряма нахилена до осі абсцис « $-\lg C_p$ » під кутом, тангенс якого чисельно дорівнює коефіцієнту  $1/n$ .

Розрахунок величини адсорбції оцтової кислоти в кожному досліді здійснюється за формулою:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C}{m}. \quad (6.9)$$

Розраховані значення  $\lg \Gamma$  і  $\lg C$  заносять до табл. 6.6.

Таблиця 6.6 – Результати розрахунків адсорбції оцтової кислоти

№ досліду	1	2	3	4	5	6
Адсорбція $\Gamma$ , моль/г	0,0174	0,0127	0,0090	0,0069	0,0050	0,0030
$\lg C$	-0,36	-0,69	-1,05	-1,46	-1,95	-2,48
$\lg \Gamma$	-1,76	-1,90	-2,05	-2,16	-2,30	-2,52

За одержаними результатами будують графічну залежність " $\lg \Gamma - \lg C$ ", зовнішній вигляд якої наведено на рис. 6.12.



Одержана пряма лінія перетинає вісь  $\lg \Gamma$  на відстані, яка дорівнює  $\lg K = -1,72$ . Звідкіля знаходимо, що  $K = 0,02$ . Коефіцієнт  $1/n$  знаходимо за значенням тангенсу кута нахилу прямої:

$$\frac{1}{n} = \frac{(-2,4) - (-1,72)}{(-2,2)} = 0,31.$$

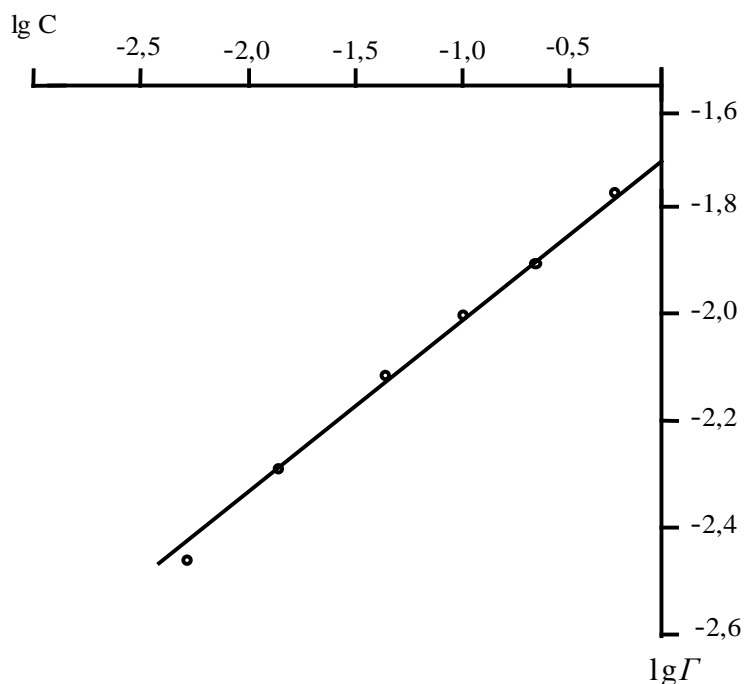


Рисунок 6.12 – Графічна інтерпретація логарифмічної форми рівняння Фрейндліха

### Задачі для самостійного розв'язання

№ 6.1-6.4. За даними табл. 6.7 графоаналітичним способом визначте поверхневу активність та величину адсорбції спиртів за вказаної концентрації розчину  $C^*$ . Поверхневий натяг води прийняти рівним  $72 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

Таблиця 6.7 – Поверхневий натяг водних розчинів спиртів

№ задачі	Речовина	Залежність поверхневого натягу водних розчинів спиртів від концентрації						
		Концентрація $C \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	7,8	15,6	<b>31,2*</b>	62,5	125	250
6.1	Бутиловий спирт, $C_4H_9OH$	Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	70,7	69,2	66,0	61,6	53,9	46,5
		Концентрація $C \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	1,90	<b>3,8*</b>	7,5	15	30	60
6.2	Аміловий спирт, $C_5H_{11}OH$	Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	70,4	69,2	66,7	61,7	55,3	46,6
		Концентрація $C \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,62	1,25	2,5	<b>3,7*</b>	7,4	14,7
6.3	Гексиловий спирт, $C_6H_{13}OH$	Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	70,7	69,4	66,5	63,3	57,0	47,7
		Концентрація $C \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,17	0,33	0,44	0,87	<b>1,73*</b>	3,45
6.4	Гептиловий спирт, $C_7H_{15}OH$	Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	71,2	69,7	69,0	64,6	57,9	50,4

№ 6.5-6.8. Залежність поверхневого натягу розчинів органічних кислот від їх концентрації за температури 288 К наведено в табл. 6.8. Графоаналітичним методом визначити поверхневу активність та величину адсорбції вказаних нижче кислот за концентрації їх розчинів  $C = 0,125$  моль/л. Поверхневий натяг води прийняти рівним  $73,4 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

Таблиця 6.8 – Поверхневий натяг водних розчинів кислот

№ задачі	Речовина	Залежність поверхневого натягу водних розчинів кислот від концентрації					
		Концентрація $C$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,0625	0,125	0,25	0,5	1,0
6.5	Оцтова кислота, $\text{CH}_3\text{COOH}$	Концентрація $C$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,0625	0,125	0,25	0,5	1,0
		Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	70,0	68,9	66,8	63,3	59,2
6.6	Пропіонова кислота, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	Концентрація $C$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,0312	0,0625	0,125	0,25	0,5
		Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	69,3	67,5	64,4	60,1	54,1
6.7	Масляна кислота, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	Концентрація $C$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,0156	0,0312	0,0625	0,125	0,25
		Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	68,6	65,8	61,2	55,2	47,9
6.8	Валеріанова кислота, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	Концентрація $C$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,0078	0,0156	0,0312	0,0625	0,125
		Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	67,2	63,6	58,0	51,2	43,9

6.9 За приведеними в таблиці даними адсорбції нітролігніну на глині побудуйте ізотерму адсорбції і визначте константи рівняння адсорбції Фрейндліха.

Концентрація розчину $C$ , мас.%	0,12	0,24	0,44	0,65	0,98	1,2
Адсорбція, $G \cdot 10^3$ , кг/кг	5,0	12,0	21,0	26,0	35,0	38,0

6.10 За приведеними в таблиці даними побудуйте ізотерму адсорбції доксицикліну на кремнеземі. Визначте якому рівнянню (Ленгмюра чи Фрейндліха) відповідають одержані результати. Наважка кремнезему становить 0,2 г, об'єм розчину 20 мл.

Концентрація розчину $C \cdot 10^4$ , моль/л	0,5	1	2	4	8
Адсорбція, $G \cdot 10^5$ , моль/г	0,68	1,08	1,53	1,9	2,26

№ 6.11-6.13. За даними таблиці 6.10 побудуйте ізотерму адсорбції. Графоаналітичним методом визначте константи в рівнянні адсорбції Фрейндліха і розрахуйте величину адсорбції за вказаної концентрації розчину  $C_x$ .

Таблиця 6.10 – Адсорбція органічних речовин на вугіллі

№ задачі	Речовина	Залежність адсорбції від концентрації розчину					$C_x$ , моль/л
		Концентрація, $C$ моль/дм <sup>3</sup>	0,62	1,26	4,71	8,82	
6.11	Капронова кислота	Адсорбція, $\Gamma$ моль/кг	8,01	11,1	20,4	24,8	0,38
		Концентрація, $C$ моль/дм <sup>3</sup>	0,08	0,27	0,55	1,20	
6.12	Альгінат натрію	Адсорбція, $\Gamma$ моль/кг	4,6	8,0	10,6	14,6	0,42
		Концентрація, $C$ моль/дм <sup>3</sup>	0,11	0,04	0,082	0,182	
6.13	Пектин цитрусовий	Адсорбція, $\Gamma$ моль/кг	0,68	1,19	1,58	2,18	0,15
		Концентрація, $C$ моль/дм <sup>3</sup>	0,08	0,27	0,55	1,20	

№ 6.14-6.15. За даними таблиці 6.11 побудуйте ізотерму адсорбції пари метанолу на вугіллі. Визначте константи в рівнянні адсорбції Фрейндліха і розрахуйте величину адсорбції за вказаного парціального тиску пари  $P_x$ .

Таблиця 6.11 – Адсорбція пари метанолу на вугіллі

№ задачі	Залежність адсорбції від парціального тиску метанолу					$P_x$ , моль/л
	Парціальний тиск метанолу $P$ , Па	5140	6420	7700	9020	
6.14	Адсорбція, $\Gamma$ моль/кг	8,9	9,7	10,5	11,7	3800
	Парціальний тиск метанолу $P$ , Па	1180	2460	3740	5020	
6.15	Адсорбція, $\Gamma$ моль/кг	7,0	7,5	7,8	8,1	4250
	Парціальний тиск метанолу $P$ , Па	1180	2460	3740	5020	

6.16 За приведеними в таблиці даними адсорбції вуглекислого газу на вугіллі побудуйте ізотерму адсорбції і визначте константи в рівнянні адсорбції Фрейндліха.

Рівноважний тиск, $P \cdot 10^{-2}$ , Н/м <sup>2</sup>	5	10	30	50	75	100
Адсорбція, $\Gamma \cdot 10^3$ , кг/кг	3,0	5,5	16,0	23,0	31,0	35,0



## Розділ 7. Дисперсні системи

### Теоретична частина

#### 7.1 Класифікація дисперсних систем

**Дисперсними** називаються системи, в яких одна або декілька речовин розподілені в середовищі іншої речовини у вигляді часточок певного розміру. Сукупність часточок подрібненої речовини називають **дисперсною фазою**, а середовище, в якій розподілені часточки – **дисперсійним середовищем**. Дисперсні системи мають дві ознаки: гетерогенність і дисперсність. Гетерогенність означає, що система складається як мінімум з двох фаз – частин системи, які мають одмінний від інших частин системи склад і будову і відокремлені видимою межею поділу. Дисперсність характеризує ступінь подрібненості часточок в системі.

Фаза вважається дисперсною, якщо речовина подрібнена, хоча б в одному напрямку. Якщо вона подрібнена за висотою, то утворюються плівки (тканини, пластини). Якщо речовина подрібнена за висотою і шириною, то утворюються волокна, нитки, капіляри. Нарешті, якщо речовина подрібнена за всіма напрямками, то утворюються порошки, суспензії і т. д.

Дисперсні системи класифікують 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 ( $a \approx 1 \dots 100$  нм) та молекулярно-дисперсні або гомогенні системи ( $a \leq 1$  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 в табл. 7.1, де стан речовин позначено літерами: *G* – газоподібний, *P* – рідкий і *T* – твердий.

Таблиця 7.1 – Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Назва системи	Приклади систем
<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, рідкий шоколад
		Золь	Мул у воді
<i>T</i>	<i>T</i>	Твердий золь	Сплави металів, емалі

Дисперсні системи колоїдного ступеню дисперсності з твердою дисперсною фазою та рідким дисперсійним середовищем звичайно називають колоїдними розчинами або ліозолями. Іноді їх називають просто золями. За характером інтенсивності міжмолекулярної взаємодії між часточками дисперсної фази і молекулами дисперсійного середовища золі поділяють на ліофобні (або гідрофобні, якщо дисперсійне середовище – вода) і ліофільні (гідрофільні). Ліофільні системи утворюються самочинно під час розчинення в придатному для них розчиннику. Вони стійкі і можуть існувати тривалий час без стабілізаторів. Часточки дисперсної фази таких золів здатні зв'язувати молекули дисперсійного середовища, утворюючи навколо себе сольватні (гідратні) оболонки. До ліофільних систем відносять розчини ПАР, 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. Як правило, ліофобні золі нестійкі, і часточки дисперсної фази в таких системах здатні злипатися між собою і повільно осідати. До ліофобних золів відносяться розбавлені водні розчини малорозчинних солей або основ. Мінеральні речовини в таких харчових продуктах, як молоко, бульйони звичайно знаходяться у вигляді ліофобних золів.

## 7.2 Методи одержання колоїднодисперсних систем

Колоїднодисперсні системи за розмірами своїх часточок займають проміжне положення між грубодисперсними і молекулярними системами. Відповідно всі 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.

### Методи диспергування.

**Механічне диспергування** полягає в розмелі речовин і розмішуванні одержаних порошків у рідині. Для цього застосовують млини різних типів.

**Електричне диспергування** застосовують для добування золів металів. Електроди з металу, золь якого мають добути, занурюють в рідину, зближують і подають електричну напругу. Між електродами виникає "вольтова дуга". У зоні її дії від електродів відриваються часточки металу, які переходять в рідке середовище, утворюючи золь.

**Ультразвукове диспергування** – ефективний метод руйнування неміцних речовин, таких як крохмаль, желатин. Механізм дії ультразвуку полягає в тому, що звукові хвилі створюють в об'ємі речовин порожнини, заповнені газом або рідиною. Поперединне стискання і розширення цих порожнин призводить до виникнення кавітаційних ударних хвиль, які руйнують та подрібнюють матеріал.

### Конденсаційні методи.

Конденсаційні методи поділяються на фізичні і хімічні. До фізичних відносять методи конденсації пари і заміни розчинника. **Метод конденсації пари** застосовують для утворення аерозолів. Якщо під час зниження температури тиск пари над рідиною перевищує значення її насиченого тиску, то утворюється

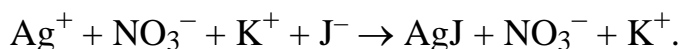
туман. **Метод заміни розчинника** застосовують для утворення ліозолів. Якщо до розчину додають інший розчинник, в якому розчинена речовина розчиняється значно гірше, то в доданому розчиннику утворюється золь цієї речовини.

**Метод хімічної конденсації** зводиться до утворення під час перебігу хімічних реакцій нерозчинних у воді речовин, молекули яких злипаються між собою, утворюючи часточки золю. До реакцій такого типу відносяться:

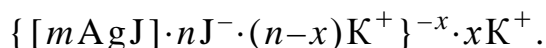
- відновлення, наприклад  $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$  – утворюється золь сірки;
- гідролізу, наприклад  $\text{NiCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{Ni}(\text{OH})_2$  – утворюється золь  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ;
- обміну, наприклад  $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}$  – утворюється золь  $\text{AgCl}$ .

### 7.3 Будова колоїдної міцели

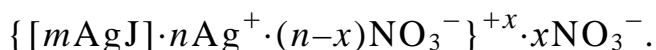
Виникнення зарядів у колоїдних часточок зумовлене вибірковою адсорбцією іонів на їх поверхні. Часточки дисперсної фази золь називають міцелами. **Міцела** – це складний агрегат молекул та іонів. Розглянемо будову міцели золю  $\text{AgJ}$ , одержаного реакцією між розбавленими розчинами  $\text{AgNO}_3$  та  $\text{KJ}$ . Запишемо рівняння реакції в іонній формі:



Якщо один з реагентів, наприклад  $\text{KJ}$ , узятий в надлишку, то він виконує роль **стабілізатору золю**. За таких умов тисячі молекул  $\text{AgJ}$  конденсуючись утворюють тверде ядро міцели  $[m\text{AgJ}]$ , де  $m$  – число молекул, що злиплися між собою. На поверхні ядра можуть адсорбуватися тільки споріднені ядру іони, тобто іони  $\text{J}^-$  або іони  $\text{Ag}^+$ . У даному випадку адсорбуватися буде « $n$ » іонів  $\text{J}^-$ , оскільки іони  $\text{Ag}^+$  у розчині після перебігу реакції відсутні. Іони  $\text{J}^-$ , які щільно прилягають до ядра, називають **потенціалвизначаючими**. Вони притягають з розчину протилежно заряджені іони  $\text{K}^+$ , які утворюють 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. Загалом міцела нейтральна, заряд несе на собі лише гранула. Одержана міцела буде мати таку формулу:



Якщо добути золь  $\text{AgJ}$  за тією ж обмінною реакцією, але за наявності в розчині надлишку  $\text{AgNO}_3$ , то роль потенціалвизначаючих іонів виконують іони  $\text{Ag}^+$ . Міцела золю при цьому має такий вигляд:



На рис. 7.1 зображені схеми вищеописаних міцел золю  $\text{AgJ}$ . Біля поверхні колоїдних часточок завжди виникає подвійний електричний шар іонів (ПЕШ). Під час броунівського руху або електрофорезу гранула разом з частиною протиіонів рухається до одного з електродів, а інші протиіони переміщуються до другого електроду. Швидкість переміщення часточки залежить від потенціалу на межі ковзання, що розділяє дві частини міцели, які взаємно переміщуються. Потенціал, що відповідає межі ковзання називають **електрокінетичним потенціалом** –  $\zeta$ .

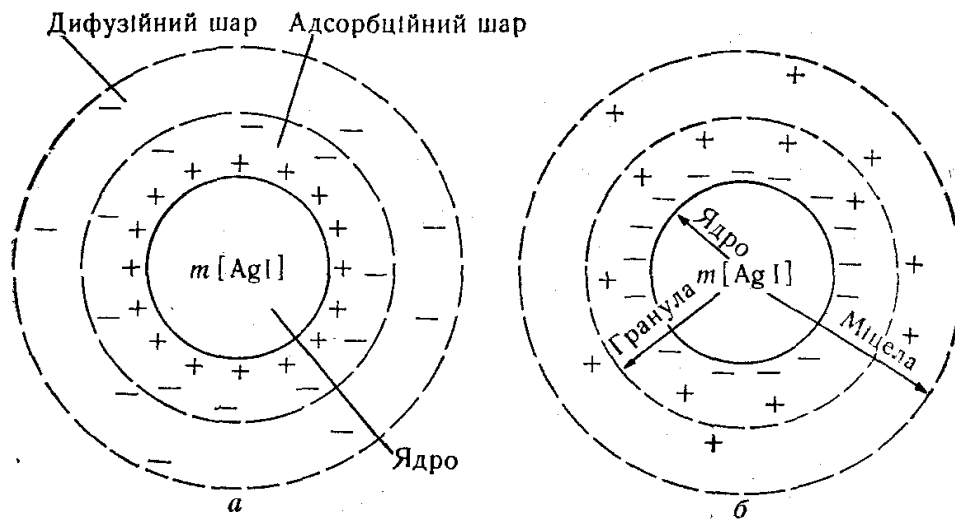


Рисунок 7.1 – Схеми будови міцел золю AgJ, добутого: *a* – за надлишку в розчині AgNO<sub>3</sub>; *б* – за надлишку в розчині KJ.

#### 7.4 Коагуляція колоїдних систем

Дисперсні системи мають велику питому поверхню поділу, і згідно законам термодинаміки вони мають бути нестійкими. Процеси, що призводять до злипання часточок дисперсної фази під дією міжмолекулярних сил, називаються **коагуляцією**. При цьому дисперсна фаза ліофобних золів утворює коагулят, який звичайно випадає в осад, тобто спостерігається руйнування дисперсної системи. Будь-яка зовнішня дія може викликати коагуляцію золів, наприклад, охолодження, тривалий діаліз, інтенсивне збовтування, додання до золів електролітів.

Більшість золів здатна зберігати індивідуальність своїх часточок. Стійкість золів що до коагуляції пояснюється наявністю на їх часточках зарядів і гідратної оболонки. Під час контакту міцел золю їх дифузійні шари перекриваються. Оскільки дифузійні шари мають однаковий заряд, це призводить до взаємного відштовхування часточок. Чим більша товщина дифузного шару, тим більше значення має  $\zeta$ -потенціал, а відповідно, вищою є стійкість золю. Якщо до золю додати електроліт, то в середовище поступає значна кількість вільних іонів, які потрапляючи до дифузійних шарів, зменшують їх товщину, нейтралізуючи частину протиіонів. Товщина дифузного шару золю при  $\zeta \leq 0,03\text{В}$  дорівнює нулю (всі протиіони зосереджені в адсорбційному шарі), і система миттєво коагулює.

Дослідним шляхом визначені основні **правила електролітної коагуляції**:

- коагуляцію спричиняє іон із зарядом, протилежним заряду гранули;
- для початку коагуляції необхідно, щоб концентрація електроліту (ммоль/л) перевищила мінімальну величину, яку називають порогом коагуляції;
- коагулююча здатність іонів посилюється при збільшенні їх зарядів.

Співвідношення порогів коагуляції одно-, дво- і тризарядних іонів відоме як правило Шульце-Гарді:

$$\gamma_{\pm 1} : \gamma_{\pm 2} : \gamma_{\pm 3} = 1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 = 1 : 0,016 : 0,0015.$$

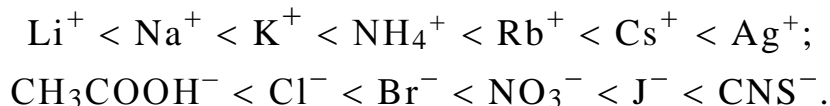
Коагулююча здатність іонів –  $p$ , як величина зворотна порогу коагуляції, дає таке співвідношення для іонів з різними зарядами:

$$p_{\pm 1} : p_{\pm 2} : p_{\pm 3} = 1 : 64 : 729$$



Труднощі під час одержання золів з однаковими характеристиками і недотримання однакових умов при визначенні порогів коагуляції часто не дає можливості одержати вказані вище співвідношення.

Коагулююча здатність іонів з однаковими зарядами посилюється при збільшенні ступеню їх гідратації. За цією ознакою іони розташовують в так звані **ліотропні ряди**. Ліотропні ряди однозарядних іонів мають такий вигляд:

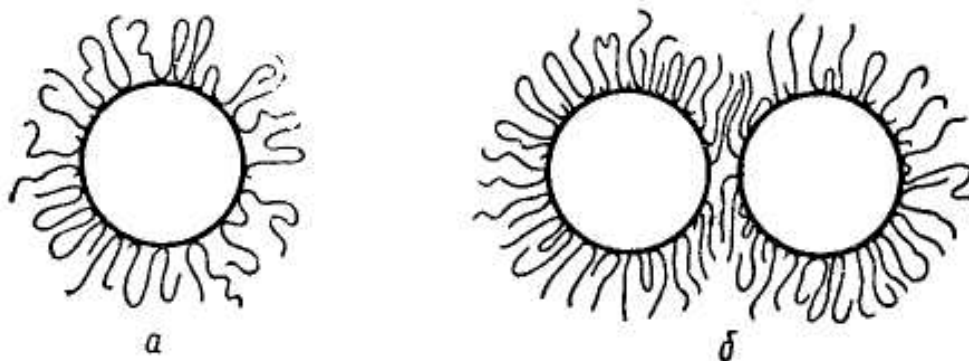


Тобто, з речовин, що утворені з наведених вище іонів, найменший поріг коагуляції буде мати LiCl. На практиці поріг коагуляції електролітів визначають під час додання їх до золю. У момент, коли золь каламутніє, фіксують кількість доданого електроліту і розраховують його поріг коагуляції.

#### Захист від коагуляції.

Підвищити стійкість золів можна шляхом утворення захисної структури з молекул ВМС на поверхні часточок дисперсної фази. Адсорбційна оболонка, що складається з макромолекул ВМС, є механічною перепоною, яка не дозволяє часточкам наблизитися на необхідну для злипання відстань. Більша частина ланцюгів адсорбованих макромолекул ВМС знаходиться в дисперсійному середовищі. Стабілізація золів при цьому відбувається внаслідок взаємного відштовхування гнучких ділянок ланцюгових молекул під час зближення часточок золю. Безпосередній контакт гранул міцел при цьому неможливий (рис. 7.2).

Мірою захисної дії ВМС є **захисне число**, що визначається кількістю сухого полімеру в 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 Fe(OH)<sub>3</sub>. Для желатину воно дорівнює 3...5 мг, для декстрину – 20...25 мг. Значення більшості захисних чисел є умовними, оскільки на захисну дію ВМС впливає ряд факторів: дисперсність золю, значення *pH* середовища, молярна маса ВМС тощо.



**Рисунок 7.2 – Адсорбція макромолекул ланцюгових ВМС: а – на окремі колоїдні часточки; б – на часточках, що зблизилися**

Якщо кількість ВМС, що додали до золю, менша за захисне число, то можливий зворотний ефект – зниження стійкості золю під час додання ВМС. Таке явище називають **сенсibiliзацією**. Це пояснюється тим, що кількість макромолекул ВМС не достатня для утворення суцільного захисного шару,

оскільки гнучкі ланцюги макромолекул адсорбуються на часточках тільки окремими ділянками. Найдовші ланцюги при цьому утворюють так звані «містки», що зв'язують 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 випадках, якщо часточки в коагуляті не зрослися між собою. Для проведення пептизації коагулят промивають водою і додають речовину, що буде виконувати роль стабілізатору золю. Перемішування і підвищення температури сприяє пептизації.

### **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 існуючим методам одержання дисперсних систем шляхом механічного, електричного та 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 відносну стійкість щодо коагуляції? Які дисперсні системи утворюються самочинно?
9. Яку будову мають часточки ліофобних золів? Що являє собою міцела?
10. Наведіть схему будови міцели золю, гранула якого має негативний заряд.
11. Що таке коагуляція? Які чинники можуть викликати коагуляцію золів? Чи можлива самочинна коагуляція?
12. Поясніть механізм коагуляції золів під час додання до них електролітів. За яких умов починається коагуляція золів? Як визначити момент початку коагуляції?
13. Поясніть фізичний зміст електрокінетичного потенціалу. Як за його значенням можна визначити момент початку коагуляції?
14. Сформулюйте правила електролітної коагуляції золів. Що називають порогом коагуляції? У чому полягає суть правила Шульце-Гарді?
15. Що собою являють ліотропні ряди? Поясніть чому іони розташовуються в певній послідовності залежно від своєї здатності викликати коагуляцію золів.
16. Як можна захистити золі від коагуляції? Поясніть механізм захисту колоїдних розчинів? Що таке захисне число?
17. Що таке сенсibiliзація? Поясніть механізм сенсibiliзації.
18. Що являє собою пептизація? У яких випадках можлива пептизація золів? Які фактори сприяють пептизації?

## Лабораторна робота № 8

### Одержання золів та їх коагуляція

Обладнання та хімічний посуд: конічні колби ємністю 250 мл; бюретки ємністю 25 мл; градуйовані піпетки ємністю 1 і 5 мл, пробірки ємністю 10 мл.

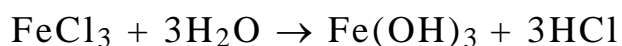
Реактиви та матеріали: 2 %-ний розчин  $\text{FeCl}_3$ ; 1M водний розчин  $\text{NaCl}$ ; золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; 0,1 і 0,01M водні розчини  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 0,001M водний розчин  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 0,5 %-ний водний розчин желатини.

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

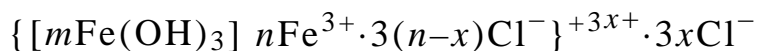
#### Методика виконання роботи

##### Дослід 1. Одержання золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гідролізом $\text{FeCl}_3$

Реакція одержання ферум(III) гідроксиду має такий вигляд:



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



Техніка одержання. У конічній колбі ємністю 250 мл нагрівають до кипіння 100...150 мл дистильованої води. У киплячу воду по краплинам приливають 5...10 мл 2 %-ного розчину  $\text{FeCl}_3$ . При цьому спостерігається поступове "розгоряння" золю  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ : розчин у колбі за декілька секунд змінює забарвлення від світло-жовтого до інтенсивного червоно-брунатного кольору.

##### Дослід 2. Визначення порогів коагуляції

Техніка визначення. У три сухі колби ємністю 250 мл відміряють піпеткою по 10 мл золю ферум(III) гідроксиду і обережно титрують кожну пробу з бюреток ємністю 25 мл. 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. 7.2.

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

$$\gamma = \frac{1000 \cdot C \cdot V}{10 + V}, \quad (7.1)$$

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

Таблиця 7.2 – Визначення порогів коагуляції електролітів

Електроліт	Концентрація електроліту, моль/л	Іон, що викликає коагуляцію золю	Об'єм електроліту, необхідний для коагуляції, мл	Поріг коагуляції, ммоль/л
NaCl		Cl <sup>-</sup>		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]		[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>		

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 приблизно в такому співвідношенні:  $A^- : A^{2-} : A^{3-} = 1 : 64 : 729$ .

### Дослід 3. Визначення "залізного" захисного числа

Техніка визначення. Користуючись табл. 7.3 у 8 пробірок послідовно наливають золь Fe(OH)<sub>3</sub>, 0,5 %-й розчин желатини, дистильовану воду і 0,1M розчин Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Пробірки енергійно збовтують і через 5 хвилин спостерігають появу каламуті в об'ємі золю. Кількість сухої желатини в мг, що міститься в 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:

$$g = 10 \cdot V_{\text{ж}} \cdot \omega, \quad (7.3)$$

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

Таблиця 7.3 – Захист золю Fe(OH)<sub>3</sub> від коагуляції за допомогою желатини

Склад золю, що піддавався коагуляції	№ пробірки							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Золь Fe(OH) <sub>3</sub> , 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
0,1M розчин Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мл	1	1	1	1	1	1	1	1

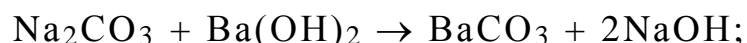
## Завдання для самостійної роботи

### Приклад розв'язання типової задачі

**Приклад 7.1.** Напишіть і поясніть формулу міцели золю, що утворений 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 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  або  $\text{CaCl}_2$  буде мати менший поріг коагуляції для одержаного золю.

Розв'язок.

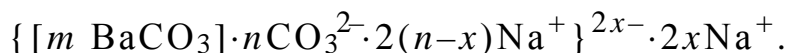
Запишемо рівняння обміну між натрій карбонатом і барій гідроксидом у молекулярному та іонному виглядах:



Виходячи з умов задачі, у надлишку буде знаходитися натрій карбонат, отже він буде стабілізатором золю, а іонів барію у розчині практично не залишиться. Тисячі молекул  $\text{BaCO}_3$ , конденсуючись (зліпаючись між собою), утворюють ядро міцели –  $[m\text{BaCO}_3]$ , де  $m$  – число «молекул» барій карбонату. На поверхні ядра буде адсорбуватися  $n$  іонів  $\text{CO}_3^{2-}$ , що знаходяться в надлишку і мають спільне атомне угруповання. Ці іони щільно прилягають до ядра і називаються потенціалвизначаючими. Негативно заряджені карбонат-іони притягають з розчину частину протилежно заряджених іонів  $\text{Na}^+$ , які називають протиіонами. 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  $\text{CO}_3^{2-}$  в адсорбційному шарі більше ніж іонів  $\text{Na}^+$  на число  $2x$ . Решта протиіонів –  $2x\text{Na}^+$  унаслідок теплового руху знаходиться на деякій відстані від твердої поверхні гранули, утворюючи дифузійний шар протиіонів. Загальна кількість протиіонів  $\text{Na}^+$  повинна бути удвічі більша за кількість іонів  $\text{CO}_3^{2-}$ , оскільки міцела – це незаряджена часточка.

Міцели золів складаються з ядра і подвійного електричного шару іонів. Формула міцели золю  $\text{BaCO}_3$  у даному випадку буде мати такий вигляд:



Коагуляцію золів, відповідно правилам електролітної коагуляції, викликають іони, заряд яких протилежний заряду гранули. Гранула золю  $\text{BaCO}_3$ , що утворена за надлишку в розчині іонів  $\text{CO}_3^{2-}$ , заряджена негативно: отже коагуляцію золю будуть викликати катіони. За умовами завдання в електролітах  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  і  $\text{CaCl}_2$  містяться відповідно катіони  $\text{NH}_4^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$ . Оскільки поріг коагуляції електроліту – це величина обернено пропорційна валентності іонів, то менший поріг коагуляції буде у  $\text{CaCl}_2$ .

### 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>		
7.1	0,001M AgNO <sub>3</sub>	0,002M NaCl	AgCl	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
7.2	0,002M BaCl <sub>2</sub>	0,003M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
7.3	0,006M CaCl <sub>2</sub>	0,005M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub> , Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
7.4	0,01M Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,006M NaOH	Cd(OH) <sub>2</sub>	NaCl, Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
7.5	0,01M Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,002M KCl	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	KBr, Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
7.6	0,004M ZnSO <sub>4</sub>	0,002M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	ZnS	LiNO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
7.7	0,5M Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	кипляча H <sub>2</sub> O	Co(OH) <sub>3</sub>	KJ, Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
7.8	0,4 M SnCl <sub>4</sub>	кипляча H <sub>2</sub> O	Sn(OH) <sub>4</sub>	LiCl, (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
7.9	0,003M AgNO <sub>3</sub>	0,002M H <sub>2</sub> S	Ag <sub>2</sub> S	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
7.10	0,001M Ba(OH) <sub>2</sub>	0,0005M H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	FeCl <sub>2</sub> , AgNO <sub>3</sub>
7.11	0,002M Mg(OH) <sub>2</sub>	0,002M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaBr, Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
7.12	0,001M CrCl <sub>3</sub>	0,002M NH <sub>4</sub> OH	Cr(OH) <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl
7.13	0,001M Bi(OH) <sub>3</sub>	0,001M H <sub>2</sub> S	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KCl
7.14	0,002M NiSO <sub>4</sub>	0,005M NaOH	Ni(OH) <sub>2</sub>	MnSO <sub>4</sub> , NaCNS
7.15	0,8M CuSO <sub>4</sub>	кипляча H <sub>2</sub> O	Cu(OH) <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> S
7.16	0,001M K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,001M HCl	SiO <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S, MgCl <sub>2</sub>
7.17	0,005M KJ	0,002M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PbJ <sub>2</sub>	CdSO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> S
7.18	0,001M NaJ	0,002M Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HgJ <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub> , NaNO <sub>2</sub>
7.19	0,1M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	кипляча H <sub>2</sub> O	Al(OH) <sub>3</sub>	FeBr <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
7.20	0,002M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,001M Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	AlPO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> , Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

## Розділ 8. Високомолекулярні сполуки

### Теоретична частина

#### 8.1 Класифікація ВМС

**Високомолекулярними сполуками** (ВМС) називають речовини, молекули яких складаються з великої кількості атомів (десятки і сотні тисяч), а молярна маса сягає  $10^4 \dots 10^6$  г/моль і більше. Молекули ВМС називають макромолекулами, їх розміри знаходяться в інтервалі – 1...100 нм. ВМС, молекули яких побудовані шляхом багаторазового повторення тих чи інших структурних одиниць, називають **полімерами**.

**За походженням** ВМС поділяються на природні і синтетичні. Особливо велику роль у життєдіяльності людини займають природні ВМС. До природних ВМС належать білки і полісахариди – основні поживні речовини, а також нуклеїнові кислоти, натуральний каучук та інші біополімери.

До переваг синтетичних ВМС відносять те, що їх можна одержати з будь-якими заданими властивостями – міцністю, еластичністю, хімічною і термічною стійкістю. До синтетичних ВМС відносять поліетилен, поліакрилати, поліаміди тощо. Синтетичні ВМС одержують двома методами: полімеризацією і поліконденсацією. Сучасна промисловість синтезує тисячі типів ВМС.

**За будовою** полімери поділяються на лінійні, розгалужені і просторові (рис. 8.1). Лінійні ВМС являють собою окремі ланцюги, не зв'язані між собою хімічними зв'язками. Довжина ланцюга при цьому перебільшує його поперечні розміри у тисячі разів. Висока гнучкість лінійних ланцюгів надає можливості макромолекулам скручуватися в клубки. У просторових полімерах наявність хімічних зв'язків між ланцюгами призводить до утворення просторового каркасу. Просторова структура може утворюватися безпосередньо в процесі одержання ВМС або внаслідок спеціальних реакцій. При цьому погіршується еластичність полімеру і збільшується його твердість. Розгалужені полімери за своїми властивостями займають проміжне положення між лінійними та сітчастими.



Рисунок 8.1 – Будова макромолекул полімерів: *а* – лінійна; *б* – розгалужена; *в* – просторова.

**За формою** макромолекул розрізняють глобулярні і фібрилярні ВМС. У глобулярних ВМС, таких як білки, молекули згорнуті у кулясті утворення – глобули. Під впливом зовнішніх сил глобулярні ВМС можуть розгортатися і переходити у фібрилярну форму. Фібрилярні ВМС, такі як целюлоза, складаються з випрямлених лінійних або слабо розгалужених макромолекул, що агрегуються з утворенням пачок молекул (фібрил).

## 8.2 Набрякання високомолекулярних сполук

### Механізм процесу набрякання.

Якщо полімер і розчинник приводять у контакт, то починається проникнення рухомих молекул розчинника в об'єм полімеру: вони розсувають кільця ланцюгів полімеру, розпушуючи його. Фактично ми маємо дифузію молекул розчинника в полімер. Таке явище називають **набряканням**. 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 полімеру. Визначають ступінь набрякання ваговим або об'ємним методами. Ваговий метод полягає у зважуванні зразка полімеру до і після набрякання. Розраховують ступінь набрякання за формулою:

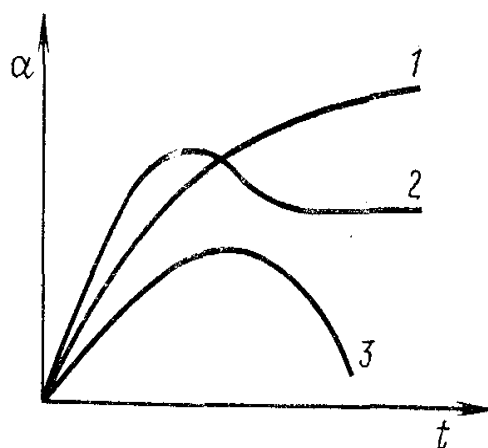
$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%. \quad (8.1)$$

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

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \times 100\%, \quad (8.2)$$

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. 8.2. показані криві, що показують зміну ступеню набрякання полімеру з часом. У випадку обмеженого набрякання ступінь набрякання досягає



максимального значення, після чого залишається сталим. Під час необмеженого набрякання крива проходить через максимум, після чого ступінь набрякання зменшується практично до нуля внаслідок поступового розчинення зразка полімеру.

Рисунок 8.2 – Кінетичні криві набрякання ВМС: 1,2 – обмежене набрякання; 3 – необмежене набрякання



Найкраще набрякають лінійні ВМС з витягнутими макромолекулами, що мають гнучкі ланцюги. Чим більша хімічна спорідненість розчинника і полімеру тим краще набрякає останній.

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

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - \alpha_{\tau}}, \quad (8.3)$$

де  $\alpha_{\tau}$  – ступінь набрякання зразка полімеру в момент часу  $\tau$ ;  $\alpha_{\infty}$  – максимально можливий ступінь набрякання зразка;  $k$  – 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 впливають вказані нижче чинники.

**Температура.** З підвищенням температури прискорюється дифузія молекул розчинника в об'єм зразка ВМС, і зростає швидкість набрякання останнього.

**Розміри зразка полімеру.** Збільшення ступеня дисперсності полімеру спричиняє збільшенню поверхні контакту зразка ВМС з розчинником, при цьому зростає кількість молекул розчинника, що проникає в об'єм полімеру і, відповідно, швидкість набрякання.

**Вік полімеру.** Під дією кисню повітря, світла, нагрівання та інших чинників полімери за звичайних умов зберігання зазнають хімічних перетворень, що спричиняють зміну їх властивостей. Чим менший вік полімеру тим більші ступінь і швидкість його набрякання.

**Молярна маса полімеру.** Чим більша молярна маса полімеру, тим повільніше йдуть процеси його набрякання в одному й тому ж розчиннику. Це пов'язано з тим, що для відділення довгих ланцюгів ВМС від зразка необхідно витратити більше енергії, ніж для розсування коротких ланцюгів.

#### Теплота набрякання.

Набрякання полімерів є екзотермічним процесом. Тепловий ефект, що супроводжує процес набрякання 1 кг сухого полімеру називається **теплотою набрякання**. Теплоту набрякання визначають дослідним шляхом для кожної пари "полімер-розчинник". Так, під час набрякання 1 кг желатину у воді виділяється ~28 кДж, під час набрякання крохмалю – ~32,3 кДж.

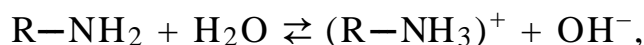
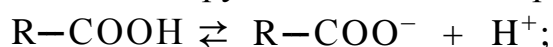
Під час набрякання теплота виділяється тільки під час поглинання полімером перших порцій рідини. Це означає, що на першій стадії набрякання має місце міжмолекулярна взаємодія макромолекул полімеру і молекул розчинника, інше кажучи йде процес сольватації полімеру. На другій стадії набрякання має місце звичайна дифузія молекул розчинника в об'єм полімеру, яка тепловими ефектами не супроводжується. Відповідно розрізняють дві форми існування розчинника, наприклад води, в біополімерах – це зв'язана вода та вільна (капілярна) вода.

### 8.3 Поліелектроліти

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

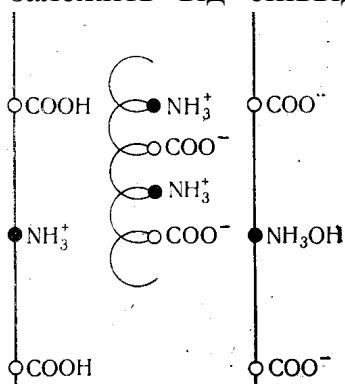
- кислотні, які містять значну кількість карбоксильних груп ( $-\text{COOH}$ ) або сульфатних груп ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ); до них відносять альгінат, крохмаль, агар-агар;
- основні, які містять велику кількість функціональних груп, що виявляють основні властивості, наприклад аміногрупи ( $-\text{NH}_2$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

Під час розчинення у воді 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. 8.3 вельми спрощено показана ланка поліпептидного ланцюгу макромолекули білку. Заряд макромолекули білку 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 в структурі білків переважають основні групи, то на їх макромолекулах міститься підвищене число позитивних зарядів; до таких білків належать – гліадін, проламін та ін.

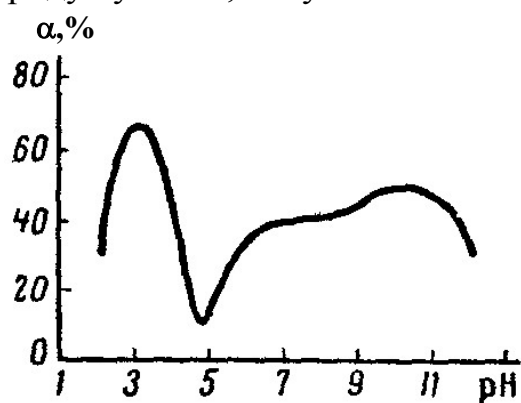
Рисунок 8.3 – Спрощена схема ділянки ланцюгу макромолекул білків.

У кислому середовищі відповідно принципу Ле-Шательє уповільнюється дисоціація кислотних груп, наприклад  $-\text{COOH}$ . Внаслідок чого макромолекули білків у кислому середовищі заряджені позитивно, а в лужному середовищі навпаки – негативно. Змінюючи *pH* розчину можна створити 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* (ІЕТ). Кожен білок у водному розчині має своє значення ІЕТ. 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 ІЕТ, на ланцюгах макромолекул з'являються заряди. Одноїменно зарядженні групи, як відомо, відштовхуються і ланцюг ВМС починає поступово розпрямлятися. Між сегментами ланцюгів зростає

відстань, збільшується загальний об'єм макромолекули. Все це впливає на властивості поліелектролітів: на швидкість їх набрякання, дифузію, в'язкість тощо.

Залежність властивостей розчинів поліелектролітів від  $pH$  носить складний характер: поблизу ІЕТ спостерігається різка зміна властивостей. На рис. 8.4 приведена залежність ступеню набрякання 0,67 %-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 у макромолекулах придушуються, і клубок починає згортатися.



Аналогічну форму залежності від  $pH$  мають значення осмотичного тиску розчинів ВМС та їх в'язкості.

Рисунок 8.4 – Залежність ступеню набрякання розчину желатину від  $pH$

### Контрольні запитання для самоперевірки

1. Які речовини відносять до ВМС? З чим пов'язані особливості їх будови?
2. Які ви знаєте методи одержання синтетичних полімерів? Надайте характеристику двом основним методам одержання полімерів.
3. Як ВМС класифікують за походженням? Наведіть відповідні приклади.
4. Як ВМС класифікують за структурою полімерного ланцюга і за формою макромолекул? Наведіть схеми будови відповідних полімерів.
5. Поясніть особливості розчинення ВМС. Які фактори впливають на розчинність полімерів?
6. Що таке набрякання? Поясніть механізм набрякання. Які ви знаєте види набрякання? Як будова полімерів впливає на характер їх набрякання?
7. Що таке ступінь набрякання? Від чого вона залежить?
8. Як визначають швидкість набрякання? Від чого вона залежить?
9. Наведіть і зробіть аналіз кінетичному рівнянню процесу набрякання полімерів.
10. Що таке теплота набрякання? Від чого вона залежить? В якому стані знаходиться розчинник у набряклому полімері?
11. Надайте визначення поліелектролітам. Наведіть їх класифікацію.
12. Чому макромолекули білків змінюють свій заряд при зміні  $pH$  розчину?
13. Що являє собою ізоелектрична точка? Чому властивості ВМС суттєво змінюються поблизу ІЕТ?
14. Наведіть графічну залежність ступеню набрякання білків від  $pH$  розчину.

## Лабораторна робота №9

### Дослідження процесів набрякання харчових біополімерів

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

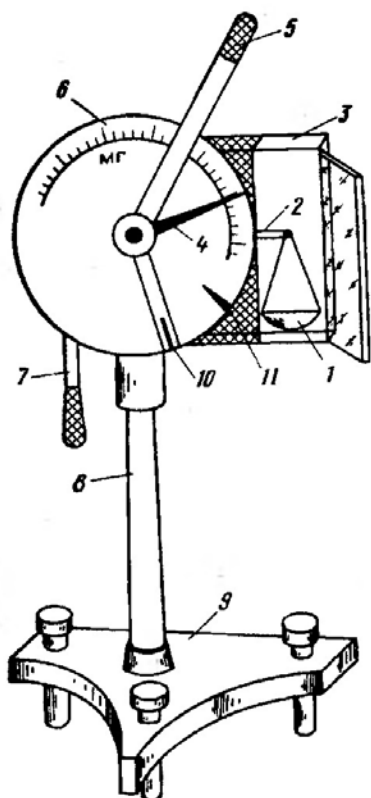
Реактиви та матеріали: сухий желатин, метилцелюлоза, 0,1 М розчин натрій ацетату; 0,1 М розчин оцтової кислоти, дистильована вода.

Мета роботи: Визначити ступінь і константу швидкості набрякання метилцелюлози; встановити значення ізоелектричної точки желатину.

#### Методика виконання роботи

##### Дослід 1. Визначення ступеню набрякання біополімеру у воді

Техніка зважування на торсійних вагах. Торсійні ваги являють собою пристрій, здатний урівноважувати масу речовини пружним натягом пружини ваг (рис. 8.5). Торсійні ваги призначені для швидкого зважування незначних мас

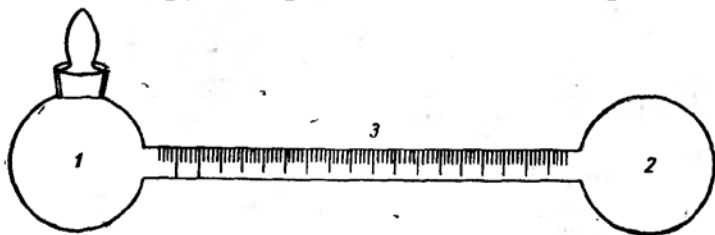


речовин – до 500 мг. Для зважування вивільнюють коромисло, пересуваючи ручку – 7 і встановлюючи на «нуль» стрілку – 4 за допомогою ручки натягу – 5. За такого положення системи ваг вказівник рівноваги – 10 перекриває чорту рівноваги – 11. Коромисло закріплюють аретиром і кладуть наважку біополімеру в чашку – 1, після чого знову звільнюють аретиром коромисло. Поворотом ручки натягу – 5 у зворотному напрямку переміщують коромисло, доки вказівник рівноваги не повернеться в положення «нуль». Тоді стрілка – 4 покаже на шкалі ваг – 6 точне значення маси наважки.

Рисунок 8.5 – 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 ступеню набрякання. Визначення ступеню набрякання здійснюється за допомогою приладу, що зображено на рис. 8.6. Попередньо на торсійних вагах марки ВТ-500 з точністю до 1 мг зважують зразок сухого біополімеру масою 0,1...0,2 г. У ліву кулю – 1 приладу наливають дистильовану воду, прилад ставлять вертикально, щоб вода перелилась в праву кулю – 2, і позначають рівень води в градуйованій трубці – 3, що з'єднує кулі. Води має бути стільки, щоб рівень її знаходився вище середини трубки. Далі на виступ у лівій кулі примішують наважку біополімеру, і обережно нахиляють прилад, щоб вода повністю покрила зразок. Прилад залишають у нахиленому стані, доки йде процес

набрякання. Через кожні 15 хвилин прилад обережно повертають у вертикальне положення, за якого вода повністю стікає через трубку в праву кулю, і відраховують новий рівень води в трубці. Різниця між кожною наступною позначкою та першою дорівнює об'єму води, що був поглинутий зразком біополімеру. Операцію здійснюють протягом 1 год.



**Рисунок 8.6 – Прилад для визначення ступеню набрякання полімерів**

Розрахунки та оформлення роботи. Знаючи масу сухого полімеру і об'єм поглинутої води розраховують масу зразка біополімеру після набрякання. Густина води вважають рівною 1 г/мл. Далі за рівнянням 8.1 розраховують ступінь набрякання  $\alpha$  через 15; 30; 45 і 60 хв. Результати розрахунків заносять до табл. 8.1. За одержаними результатами будують графік зміни ступеня набрякання полімеру з часом. Далі 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 біополімеру визначають за рівнянням:

$$\omega = \frac{m}{100} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (8.4)$$

де  $m$  – маса зразка біополімеру в момент визначення швидкості набрякання, г.

Більш докладно методику визначення швидкості і константи набрякання полімерів наведено нижче в прикладі 8.1.

*Таблиця 8.1 – Кінетика набрякання біополімеру в дистильованій воді*

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

## **Дослід 2. Визначення ізоелектричної точки желатину**

Техніка визначення. У шість сухих градуйованих пробірок ємністю 10 мл насипають рівно по 1 мл порошкоподібного желатину. Послідовно всі пробірки заповнюють буферними розчинами відповідно табл. 8.2. Розчини у пробірках наливають дуже обережно (бажано по стінках склянки), щоб запобігти масовому спливанню порошку на поверхню. Постукуючи нігтем по пробірках домагаються повного змочування желатину розчинами. Через 1 годину візуальним спостереженням визначають об'єм набряклого желатину в кожній пробірці. Одержані значення заносять до табл. 8.2.

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

$$pH = -\lg C_{H^+}, \quad (8.5)$$

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

Концентрацію іонів Гідрогену в кожному розчині розраховують за формулою:

$$C_{H^+} = K_{\partial} \cdot \frac{C_k}{C_c}, \quad (8.6)$$

де  $C_k$  і  $C_c$  – концентрації кислоти та її солі після їх змішування в пробірках, моль/л;  $K_{\partial}$  – константа дисоціації оцтової кислоти,  $1,76 \cdot 10^{-5}$ .

Далі за рівнянням 8.2 розраховують значення ступеню набрякання в кожній з пробірок. За одержаними результатами будують графік залежності ступеню набрякання від  $pH$ . Мінімальне значення ступеню набрякання повинно відповідати ізоелектричній точці желатини. Розраховують помилку експерименту вважаючи, що теоретичне значення ізоелектричної точки желатини дорівнює 4,7.

*Таблиця 8.2 – Залежність ступеню набрякання желатину від  $pH$  розчину*

Склад буферного розчину і характеристики процесу набрякання желатини	№ пробірки					
	1	2	3	4	5	6
Об'єм 0,1 М розчину $CH_3COOH$ , мл	9	7	5	3	1	–
Об'єм 0,1 М розчину $CH_3COONa$ , мл	1	3	5	7	9	–
Об'єм дистильованої вода, мл	–	–	–	–	–	10
Концентрація розчину $CH_3COOH$	0,09	0,07	0,05	0,03	0,01	–
Концентрація розчину $CH_3COONa$	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**

#### **Приклади розв'язання типових завдань**

**Приклад 8.1** Під час набрякання у воді зразка полімеру масою  $m_0 = 50$  мг 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 $\tau$ , хв.	10	20	30	40	50	60
Маса полімеру $m$ , мг	100	130	150	162,5	172	175

Розв'язок.

За рівнянням 1.1 визначають ступінь набрякання полімеру і заносять одержані результати до наведеної нижче таблиці.

Таблиця – Зміна ступеня набряклого полімеру з часом

Час $\tau$ , хв.	10	20	30	40	50	60
Ступінь набрякання $\alpha$ , %	100	160	200	225	244	250

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

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 = \frac{100 - 50}{50} \times 100 = 100\% .$$

Швидкість набрякання визначають за зміною маси ВМС з часом –  $dm/d\tau$ . Для визначення швидкості набрякання проведемо прості математичні дії з рівнянням 1.1, за допомогою якого розраховують ступінь набрякання:

$$\alpha = \frac{(m - m_0) \cdot 100}{m_0} = \frac{100m - 100m_0}{m_0} = \frac{100m}{m_0} - \frac{100m_0}{m_0} = \frac{100m}{m_0} - 100.$$

Після диференціювання одержаного рівняння за часом одержимо:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{100}{m_0} \cdot \frac{dm}{d\tau} \quad (8.7)$$

За даними табл. 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. 8.7). Далі визначають тангенс кута нахилу дотичної:

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

Підставляють у рівняння 1.4 значення  $\frac{d\alpha}{d\tau}$  і визначають швидкість

набрякання –  $\omega$ :

$$\omega = \frac{dm}{d\tau} = \text{tg } \beta \cdot \frac{m_0}{100} = 5,714 \cdot \frac{50}{100} = 2,86 \text{ мг/хв.}$$

Константу швидкості набрякання розраховують за рівнянням 8.3. Визначимо константу набрякання полімеру, користуючись одержаними результатами:

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

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

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

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

Знаходять середнє арифметичне значення константи швидкості набрякання:

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

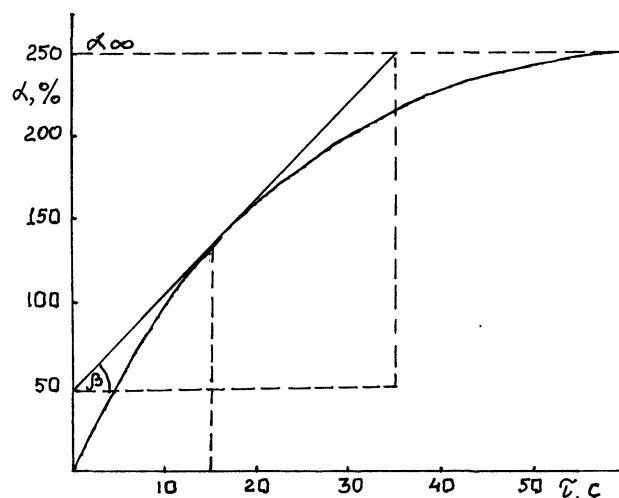


Рисунок 8.7 – Зміна ступеня набрякання полімеру з часом

### Задачі для самостійного розв'язання

№ 8.1-8.12. Збільшення об'єму зразку полімеру під час набрякання (через кожні 10 хв.) наведено нижче в таблиці. Вихідний об'єм сухого зразка полімеру  $V_0 = 5$  мл. Побудуйте графік зміни ступеня набрякання з часом. Знайдіть константу набрякання полімеру. Визначте швидкість набрякання у вказаний момент часу.

№ задачі	Зміна об'єму набряклого полімеру в $\text{см}^3$ з часом						Момент визначення швидкості набрякання, хв.
	10 хв.	20 хв.	30 хв.	40 хв.	50 хв.	60 хв.	
8.1	6,7	7,9	8,7	9,3	9,6	9,7	15
8.2	7,5	8,8	9,8	10,5	10,9	11,1	25
8.3	8,8	10,3	11,5	12,2	12,6	12,8	35
8.4	9,7	11,8	13,0	13,7	14,0	14,2	15
8.5	11,5	13,5	14,4	14,9	15,2	15,3	25
8.6	13,2	15,6	17,4	18,8	19,6	19,8	35
8.7	14,8	17,6	19,8	21,4	22,2	22,5	15
8.8	17,5	20,6	23,3	24,6	25,5	25,8	45
8.9	19,0	22,6	26,2	27,8	28,5	28,8	25
8.10	22,0	27,0	29,0	31,5	32,0	32,3	35
8.11	24,0	29,2	32,0	33,2	33,8	34,0	20
8.12	26,0	33,4	38,2	40,1	41,0	41,4	30



## Розділ 9. Обробка результатів досліджень

Для успішного виконання лабораторних робіт студенти повинні мати певні експериментальні навички, тобто вміти зважувати зразки, вимірювати об'єми рідин, проводити титрування, працювати з приладами, що застосовують у фізико-хімічних методах аналізу: *pH*-метрами, рефрактометрами, фотоколориметрами тощо. Крім того студенти обов'язково повинні самостійно розраховувати результати вимірювань, складати таблиці і будувати графіки, які виражають характер зміни параметрів, оцінювати погрішність вимірювань, визначати відносну помилку експериментів, здійснювати математично-статистичну обробку одержаних результатів.

### 9.1 Способи вираження результатів вимірювань

Результати досліджень звичайно представляють у вигляді таблиць, графіків або рівнянь. Це більш зручно для виявлення певних закономірностей, порівняно з аналізом безсистемно записаних даних. Як правило, одержані дослідні значення зводять до таблиць, потім їх зображують графічно і, нарешті, представляють у вигляді емпіричного рівняння.

#### 9.1.1 Техніка складання таблиць

У таблицях аргумент (незалежна перемінна) і функції (залежні перемінні) повинні стояти в одній строчці, але кожна в своєму стовпчику. Стовпець повинен мати заголовок, в якому вказуються назва і одиниця вимірювання приведеної в ньому величини.

Незалежними перемінними звичайно є час, температура, концентрація. У таблицях їх розташовують в міру їх зростання або убування. Під час заповнення таблиць чисельні значення повинні бути розташовані так, щоб коми, які відокремлюють десяткові знаки розміщалися в кожному стовпчику на одній вертикалі.

Кожне число в таблиці повинно містити не більше і не менше значущих цифр, чим це дозволяє точність дослідних даних. Числа, одержані як середні арифметичні з декількох дослідних даних, слід округлити так, щоб остання цифра в числі була першою сумнівною цифрою. В цілих числах цифри, які ідуть за першою сумлінною, замінюють нулями (наприклад, швидкість світла в вакуумі  $C = 299790200$  м/с).

Під час округлення чисел слід дотримуватися таких правил:

- якщо перша цифра, яка відкидається, менша 5, то останню збережену цифру залишають незмінною (9,245 округляють до 9,2);
- якщо перша цифра, яка відкидається, більша або дорівнює 5, а наступні цифри більші нуля, то останню збережену цифру збільшують на одиницю (9,377 округляють до 9,4);
- якщо перша цифра, яка відкидається дорівнює 5, а за нею розташовані нулі, то число слід округляти до найближчого парного значення (9,350 округляють до 9,4 і 9,450 – теж до 9,4);

### 9.1.2 Техніка побудови графіків

Графіки зображують функціональні залежності між параметрами на координатній площині. Графічне представлення результатів експериментів одержало широке розповсюдження завдяки наочності і простоті обробки даних. Графічне зображення одержаних даних дозволяє швидко знаходити значення функції за значеннями аргументу, легко виявляти наявність екстремумів (максимумів та мінімумів) і точок перегину в значеннях параметрів, визначати швидкість зміни параметрів. При побудові графіків необхідно дотримуватися декількох основних правил.

Вибір масштабу. Значення незалежної перемінної (аргументу) відкладають звичайно на вісі абсцис, а функції – на вісі ординат. Незалежною вважають ту величину, значення якої встановлюються експериментатором довільним чином, а відповідні значення інших перемінних є при цьому цілком певними і залежними від аргументу. Масштаб необхідно вибирати таким чином, щоб координати будь-якої точки могли бути швидко визначені. Тобто бажано, щоб відстань між двома сусідніми лініями легко ділилася на дві, п'ять або десять рівних одиниць.

Не всі лінії координатної сітки мають бути надписані: часто для аналізу графіку зручно надписувати лінії через одну. Числа, що проставлені на вісі, повинні містити стільки значущих цифр, скільки допускає точність одержаних даних. На кожній вісі необхідно проставити назви величин, які представляють на графіку, і одиниці їх вимірювання (розмірність). При виборі шкали вісі ординат не обов'язково починати з нульового значення, якщо це не викликано спеціальними міркуваннями, наприклад, проведенням екстраполяції. Шкала для кожної перемінної може починатися з найменшого округленого значення з сукупності одержаних даних (або трошки нижчим) і закінчуватися її найбільшим округленим значенням (або трошки вищим).

Масштаб повинен вибиратися так, щоб крива, наскільки це можливо, була нахилена до вісі абсцис під кутом у  $45^{\circ}$ . За необхідності підкреслити характерні особливості в зміні функції (наявності максимуму, мінімуму, точки перегину) слід трохи збільшувати масштаб функції і зменшувати масштаб аргументу.

Проведення кривих через нанесені точки. Крива, яка одержана за дослідними даними, повинна бути плавною з мінімальним числом різких перегинів. Крива повинна проходити наскільки можливо близько до всіх нанесених точок, однак не обов'язково через кожен окрему точку. Особливо це стосується кінцевих точок, точність яких звичайно є меншою, ніж інших, оскільки вони відповідають границі точності застосовуваного приладу або методу аналізу. Крива не повинна містити непояснених розривів, самоперетинань або інших особливостей. Якщо дані розбиті на невеликі групи, то приблизно половина точок повинна лежати по одну сторону кривої, а половина – по іншу. Якщо графік призначений для точного визначення відповідних значень функції або її похідних, то криву слід проводити у вигляді дуже тонкої лінії, користуючись при цьому лекалом.

Дані перед нанесенням на графік обов'язково обробляють з метою знаходження середнього арифметичного значення функції і довірчого інтервалу. Крива повинна лежати в межах довірчого інтервалу. Якщо точка опиняється за його межами, то це може бути слідством грубої помилки.

Найкращою кривою називають лінію, яка проходить через точки таким чином, щоб сума квадратів відхилень точок над лінією дорівнювала відповідній сумі квадратів відхилень під лінією або була би мінімальною. Цей прийом під час побудови графіків називають методом найменших квадратів. В деяких випадках криву можна проводити «на око».

## **9.2 Визначення погрішності вимірювань**

Основними характеристиками будь-якого методу аналізу є його чутливість (межа виявлення), точність і правильність. Чутливість – мінімальне значення параметру, яке можна визначити даним методом. Правильність – це близькість одержаного результату до істинного значення параметру. Точність результату – тобто його відтворюваність, яка характеризується розсіюванням даних серії окремих вимірювань, проведених одним і тим же методом. Розсіювання оцінюється стосовно середнього результату вимірювань. Аналіз вважається виконаним більш точно, коли результати паралельних визначень менше відрізняються між собою, тобто коли більша відтворюваність результатів.

Під час аналізу зразків харчової продукції на загальну погрішність визначень впливають помилки, що мають місце при відборі середніх проб продуктів, їх зважуванні, розчиненні, вилученні досліджуваних компонентів. До загальної погрішності аналізу включають також погрішність окремих приладів, обладнання, посуду і т.д. Тобто помилки, які завжди супроводжують будь-яке вимірювання, вносять обмеження в достовірність числового значення параметру, який визначають.

Таким чином, визначення погрішності аналізу є необхідною умовою для встановлення правильності і точності методу, а також його придатності для оцінки якості конкретних видів харчової продукції, їх складу або властивостей.

Останнім часом для контролю якості харчової продукції широко застосовуються розглянуті в даному посібнику фізико-хімічні методи аналізу, які відрізняє висока чутливість визначення, швидкість проведення аналізу і незначна кількість проб для аналізу. Висока точність цих методів свідчить про відсутність випадкових помилок під час виконання аналізу, які можуть бути викликані недосконалістю наших органів відчуття, а також зміною зовнішніх умов (температури, тиску, вологості повітря). Випадкові помилки (промахи) при акуратній роботі дослідника зводяться до мінімуму.

Оцінка можливих погрішностей вимірювань. Загальновідомо, що кожний результат вимірювання, не залежно від того, на якому приладі і ким це вимірювання проводилося, неминуче супроводжується більшою чи меншою погрішністю. По-перше, навіть найдосконаліші прилади дозволяють одержати результати лише з властивою їм точністю. По-друге, на одному й тому ж приладі різні дослідники можуть досягати різного ступеня точності результатів

залежно від своєї кваліфікації. Крім того, якість сировини, півфабрикатів та готової продукції в харчовій промисловості оцінюють переважно непрямими методами, в яких погрішність завжди вища, ніж у прямих. Це пов'язано із необхідністю проводити під час аналізів харчових продуктів – складних дисперсних систем велику кількість аналітичних операцій, кожна з яких має свою погрішність.

Якщо характеристика продукту, яку визначають, є результатом розрахунків за формулами, в які входять декілька обмірюваних параметрів, то помилки кожного з вимірювань скажуться на кінцевому результаті. При цьому вплив окремих погрішностей може оказатися далеко не однаковим. Так, якщо до формули входять виміряні значення маси і температури зразка, то погрішності зважування зразка на аналітичних вагах скажуться значно менше на результаті, ніж погрішності вимірювання температури. У таких випадках для підвищення точності аналізу намагаються вимірювати температуру за допомогою спеціальних термометрів, наприклад термометрів Бекмана, шкала яких розбита на соті долі градуса.

Вміння правильно оцінити погрішність результату є необхідною відзнакою хорошого експериментатора. Дуже часто при звичайних арифметичних розрахунках у кінцевий результат підставляють значення величин з зайвим числом значущих цифр. Так, при користуванні бюреткою, ділення шкали якої становить 0,1 мл, досвідчене око, озброєне лупою, може зробити відлік з точністю до 0,02 мл. У таких випадках безглуздо виглядає запис результату титрування з точністю до тисячних долів, наприклад 5,325 мл, у той час коли вже соті долі є спірними.

Щоб збільшити точність остаточного результату, кожне вимірювання звичайно повторюють декілька разів, відповідним чином обробляючи одержану низку цифр. На практиці аналіз рідко складається більш, ніж з 3-5 послідовних дослідів. При цьому для зменшення впливу випадкових помилок на результат аналізу проводять декілька паралельних вимірювань. Тому завдання експериментатора, який проводить аналіз, є знаходження найімовірнішого значення величини, що визначається, і оцінка точності остаточного результату.

Оцінка точності остаточного результату аналізу здійснюється за такою методикою:

- оцінюється точність вимірювання кожного з приладів;
- визначається абсолютна погрішність кожного вимірювання;
- визначається відносна погрішність кожного вимірювання;
- здійснюється аналіз формули, за допомогою якої при підстановці окремих значень розраховується остаточний результат.

Давати оцінку про правильність аналізу на основі високої точності можна лише за відсутності постійної систематичної погрішності, яка відображається на усіх результатах окремих визначень. Систематичні погрішності є результатом неправильного вибору методу аналізу або недосконалісті застосовного приладу.

Оцінка точності відліку на приладах. Оцінюючи точність відліку на приладах слід враховувати як особливості шкали самого інструменту, так і

гостроту і тренованість органів почуттів спостерігача. Так, на шкалі з поділками в 0,1 одиниці досвідчений фахівець може допустити похибку відліку в 0,03 одиниці, а менш досвідчений гарантувати точність до 0,05. Якщо шкала розділена на 0,01 одиниці, то точність відліку підвищується в десять разів за умови, що відстань між рисками залишилася такою самою.

Зрозуміло, що в усіх випадках повинні бути виключені систематичні помилки, пов'язані з дефектами самого приладу. Наприклад, якщо стрілка приладу ще до початку вимірювання не стоїть на нулі, результат буде містити постійну помилку за будь-якої точності відліку.

#### Оцінка абсолютної та відносної погрішності вимірювання.

За способом вираження погрішності поділяють на абсолютні і відносні. Абсолютна погрішність – це різниця між приблизним значенням величини  $X$  одержаним дослідним шляхом, та її істинним значенням –  $\mu$ , точно вимірюваним або взятим з відповідних довідників:

$$\Delta X = X - \mu. \quad (9.1)$$

Відношення абсолютної погрішності до істинного значення величини, називається відносною погрішністю:  $\delta = \Delta X / \mu$ . Відносну погрішність часто виражають у відсотках, помноживши вказане відношення на 100.

Відносна погрішність залежить від масштабу вимірюваних величин. Наприклад, під час потенціометричного аналізу необхідно виміряти потенціали двох електродів, значення яких дорівнюють  $\sim 1$  В і  $\sim 0,1$  В. Шкала застосовного вольтметра дозволяла здійснювати відлік напруги з точністю до 0,005 В. У I-му випадку відносна погрішність буде дорівнювати 0,005, а в II-му випадку – 0,05. Тобто в I-му випадку вольтметр відповідає вимогам, що до точності вимірювань, оскільки відносна погрішність становить 0,5 %, а в II-му випадку вона виявляється рівною 5 %, що вже значно гірше.

Вибір необхідної точності вимірювання. Після визначення відносних погрішностей окремих вимірювань необхідно вирішити з якою точністю слід вимірювати кожен з величин, що входять до розрахункової формули. Зайва вимогливість до вимірювань окремих величин є такою ж ознакою недосвідченості дослідника, як і недбале відношення що до точності результату аналізу.

Одержані дослідні значення можуть входити до розрахункової формули в різних виглядах: установлювана величина може дорівнювати їх сумі, різниці або добутку, входити до рівняння під знаком логарифму або в будь-якому ступеню і т.д. Залежно від цього вплив однакових відносних погрішностей окремих вимірювань на погрішність кінцевого результату аналізу буде різним. Наприклад, під час термодімічних досліджень до формул часто входять добутки або частки від ділення значень температури та маси. Сучасні термометри дозволяють вимірювати температуру з точністю до 2 %. Таким чином, щоб не вносити додаткової погрішності, наважки речовин слід брати з точністю на порядок більшою, тобто  $\sim 0,2$  %. Якщо маса наважки при цьому

становить 0,5 г, зважування слід здійснювати з точністю до 0,001 г, а при наважці в 25 г – з точністю до 0,05 г.

Розрахунок середніх погрішностей серійних вимірювань. Під час аналізів харчових продуктів звичайно проводять не один дослід, а здійснюють серію визначень, відтворюючи в них однакові умови. При збільшенні числа окремих вимірювань погрішність вимірювань зменшується.

Під час проведення серії визначень слід звернути увагу на можливість систематичної зміни одержаних значень. Тобто, якщо кожне наступне за часом визначення буде більше (або менше) попереднього, це свідчить, що під час аналізу можливо мали місце такі зміни: змінилася сама досліджувана система внаслідок перебігу в ній фізико-хімічних процесів; змінилися зовнішні умови аналізу, наприклад зростала температура навколишнього середовища; змінилися робочі характеристики приладів, наприклад, зменшився опір електричних дротів під час нагрівання приладу і т.д.

У таких випадках аналіз треба припинити до з'ясування причини явища та його ліквідації. Якщо ж окремі дані одержані в серії безладно відхиляються вниз і догори від деякого середнього значення, то ці відхилення слід вважати результатом нормальних дослідних погрішностей і можна приступати до розрахунку середнього значення погрішності.

Найбільш простим та природним шляхом є визначення середнього арифметичного з усіх чисел серії і прийняття його за дійсне значення якогось параметру. При цьому ніколи не треба відкидати окремі цифри тільки тому, що вони сильніше інших відхиляються в будь-який бік. Це можна зробити, якщо однозначно встановлено, що одержані дані є результатом помилки.

Якщо в результаті проведених експериментальних досліджень одержано  $n$  значень параметру, величини яких дорівнюють  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ , то середнє арифметичне значення визначають за формулою:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_i + X_n}{n} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n} \quad (9.2)$$

де  $n$  – число паралельних визначень, яке повинно бути не менше трьох.

Визначивши середнє арифметичне значення розраховують одиничне відхилення, тобто відхилення окремого вимірювання від середнього арифметичного значення:

$$\Delta X_1 = \bar{X} - X_1, \quad \Delta X_2 = \bar{X} - X_2, \quad \Delta X_3 = \bar{X} - X_3, \dots, \Delta X_n = \bar{X} - X_n.$$

Правильність розрахунків можна перевірити переконавшись, що сума відхилень в позитивну сторону дорівнює сумі всіх відхилень в негативну сторону від середнього арифметичного значення.

Середньою погрішністю визначення вважають середнє арифметичне всіх відхилень, узятих за абсолютною величиною, і розраховують її за формулою:

$$\Delta \bar{X} = \frac{\sum |\Delta X_n|}{n}. \quad (9.3)$$

Слід підкреслити, що середня погрішність вказує тільки на точність вимірювання, але не на його правильність. Досліди можуть бути якісно виконані і всі одержані результати достатньо близькі, однак вся серія може містити одну й ту ж систематичну помилку, наприклад незначне зміщення вимірювальної стрілки в приладі. Про виключення таких систематичних помилок необхідно подбати заздалегідь.

### 9.3. Обробка результатів аналізів методами математичної статистики

#### 9.3.1. Визначення точності застосовного методу аналізу

Під час визначення складу харчових продуктів звичайно виконують декілька паралельних вимірювань (серію) –  $n \geq 2$ . Для визначення точності і правильності застосовного методу дослідження і відтворюваності одержаних результатів здійснюється їх обробка методами математичної статистики. Обробка результатів серійних аналізів здійснюється за такою методикою.

Якщо в результаті проведених досліджень одержано  $n$  паралельних визначень параметру, величина яких дорівнює  $X_1, X_2 \dots X_n$ , то спочатку знаходять середнє арифметичне вимірюваних значень за формулою 9.2. Слід вважати, що середнє арифметичне часто не співпадає з істинним значенням параметру –  $\mu$ .

Далі розраховують середню квадратичну помилку і стандартне відхилення (дисперсію):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} . \quad (9.4)$$

Дисперсія характеризує точність методу, тобто розсіювання окремих значень (результатів).

Після чого визначають довірчу ймовірність (надійність) методу –  $\alpha$ . Межі для визначення довірчої ймовірності називаються довірчим інтервалом. Величину довірчого інтервалу визначають за значеннями коефіцієнту розподілу Ст'юденту –  $t_\alpha$ . Константа  $t_\alpha$  залежить від надійності методу  $\alpha$  і числа ступенів вільності  $f = n - 1$  (де  $n$  – число дослідів). Значення коефіцієнта Ст'юденту надаються нижче в табл. 9.1.

Точність вимірювань, що дорівнює різниці  $|\bar{X} - \mu|$ , розраховують за формулою:

$$\varepsilon_\alpha = \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (9.5)$$

Точність вимірювання можна виразити у відсотках від середнього арифметичного –  $\bar{X}$ . У таких випадках її називають відносною помилкою прямого визначення і розраховують за формулою:

$$\Delta = \frac{\varepsilon_\alpha}{\bar{X}} . \quad (9.6)$$

Довірчий інтервал показує з якою вірогідністю  $\alpha$  слід чекати помилки розрахованої величини  $\varepsilon_\alpha$ . При застосуванні серійних фізико-хімічних методів аналізу їх надійність –  $\alpha$  звичайно приймають рівною 0,95.

Межі довірчого інтервалу за визначеної надійності методу розраховують за таким рівнянням:

$$X = \bar{X} \pm \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}. \quad (9.7)$$

Це рівняння характеризує точність вимірювання, тобто якщо істинне значення параметру потрапляє в довірчий інтервал, то можна стверджувати про відсутність систематичної помилки під час аналізу.

**Таблиця 9.1 – Коефіцієнти Ст'юденту за різних чисел паралельних визначень –  $n$**

$f = n - 1$	Надійність методу, $\alpha$		
	0,90	0,95	0,99
1	6,31	12,706	63,66
2	2,92	4,303	9,92
3	2,35	3,182	5,84
4	2,53	2,776	4,60
5	2,81	2,571	4,03
6	1,94	2,447	3,71
7	1,89	2,365	3,50
8	1,86	2,306	3,95
9	1,83	2,262	3,25
10	1,81	2,228	3,17

Виявлення грубих помилок. Під час обробки результатів аналізу величини, які виявилися грубими помилками відкидаються. За незначного числа визначень їх виявляють за допомогою критерію –  $Q$ :

$$Q_1 = \frac{x_1 - x_2}{x_{\max} - x_{\min}}, \quad (9.8)$$

де  $x_{\max} - x_{\min}$  – ширина варіювання, тобто різниця між двома крайніми значеннями в ряду величин  $x_i$ , розташованих в порядку їх зростання;  $x_1$  – підозріле значення параметру;  $x_2$  – сусіднє з підозрілим значення параметру.

Розраховану величину  $Q$  порівнюють з табличними значеннями  $Q_\alpha$ , наведеними у табл. 9.2. Наявність грубої помилки є доказаною, якщо  $Q > Q_\alpha$ .

Іншим критерієм, за яким визначають наявність грубих помилок, є потрійне значення стандартного відхилення –  $3S$ . Грубі помилки відсутні, якщо відхилення одержаного значення параметру від його середнього арифметичного значення ( $x_i - \bar{X}$ ) не виходить за межі величини  $3S$ .



Таблиця 9.2 – Значення критерію –  $Q$  за надійності методу  $\alpha = 0,95$

Число вимірювань – $n$	$Q_\alpha$	Число вимірювань – $n$	$Q_\alpha$
3	0,94	7	0,51
4	0,77	8	0,48
5	0,64	9	0,44
6	0,56	10	0,42

### Виявлення систематичних помилок.

Методи математичної статистики можуть використовуватися для перевірки точності вимірювання, тобто для визначення допустимого відхилення середнього арифметичного вимірюваних значень параметру –  $\bar{X}$  від його істинного значення –  $\mu$ . Для цього використовують критерій  $t$ , який виходячи з рівняння 9.7, розраховують за формулою:

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu| \sqrt{n}}{S} \quad (9.9)$$

Якщо розраховане значення  $t$  перевищує табличну величину коефіцієнту Ст'юденту для вибраної надійності методу, то різниця між  $\bar{X}$  і  $\mu$  є достатньо значимою, що, в свою чергу, не виключає наявності систематичної помилки під час вимірювань параметру  $X$ .

Статистичні методи дозволяють встановити необхідне число паралельних вимірювань  $n$ , для одержання результатів аналізу з заданою точністю –  $\varepsilon_\alpha$ . Для цього задаються величиною  $n$ , розраховують критерій  $t$  за формулою 9.9 і порівнюють його з табличними значеннями критерію Ст'юденту –  $t_\alpha$ .

Якщо  $t \geq t_\alpha$ , то задане число  $n$  забезпечує точність методу  $\varepsilon_\alpha$  з вірогідністю  $\alpha$ . Якщо одержане число вимірювань –  $n$  не перевищує 10, то даний метод аналізу цілком придатний для забезпечення заданої точності.

### **9.3.2 Приклади обробки результатів аналізу харчової продукції методами математичної статистики**

**Приклад 9.1.** Під час визначення вмісту лактози в продукті “Молоко незбиране згущене з цукром” була одержана така серія результатів, мас. %: 12,50; 12,43; 12,54; 12,45; 12,52; 12,58; 12,40; 12,25; 12,49. Здійснити обробку одержаних під час аналізу результатів методами математичної статистики.

Розв'язок. Перед статистичною обробкою результатів аналізу оцінюємо наявність в серії грубих помилок за  $Q$ -критерієм. Розташуємо експериментальні дані в міру зростання їх величин: 12,25; 12,40; 12,43; 12,45; 12,49; 12,50; 12,52; 12,54; 12,58. Припустимо, що найменше і найбільше значення є результатами грубих помилок. За формулою 9.8 розраховуємо критерій  $Q$  для цих величин:

$$Q_1 = \frac{12,40 - 12,25}{12,58 - 12,25} = \frac{0,15}{0,33} = 0,45;$$

$$Q_{10} = \frac{12,58 - 12,54}{12,58 - 12,25} = \frac{0,04}{0,33} = 0,12.$$

При  $\alpha = 0,95$  і  $n = 9$  табличне значення  $Q = 0,44$ . Оскільки  $Q_1 > 0,44$ , то значення  $x_1 = 12,25$  вважається недостовірним і виключається з числа результатів, які будуть піддаватися статистичній обробці. Під час вимірювання  $x_{10} = 12,58$  груба помилка відсутня, оскільки  $Q_{10} < 0,44$ .

За формулою 9.2 розраховуємо середнє арифметичне восьми залишених концентрацій лактози:

$$\bar{X} = \frac{12,40 + 12,43 + 12,45 + 12,49 + 12,50 + 12,52 + 12,54 + 12,58}{8} = 12,49.$$

За формулою 9.4 розраховуємо стандартне відхилення (дисперсію):

$$S = \sqrt{\frac{(0,09)^2 + (0,06)^2 + (0,04)^2 + (0,0)^2 + (0,01)^2 + (0,03)^2 + (0,05)^2 + (0,09)^2}{8 - 1}} = 0,0596$$

Точність визначення визначаємо за формулою,

$$\varepsilon_\alpha = \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{2,365 \cdot 0,0596}{\sqrt{7}} = 5,33 \cdot 10^{-2},$$

де  $t_\alpha = 2,365$  – табличне значення критерію Ст'юденту при  $\alpha = 0,95$  і  $f = 7$ ;  $n$  – число паралельних вимірювань;  $S = 0,0596$  – загальне стандартне відхилення.

Оцінимо ще раз наявність грубих помилок за критерієм  $3S$ :

$$3S = 3 \cdot 0,0596 = 0,179.$$

Порівнюючи розраховані величини  $(x_i - \bar{X})$  та  $3S = 0,17$ , бачимо, що всі відхилення від середнього не виходять за межі  $3S$ . Отже 8 одержаних значень  $x_i$  не є грубими помилками.

Середнє значення результатів аналізу продукту “Молоко згущене з цукром” на вміст лактози при  $\alpha = 0,95$  визначається довірчим інтервалом:

$$X = \bar{X} \pm \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}} = 12,49 \pm 0,05 \%$$

Результат визначення необхідно представляти числом з двома значущими цифрами, оскільки це відповідає одержаній точності аналізу.

**Приклад 9.2.** Під час кількісного визначення вмісту вітаміну B1 в апельсиновому джемі потенціометричним методом із застосуванням срібного електроду проведено два паралельних вимірювання, які дали такі результати вмісту B1 у 100 г продукту:  $8,0 \cdot 10^{-2}$  мг і  $7,6 \cdot 10^{-2}$  мг. Визначте точність методу і з'ясуйте скільки необхідно провести паралельних визначень для досягнення відносної точності в 3 %.

Розв'язок. Знаходимо середнє арифметичне значення:

$$\bar{X} = \frac{8,0 \cdot 10^{-2} + 7,6 \cdot 10^{-2}}{2} = 7,8 \cdot 10^{-2}$$

Розрахуємо стандартне відхилення одиничного результату:

$$S = \sqrt{\frac{(0,2 \cdot 10^{-2})^2 + (0,2 \cdot 10^{-2})^2}{2-1}} = 0,283 \cdot 10^{-2}.$$

Користуючись табл. 9.1 знаходимо коефіцієнт Ст'юденту  $t_\alpha = 12,706$  (при  $\alpha = 0,95$  і  $f = 2 - 1 = 1$ ).

За формулою 9.5 розрахуємо точність методу:

$$\varepsilon_\alpha = \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}} = \frac{12,7 \cdot 0,233 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{2}} = 2,54 \cdot 10^{-2}.$$

У відносних одиницях точність методу складає:

$$\Delta = \frac{2,54 \cdot 10^{-2}}{7,8 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 = 32,56\%.$$

Якщо необхідно одержати відносну точність методу в 3 %, то її розраховують за формулою:

$$\varepsilon_\alpha = \Delta \cdot \bar{X} = \frac{3 \cdot 7,8 \cdot 10^{-2}}{100} = 2,34 \cdot 10^{-3}.$$

Тобто відхилення середнього арифметичного виміряних значень параметру –  $\bar{X}$  від його істинного значення –  $\mu$  дорівнює

$$|\bar{X} - \mu| = 2,34 \cdot 10^{-3}.$$

Підставляючи одержану вище різницю значень в формулу 9.9, за якою розраховують критерій  $t$ :

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu| \sqrt{n}}{S} = \frac{2,34 \cdot 10^{-3}}{0,283 \cdot 10^{-2}} \sqrt{n} = 0,83 \sqrt{n}.$$

У випадку, якщо розраховане значення  $t$  більше табличного значення критерію Ст'юденту, тобто  $t \geq t_\alpha$ , задане число паралельних дослідів –  $n$  забезпечує точність застосовного методу  $\varepsilon_\alpha$

Якщо прийняти  $n = 8$ , то  $t = 2,35$ , а  $t_\alpha = 2,365$ , тобто  $t < t_\alpha$  що не забезпечує точність даного аналізу з вірогідністю  $\alpha = 0,95$ .

Якщо прийняти  $n = 9$ , то  $t = 2,49$ , а  $t_\alpha = 2,306$ , тобто  $t > t_\alpha$ .

Отже, при  $n = 9$  вірогідність  $\alpha$  перевищує 0,95. Таким чином для досягнення відносної точності в 3 % необхідно провести 9 паралельних визначень вмісту вітаміну  $B_1$  в апельсиновому джемі.

## Список рекомендованої літератури

1. Євлаш В.В. Харчова хімія [Текст]: Навчальний посібник / В.В. Євлаш [та ін.] – Х.: Світ книг, 2012. – 504 с.
2. Савгіра, Ю. О. Фізична та колоїдна хімія [Текст]: Навчальний посібник/ Ю.О. Савгіра [та ін.]. – Харків : ХДУХТ, 2006.– 162 с.
3. Скоробагатий, Я. П. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження. [Текст]: Навчальний посібник / Я. П. Скоробагатий, В. Ф. Федорко – Львів, Компакт-ЛВ, 2005.– 248 с.
4. Киреев, В. А. Курс физической химии [Текст]/В. А. Киреев. – 6-е изд. – М.: Высшая школа, 1985. – 620 с.
5. Романова, Н. В. Загальна та неорганічна хімія [Текст] / Н.В.Романова. – Київ : Ірпінь. –1998. – 480 с.
6. Фізична та колоїдна хімія харчових систем. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт. / Укл. Ю. О. Савгіра, С. О. Самойленко. – Харків: ХДУХТ, 2011. – 76 с.
7. 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.

Навчальне видання

Укладач:

САМОЙЛЕНКО Сергій Олексійович

**ХАРЧОВА ХІМІЯ**  
**Фізико-хімічні та колоїдні основи**  
**харчових технологій**

Лабораторний практикум

для студентів напряму підготовки  
**6.051701 «Харчові технології та інженерія»**  
спеціальності «Технологія харчування»

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