

КОРОТКОВА І.В., МАРЕНИЧ М.М.

ФІЗИЧНА І КОЛОЇДНА ХІМІЯ

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ



УДК 541.1

ББК 24.5 + 24.6я73

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Полтавської державної аграрної академії (протокол № 6 від 06.12.2016 р.)

Рецензенти:

Соловйов Веніамін Васильович – доктор хімічних наук, професор, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, завідувач кафедри фізики Полтавського національного технічного університету ім. Ю.Кондратюка.

Єгорова Лілія Михайлівна – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії Харківського національного автомобільно-дорожнього університету.

Сахно Тамара Вікторівна - доктор хімічних наук, професор кафедри товарознавства непродовольчих товарів ВНЗ Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі».

Короткова І.В., Маренич М.М. Фізична і колоїдна хімія: Лабораторний практикум. – Полтава, 2017. – 191 с.

ISBN.....

Даний лабораторний практикум призначений для студентів вищих аграрних навчальних закладів. В ньому представлені лабораторні роботи, які відповідають основним розділам з предмету: хімічна термодинаміка та термохімія, хімічна кінетика, фотохімічні процеси, властивості розчинів електролітів та неелектролітів, сорбційні процеси, властивості колоїдних розчинів та розчинів високомолекулярних сполук. До кожної лабораторної роботи надається теоретична частина, в якій в стислій та доступній формі представлені основні теоретичні відомості з використанням ілюстрацій та схем приладів. Тема доповнюється прикладами розв'язання типових задач, питаннями для самоконтролю та переліком літературних джерел. Посібник містить 46 рисунків та 23 таблиці.

Для студентів вищих аграрних навчальних закладів III–IV рівнів акредитації спеціальності – "Агрономія".

ВСТУП

***«Фізична хімія – це наука, яка на основі
положень та дослідів фізичних, визначає
причину того, що відбувається під час
хімічних перетворень в складних тілах»
М.В. Ломоносов***

В аграрних вищих навчальних закладах фізична і колоїдна хімія є базовою дисципліною і завершує курс хімічних дисциплін. На ній, як на фундаменті, будується в подальшому вивчення спеціальних агрономічних дисциплін, таких як агрохімія, ґрунтознавство, фізіологія рослин, захист рослин і т. ін. Але, слід підкреслити, що обмежена кількість лекційних та лабораторних занять, відсутність лабораторних практикумів, адаптованих до програм вищих аграрних закладів освіти призводять до виникнення у студентів значних труднощів в розумінні та засвоєнні учбового матеріалу. В системі підготовки майбутнього агротехнолога в аграрному ВНЗ виконання лабораторних робіт з дисципліни слід розглядати як процес, що включає дві активно діючі сторони: викладач-студент. У зв'язку з цим хімічний експеримент у процесі вивчення фізичної і колоїдної хімії можна розглядати як творчу діяльність викладача, спрямовану на «озброєння» студентів певною системою знань, умінь і навичок.

Даний лабораторний практикум містить лише такі роботи, які сприятимуть не тільки поглибленому вивченню предмета, а нададуть студентам навички виконання досліджень, які будуть корисними в їх майбутній роботі за фахом. Розрахований термін виконання лабораторних робіт – 4 години.

Структура лабораторного практикуму та наведений матеріал відповідають освітньо-професійній програмі підготовки фахівців спеціальності «Агрономія» та вимогам європейської кредитно-трансферної системи (ЄКТС) організації навчального процесу.

«Фізична хімія і сільське господарство - суть два нерозривних...»

За всіх часів хімія слугує людині в її практичній діяльності. Як відомо, життя є складним ланцюгом хімічних перетворень, тому вивчення життєдіяльності організмів рослинного чи тваринного походження неможливе без вивчення хімічних процесів, що в них відбуваються, а також розуміння тих фізичних законів, на яких вони базуються. Фізична хімія тісно пов'язана із природничими науками, між якими немає чітких меж. Фізика, хімія і біологія тільки на перший погляд можуть здатися далекими одна від одної. Усі вони мають справу з природними об'єктами. Це відрізняє природничі науки від інших наук. Перетворення речовин завжди супроводжується фізичними явищами: виділенням або поглинанням світла, зміною стану речовин. Сучасна фізична хімія досягла великих успіхів тому, що вона широко використовує фізичні і математичні методи. Для синтезу хімічних речовин вчені керуються точними математичними розрахунками, що дозволяє передбачити кінцевий результат. Вивчення структури та властивостей органічних та неорганічних речовин в наш час можливе з використанням різноманітних комп'ютерних програм, це дозволяє не тільки розширити теоретичні відомості про речовини, а і прогнозувати їх поведінку в будь-яких умовах (при зміні температури, рН середовища і т.ін.)

Винятково велике значення має фізична хімія, перш за все для сільського господарства, де використовують мінеральні добрива, засоби захисту рослин, регулятори росту рослин, хімічні добавки і консерванти для кормів та інші продукти. Застосування фізико-хімічних методів у сільському господарстві привело до виникнення низки суміжних наук, наприклад агрохімії й біотехнології, досягнення яких за наших часів широко застосовуються у виробництві сільськогосподарської продукції.

Слід підкреслити, що фізична хімія і сільське господарство - суть два нерозривних поняття в наш час. Одним з основних напрямів у сільському господарстві є виробництво добрив. Їх ефективність

значно збільшується в комплексному застосуванні з іншими агротехнічними прийомами. Створення і раціональне застосування нових і високоефективних добрив, розробка і впровадження пестицидів, поліпшення фізичних і фізико-хімічних властивостей ґрунтів неможливе без знань основ фізичної хімії. Вивчення ґрунтово-поглинаючого комплексу і гумусу ґрунтів, так необхідне для розкриття способів підвищення родючості, перш за все здійснюється з виявлення фізико-хімічного механізму виникнення, зміни і деградації цих систем. Сучасна хімія і сільське господарство - це продуктивне використання бактеріальних добрив, що представляють собою препарати, у складі яких перебувають культури мікроорганізмів, здатних фіксувати органіку добрив і ґрунту.

Надзвичайно важлива роль фізичної хімії в охороні навколишнього середовища, що вимагає наукового підходу до методів знешкодження, утилізації та переробки існуючих потенційно-небезпечних відходів промисловості та сільгосппідприємств, зменшення їх кількості та створення нових безвідходних екологічно чистих виробництв. Контроль за станом навколишнього середовища також неможливий без сучасних фізико-хімічних методів дослідження.

Фізична хімія – експериментально-теоретична наука, тому при вивченні її основ важливу роль відіграє хімічний експеримент, що є багатокomпонентною, багатофункціональною педагогічною системою, яка пов'язує між собою діяльність викладача та студентів, навчальний матеріал, методи, мету і завдання навчального процесу у вищому навчальному закладі шляхом здійснення зв'язку теорії з практикою, перетворення знань в переконання та практичне доведення теоретичних положень і гіпотез. У зв'язку з цим, особливо важливим на сьогодні є розгляд питання організації та проведення лабораторних робіт з навчальної дисципліни «Фізична і колоїдна хімія» у аграрному ВНЗ, а також визначення пріоритетних напрямків впливу цих занять на практичну підготовку майбутніх агрономів-технологів. Інтеграція фізичних методів у хімічну науку та набуття нового експериментального й теоретичного, природничого й точного

«колориту» сприяє інтелектуальному розвитку студентів, вдосконаленню прийомів логічного мислення та формуванню загальнонаукового світогляду, що є вкрай важливим при підготовці майбутнього спеціаліста в галузі агрономії. Ефективність лабораторного заняття з фізичної та колоїдної хімії, під час якого здійснюється експериментальне дослідження, в повній мірі залежить від організації хімічного експерименту, адже саме він є джерелом знань і критерієм істинності.

Хімічний експеримент є засобом набуття міцних знань, формування стійкого інтересу до предмета, виховання кращих людських рис. Він сприяє формуванню системи наукових понять і уявлень про речовини та процеси, удосконаленню і закріпленню теоретичних знань, розвитку практичних умінь і навиків, зацікавленості знаннями й активним мисленням, знайомить студентів з деякими прийомами науково-хімічного дослідження, що може бути впровадженим в аграрне виробництво, підвищує рівень засвоєння теоретичного матеріалу, розвиває спостережливість, пізнавальну активність, виступає психологічним інструментом впливу і розвитку мотивації до вивчення фізичної хімії у вищому аграрному навчальному закладі. Лабораторний практикум з курсу «Фізичної і колоїдної хімії» – це не тільки метод пізнання, а й одночасно метод навчання, розвитку і виховання студентів, який застосовується для досягнення мети дисципліни: повторення пройденого матеріалу, формування нових понять з фізичної хімії, прищеплення і закріплення знань і вмінь, перевірки їх засвоєння, набуття практичних навичок роботи з хімічними речовинами та відтворення в лабораторних умовах процесів, які відбуваються безпосередньо на виробництві, спостереження за їх перебігом та аналіз і обґрунтування, пояснення теоретичних гіпотез і положень на практиці і побудова логічних висновків на основі одержаних кінцевих результатів.

Відповідно до принципів педагогічної науки, хімічний експеримент виконує у системі підготовки майбутнього фахівця-аграрія такі три характерні основні функції:

- пізнавальну – для засвоєння основ фізичної і колоїдної хімії, вирішення практичних проблем, виявлення значення дисципліни в сучасному житті та практичній професійно-педагогічній діяльності студента;

- виховну – для формування матеріального світогляду, впевненості, ідейної необхідності праці за майбутньою професією;

- розвиваючу – для накопичення, поглиблення та практичного використання не лише загальнонаукових, а й суто дисциплінарних знань та формування практичних вмінь і навичок.

Отже, тільки у тісному взаємозв'язку експерименту і теорії в навчально-виховному процесі можна досягти високої якості знань з фізичної і колоїдної хімії. Перспективами вдосконалення процесу проведення лабораторних робіт з фізичної хімії, на мою думку, може бути застосування інноваційних технологій (віртуальні лабораторні роботи) та модернізація проведення хімічного експерименту шляхом впровадження методик комп'ютерного моделювання.

Декан факультету агротехнологій та екології,
кандидат сільськогосподарських наук, доцент
М.М. Маренич

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РОЗЧИНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ РЕЧОВИНИ

Мета роботи: експериментальним шляхом визначити тепловий ефект процесу розчинення калій хлориду у воді.

Прилади і матеріали:

1. Терези технічні.
2. Калій хлорид (крист.).
3. Калій нітрат (крист.).
4. Циліндр мірний, 100 мл.
5. Калориметр (судина Д'юара).
6. Ступка фарфорова.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.

1. Предмет хімічної термодинаміки. Параметри стану. Функції стану. Внутрішня енергія. Перший закон термодинаміки. Ентальпія.

Термодинаміка це наука, яка вивчає закони взаємних перетворень різних видів енергії, стан рівноваги, залежність його від різних факторів, а також можливість, спрямованість і межу протікання самочинних процесів. Для вирішення цих задач термодинаміка використовує свій, особливий, так званий феноменологічний метод. Сутність цього методу полягає в узагальненні дослідних даних у вигляді трьох законів термодинаміки з їх подальшим застосуванням до вирішення різних питань без урахування детальної будови досліджуваних систем. Особливістю термодинамічного методу є можливість його застосування тільки до систем, що складаються з великої кількості окремих частин, а також визначення лише можливості його протікання в певних умовах.

Предметом вивчення термодинаміки є система. *Системою* називається частина простору, яка заповнена речовиною або сукупністю речовин, і яка здатна обмінюватись з іншими системами речовиною і енергією.

Розрізняють системи:

- *Ізольовані і відкриті* (систему, яка не здатна обмінюватись з іншими системами речовиною і енергією, називають *ізольованою*, в іншому випадку систему називають *відкритою*)

- *Гомогенні та гетерогенні* (у випадку, коли властивості системи у всіх її частинах однакові, систему називають *гомогенною*, якщо система складається з різних за властивостями частин, відокремлених поверхнею розділу, її називають *гетерогенною*).

Система складається із фаз. Сукупність однакових гомогенних частин гетерогенної системи, відокремлених поверхнею розділу, називають **фазою**. Або, *фаза* це частина гетерогенної системи, яка відділена межею поділу і характеризується однаковими фізичними властивостями у всіх своїх точках. Система може складатись з декількох речовин, які перебувають в однаковому агрегатному стані, але в різних фазах. Наприклад, суміш рідкої олії і води є двофазною.

Стан системи визначається сукупністю її фізичних і хімічних властивостей. Величини, що визначають властивості системи, називаються **параметрами стану**: температура, тиск, об'єм (T, P, V). Доки параметри залишаються незмінними, вважають, що система перебуває в стані термодинамічної рівноваги. Але в системі можуть відбуватися певні процеси. Під **процесом** розуміють будь-яку зміну стану системи, яка супроводжується зміною хоч одного параметру. Процеси класифікують в залежності від того, який параметр залишається сталим:

- ізобарний ($P = \text{const}$),
- ізотермічний ($T = \text{const}$),
- ізохорний ($V = \text{const}$).

Властивості системи, які залежать від параметрів стану, але не залежать від шляху, яким система прийшла в даний стан, називаються **функціями стану**: внутрішня енергія (U), ентальпія (H), ентропія (S), ізобарно-ізотермічний потенціал або енергія Гіббса (G).

Одним із постулатів, на якому базується термодинаміка є **перший закон термодинаміки**. Перший закон термодинаміки є

виразом закону збереження і перетворення енергії стосовно до термодинамічних процесів. Існує декілька формулювань першого закону термодинаміки, а саме:

- Якщо в будь-якому процесі енергія певного виду зникає, то на заміну їй з'являється енергія іншого виду в еквівалентній кількості.
- Повний запас енергії ізольованої системи є незмінним.

Всі вони справедливі, але відрізняються ступенем узагальнення. Слід пояснити, що переходи енергії між системами або системою і навколишнім середовищем можуть бути різними, але в залежності від характеру руху частин, які приймають участь у передачі енергії, можна виділити дві групи:

1) якщо енергія передається шляхом хаотичного руху частин тіла – відбувається передача теплоти. Мірою енергії, яка передається шляхом неупорядкованого руху частин системи, є кількість теплоти.

2) якщо енергія передається шляхом упорядкованого руху таких частин – здійснюється робота. Мірою енергії, яка передається шляхом упорядкованого руху таких частин, є робота.

Розглянемо термодинамічну систему, яка характеризується певним значенням внутрішньої енергії U (*Внутрішня енергія термодинамічної системи дорівнює сумі кінетичної і потенціальної енергії всіх частин, які складають дану систему без урахування кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому*). Позначимо теплоту і роботу відповідно літерами q і W і будемо вважати їх позитивними, якщо теплота надається даній системі від навколишнього середовища, а робота здійснюється системою проти зовнішніх сил. На основі першого закону термодинаміки, якщо даній системі надати певну кількість теплоти, то вона повинна витратитися на збільшення внутрішньої енергії і на виконання системою роботи проти зовнішніх сил, тобто:

$$q = \Delta U + W,$$

де: $\Delta U = U_2 - U_1$,

U_2 – внутрішня енергія системи в кінцевому стані,

U_1 – внутрішня енергія системи в початковому стані,

W – величина роботи системи проти зовнішніх сил.

З даного рівняння отримаємо величину ΔU :

$$\Delta U = q - W,$$

де W – робота зовнішніх сил над системою.

Таким чином, отримаємо визначення внутрішньої енергії, як термодинамічної функції: **Внутрішня енергія** – це термодинамічна функція, зміна якої в будь-якому процесі дорівнює сумі теплоти, яка надана системі, і роботі зовнішніх сил над системою. Внутрішня система є функцією стану, оскільки зміна її в будь-якому процесі не залежить від характеру процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станом системи. Що стосується теплоти і роботи, то слід відзначити, що робота і теплота не є функціями стану термодинамічної системи, вони є характеристиками процесу і залежать від його протікання, існують коли є передача енергії.

Важливою термодинамічною функцією є **ентальпія**. Ентальпією називають суму внутрішньої енергії системи і добутку тиску на об'єм:

$$H = U + PV$$

Поняттям ентальпії користуються для характеристики систем, які існують в умовах сталого тиску (ізобарні). Більшість хімічних процесів - ізобарні ($P = \text{const}$), тобто протікають у відкритих системах. Ентальпія, як і внутрішня енергія, є функцією стану системи, тобто, її зміна (ΔH) визначається тільки початковим і кінцевим станом системи і не залежить від шляху процесу:

$$\Delta H = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1).$$

Процеси, внаслідок яких ентальпія системи збільшується ($H_2 > H_1$, тобто $\Delta H > 0$), називаються **ендотермічними**, вони супроводжуються поглинанням теплоти. Процеси, при яких ентальпія зменшується ($H_2 < H_1$, тобто $\Delta H < 0$), називаються **екзотермічними**, в ході таких процесів відбувається виділення теплоти. Таким чином, теплота, яка поглинається або виділяється в ізобарно-ізотермічному процесі, дорівнює зміні ентальпії: $q_p = \Delta H$.

При ізохорному процесі, оскільки зміни об'єму системи не відбувається, дане рівняння матиме вигляд: $q_v = \Delta U$. Таким чином,

теплота, яка поглинається або виділяється в ізохорному процесі, дорівнює зміні внутрішньої енергії системи.

Зміну внутрішньої енергії (ΔU) або ентальпії (ΔH) прийнято розраховувати за стандартних умов, тобто, коли всі речовини, що приймають участь у реакції знаходяться в так званому «стандартному стані». Стандартним станом речовини при даній температурі називається такий його стан у вигляді чистої речовини при тиску, що дорівнює нормальному атмосферному тиску (101,325 кПа або 760 мм рт.ст). Тоді ці функції мають верхній індекс «⁰»: ΔU^0 , ΔH^0 – стандартна зміна внутрішньої енергії та стандартна зміна ентальпії хімічної реакції.

2. Другий закон термодинаміки. Ентропія.

Другий закон термодинаміки базується на понятті ентропії, яке було введене в науку Клаузіусом в 1850 році. Особливістю даного закону є те, що: він застосовується лише для систем, що складаються з достатньо великої кількості частин; закон встановлює можливість, спрямованість і межу протікання самочинних процесів.

Всі процеси, що відбуваються в природі, поділяють на два види:

- *Самочинні*, або позитивні. В ході такого процесу система наближається до такого стану, з якого сама самочинно вийти не може. Це стан рівноваги. Щоб вивести систему з такого стану, необхідно подіяти на систему ззовні.

- *Несамочинні*, або негативні, які не можуть відбуватися без впливу ззовні і в результаті їх протікання система віддаляється від стану рівноваги.

Несамочинні процеси завжди супроводжуються самочинними. Прикладом таких процесів може бути взаємоперетворення теплоти (Q) і роботи (W). Робота і теплота нерівноцінні. Цю нерівноцінність можна пояснити з позицій молекулярно-кінетичної теорії. При перетворенні W відбувається перетворення упорядкованого руху частин системи в хаотичний рух (самочинний процес). Якщо $W \rightarrow Q$, то хаотичний рух перетворюється в спрямований, а це викликає певні труднощі, тобто даний процес є несамочинним. Будь-яка система, для якої можливий перехід з одного стану в інший, прагне перейти в

менш впорядкований - більш вірогідний стан. Мірою хаотичності або мірою імовірності стану речовини або системи є **ентропія**. Ентропія збільшується в процесах плавлення, випаровування, розчинення твердої речовини в рідині, руйнуванні хімічних зв'язків, і, навпаки, зменшується при упорядкуванні системи. Ентропія, як і внутрішня енергія, і ентальпія, є функцією стану системи, тобто її зміна в ході процесу не залежить від його характеру, а визначається лише початковим і кінцевим станом системи:

$$\Delta H = S_2 - S_1,$$

де S_2 – ентропія системи в кінцевому стані,

S_1 – ентропія системи в початковому стані.

Саме на цій термодинамічній функції ґрунтується другий закон термодинаміки і з її використанням можливо визначити імовірність протікання самочинних процесів. Другий закон термодинаміки, як і перший має декілька виразів:

- Теплота не може сама собою переходити від менш нагрітого тіла до більш нагрітого (наприклад, при роботі домашнього холодильника, але не самочинно, а з затратою електричного струму)
- Неможливий вічний двигун II роду, тобто неможлива така періодично діюча машина, яка дозволяла б отримувати роботу лише за рахунок охолодження джерела тепла.

Існують різні методи визначення можливості і напрямку самочинних процесів:

- Метод факторів інтенсивності;
- Метод термодинамічних функцій.

Найбільш зручним вважають метод термодинамічних функцій. Він полягає в тому, що для конкретних умов існування системи підбирається певна термодинамічна функція так, що напрямку самочинного процесу відповідає зміна вибраної функції в бік її зменшення або збільшення, а стану рівноваги відповідає її максимальне або мінімальне значення. Тобто, самочинний процес може відбуватися лише в бік досягнення відповідною термодинамічною функцією екстремального значення: в стані рівноваги ця функція набуває свого максимального значення. В

ізолюваній системі такою функцією є ентропія (S). Ентропія – це величина, зміна якої дорівнює теплоті, що надається системі оберненим процесом:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{обер.}}}{T}$$

З використанням величини ентропії для ізолюваних систем **другий закон термодинаміки** формулюється таким чином: В ізолюваних системах самочинно можуть відбуватись тільки такі процеси, при яких ентропія збільшується, і стану стійкої термодинамічної рівноваги відповідає її максимальне значення. Зміну ентропії ΔS^0 в хімічних реакціях можна обчислити за рівнянням: $\Delta S_{x.p.}^0 = \sum iS_{(кін.)}^0 - \sum iS_{(поч.)}^0$, і якщо отримане значення $\Delta S_{x.p.}^0 > 0$, то даний процес може відбуватися самочинно в прямому напрямку.

У випадку, коли розраховане значення $\Delta S_{x.p.}^0 < 0$, процес не може відбуватися самочинно за стандартних умов в прямому напрямку. Якщо $\Delta S_{x.p.}^0 = 0$ – система перебуває в стані термодинамічної рівноваги.

В цілому величина ентропії утворення речовини залежить від її агрегатного стану і зменшується в ряду: газ – рідка речовина – тверда речовина. Для якісної оцінки зміни $\Delta S_{x.p.}$ у хімічних реакціях можна порівнювати кількість тільки газоподібної речовини до і після реакції. Чим більшою буде кількість таких речовин, тим більшою буде і величина $\Delta S_{x.p.}$.

Так, у реакції: $2C_{(T)} + O_{2(G)} = 2CO_{(G)}$ з 1 моль $O_{2(G)}$ утворюється 2 моль $CO_{(G)}$, отже, $\Delta S_{x.p.}^0 > 0$.

У реакції $2H_{2(G)} + O_{2(G)} = 2H_2O_{(G)}$ з 3 моль газоподібних речовин утворюється 2 моль, тому, $\Delta S_{x.p.}^0 < 0$.

3. Третій закон термодинаміки. Рівняння Гіббса-Гельмгольца. Критерії спрямованості самочинних процесів.

Для закритих систем аналогічними функціями є термодинамічні потенціали: енергія Гельмгольца F (ізохорно-ізотермічний потенціал)

і енергія Гіббса G (ізобарно-ізотермічний потенціал). В хімії енергія Гіббса має більш поширене використання, ніж енергія Гельмгольца, тому, що хімічні процеси відбуваються частіше при сталому тиску, а не при сталому об'ємі. Енергія Гельмгольца і енергія Гіббса виражаються рівняннями:

$$F = U + TS;$$

$$G = H + TS$$

Ці два термодинамічні потенціали є функціями стану. Вони залежать від природи речовин (що приймають участь у реакції), їх маси і температури. Абсолютні значення термодинамічних потенціалів невідомі, а для розрахунків використовують зміни потенціалів (ΔF і ΔG , кДж/моль). Слід відмітити, що більшість процесів в природі являють собою два одночасних явища: передачу енергії та зміну в упорядкованому розташуванні частин. В цьому випадку при проходженні хімічних процесів одночасно діють дві тенденції: прагнення системи до зменшення внутрішньої енергії і ентальпії та збільшення ентропії. Обидві ці тенденції відображає ізобарно-ізотермічний потенціал або енергія Гіббса:

$$\Delta G = \Delta H + T \cdot \Delta S$$

Дане рівняння поєднує обидва закони термодинаміки і знаходить широке застосування для розрахунків в хімічних перетвореннях. Енергія Гіббса також являє собою функцію стану системи, тобто її зміна в ході процесу не залежить від його характеру, а визначається лише початковим і кінцевим станом системи:

$$\Delta G^0 = \sum iG_{(кін.)}^0 - \sum iG_{(поч.)}^0 .$$

Чисельне значення ΔG залежить від природи речовини, його кількості і температури. Значення ΔG при $T = 298 \text{ K}$ (стандартній температурі) і $P = 1 \text{ атм.}$ прийнято позначати ΔG_{298}^0 і називати стандартною зміною енергії Гіббса. ΔG_{298}^0 для будь-яких речовин знаходять в довіднику. За характером зміни G можна робити висновки стосовно здійсненні хімічного процесу в тому чи іншому напрямку, якщо $P = const$, $T = const$:

- $\Delta G < 0$ ($\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$) – хімічна реакція відбувається в прямому напрямку;
- $\Delta G > 0$ ($\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$) – хімічна реакція не може відбуватися самочинно в прямому напрямку;
- $\Delta G = 0$ – система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги.

Якщо для будь-якої реакції $\Delta H < 0$ (екзотермічна реакція), а $\Delta S > 0$ то виходячи з рівняння $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, можна зробити висновок, що при всіх температурах $\Delta G < 0$, це значить, що реакція може самочинно відбуватись при будь-яких температурах.

Якщо $\Delta H < 0$ і $\Delta S < 0$, то самочинний перебіг реакції можливий лише при умові $\Delta H > T \cdot \Delta S$, що відбувається тільки при достатньо низьких температурах. Тобто, при низьких температурах найбільш вірогідне самочинне протікання екзотермічних реакцій, незважаючи на те, що при цьому ентропія системи зменшується. При високих температурах найбільш вірогідне протікання реакцій, які супроводжуються зростанням ентропії ($\Delta S > 0$), у тому числі і ендотермічних реакцій ($\Delta H > 0$). Необхідно враховувати, що реакції звичайно проходять в умовах, відмінних від стандартних, тому за значенням ΔG^0 можна лише приблизно передбачити напрямок протікання реакції. В інших умовах критеріями спрямованості самочинних процесів і рівноваги є такі термодинамічні функції, як U , H , F , B залежності від конкретних умов існування системи в якості такого критерію може бути одна з таких функцій:

- при $V = \text{const}$ $S = \text{const}$ – такою функцією є внутрішня енергія (U);
- при $P = \text{const}$ $S = \text{const}$ – ентальпія (H);
- при $V = \text{const}$ $T = \text{const}$ – енергія Гельмгольца (F);

Таким чином, хімічна термодинаміка дозволяє встановити принципову можливість хімічної реакції і вирішити питання про умови її рівноваги.

Третій закон термодинаміки характеризує загальні закономірності поведінки речовин поблизу абсолютного нуля температур. Одним із виразів цього закону є **теплова теорема Нернста**, яка не потребує доказів і є постулатом: для реакцій, що

відбуваються в конденсованих системах, при наближенні системи до абсолютного нуля, криві ΔG та ΔP співпадають і мають спільну дотичну, яка паралельна вісі абсцис. Таким чином, поблизу $T = 0$, $\Delta G = \Delta H$, тобто, більшість властивостей речовин не залежать від температури.

У 1912 році М. Планк запропонував постулат, який також одержав назву **третього закону термодинаміки**: при наближенні до абсолютного нуля температури ($T \rightarrow 0$) ентропія S^0 чистої кристалічної речовини без дефектів у кристалічній ґратці прямує до нуля. Він стверджує, що при наближенні до абсолютного нуля досягається повна впорядкованість, і макростан кристала чистої речовини може бути реалізований лише одним способом. Постулат Планка дає змогу визначити абсолютну ентропію S_T усіх чистих речовин при певній температурі, яка чисельно дорівнює зміні ентропії при рівноважному переході 1 моль кристалічної речовини від абсолютного нуля до даної температури:

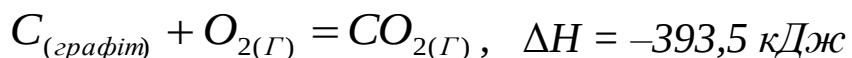
$$S_T = \int_0^T \frac{C dT}{T},$$

де C – молярна теплоємність речовини.

4. Термохімія. Закони термохімії (Лавуазьє-Лапласа, Гесса).

Розділ хімії, що вивчає енергетичні ефекти хімічних реакцій, їх залежність від хімічного складу і будови реагуючих речовин, від умов проведення реакції, називається **термохімією**. Термохімію необхідно розглядати як розділ **термодинаміки**. Хімічні реакції супроводжуються виділенням або поглинанням енергії. Енергетичні ефекти реакцій виявляються в різних формах: тепловій, механічній, світловій, електричній. У багатьох реакціях енергія може виділятися одночасно в різних її формах. Більшість хімічних реакцій супроводжуються виділенням енергії у вигляді теплоти. Кількість теплоти, що виділяється або поглинається системою в ході процесу в умовах: $V = \text{const}$, $T = \text{const}$, однакової температурі початкових речовин та продуктів реакції і якщо в системі наявна лише робота розширення, називається **тепловим ефектом реакції** (ΔH). Тепловий

ефект реакції виражають в кДж (Дж) і відносять до взаємодії такої кількості молей речовини, яка відповідає рівнянню реакції. Хімічні рівняння, в яких поряд з хімічними формулами речовин вказані їх агрегатні стани та тепловий ефект реакції, називають **термохімічними**. Запис термохімічного рівняння:



З термохімічними рівняннями можна проводити всі дії, як і з алгебраїчними рівняннями (складати, віднімати, множити, ділити на яке-небудь число). В термохімічних рівняннях допустимі дробинні коефіцієнти. В основі термохімічних розрахунків хімічних реакцій лежить закон Гесса і наслідки з нього.

Теплотою (ентальпією) утворення речовини називають тепловий ефект реакції утворення одного моль речовини з простих речовин. Теплоти утворення, які визначені при тиску в 1 атм ($P = 1 \text{ атм}$) і стандартній температурі ($t = 25^\circ\text{C}$ або 298K), називаються **стандартними**. Стандартні теплоти утворення позначають ΔH_{298}^0 і виражають в кДж/моль. Значення ΔH_{298}^0 для деяких речовин приведені в таблицях стандартних теплот утворення. Табличні значення дозволяють розраховувати теплові ефекти для багатьох реакцій, не вдаючись до експерименту. Стандартні ентальпії утворення простих речовин (O_2 , C , Na , Cl_2 і ін.) умовно прийняті рівними нулю, якщо вони за стандартних умов знаходяться в стійкому стані.

Теплота (ентальпія) згорання речовини – це тепловий ефект реакції згорання 1 моль речовини до CO_2 , H_2O , N_2 та інших продуктів. Теплота згорання, що віднесена до 1 кг (або 1 м^3 для газоподібного палива), називається **питомою теплотою згорання**.

Теплота розчинення $\Delta_{sol} H_{298}^0$ – кількість теплоти, що виділяється або поглинається при розчиненні 1 моль речовини в певному великому об'ємі розчинника. Теплота розчинення залежить від температури і кількості розчинника. При розчиненні твердої речовини у рідинах одночасно відбуваються процеси:

1. Орієнтація молекул розчинника навколо частинок розчиненої речовини та утворення нових іон-дипольних зв'язків.

2. Руйнування кристалічної ґратки розчиненої речовини, перехід її у рідкий стан, цей процес є ендотермічним ($\Delta H_{гр.} > 0$).

3. Взаємодія окремих молекул розчиненої речовини з утворенням сольватів ($\Delta H_{сольв.} < 0$).

В цілому ентальпія розчинення складається:

$$\Delta H_{розчинення} = \Delta H_{гр.} + \Delta H_{сольв.}$$

- Якщо $\Delta H_{гр.} > \Delta H_{сольв.}$, то $\Delta H_{розчинення} > 0$ – процес розчинення супроводжується поглинанням теплоти, наприклад: розчинення KCl , NH_4Cl , NH_4NO_3 у H_2O . Згідно з принципом Ле Шательє з підвищенням температури розчинність збільшується.

- Якщо $\Delta H_{гр.} < \Delta H_{сольв.}$, то $\Delta H_{розчинення} < 0$ – процес розчинення супроводжується виділенням теплоти, наприклад: розчинення лугів, C_2H_5OH , H_2SO_4 у H_2O .

Теплота гідратації $\Delta_{aq}H_{298}^0$ - кількість теплоти, яку виділяє система, приєднуючи до 1 моль безводної солі відповідну кількість води.

Основні закони термохімії:

Закон Лавуазьє-Лапласа: Ентальпія утворення будь-якої сполуки дорівнює ентальпії її розкладання, але протилежна їй за знаком.

$$\Delta H_{утв.} = -\Delta H_{розкл.}$$

Закон Гесса (1840): тепловий ефект реакції не залежить від проміжних стадій (шляху процесу), а визначається лише початковим та кінцевим станом реагуючих речовин. Користуючись законом Гесса можна визначати теплові ефекти реакцій, які непридатні для експериментального вивчення (наприклад, відбуваються в умовах високого тиску та температури або закінчуються станом хімічної рівноваги).

Теплові ефекти реакції можна розраховувати за ентальпіями утворення або згорання речовин. *Тепловий ефект реакції* дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот

утворення початкових речовин, взятих з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів в рівнянні реакції:

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum i \cdot (\Delta H_{утв.}^0)_{прод} - \sum i \cdot (\Delta H_{утв.}^0)_{поч}$$

У разі використання теплот згорання *тепловий ефект* ($\Delta H_{x.p.}^0$) визначається як різниця між сумою теплот згорання початкових речовин і сумою теплот згорання продуктів реакції, тобто

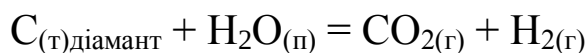
$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum i \cdot (\Delta H_{зг.}^0)_{поч} - \sum i \cdot (\Delta H_{зг.}^0)_{прод}$$

де: i – стехіометричні коефіцієнти.

В термодинаміці тепловий ефект позитивний, якщо енергія поглинається системою, в термохімії – навпаки: $\Delta H_{x.p.}^0 < 0$ Отже, якщо отримане значення $\Delta H_{x.p.}^0 > 0$, дана реакція ендотермічна, в протилежному випадку ($\Delta H_{x.p.}^0 < 0$), реакцію вважають екзотермічною.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Обчислити зміну ентропії для реакції та зробити висновок про можливість її самочинного перебігу:



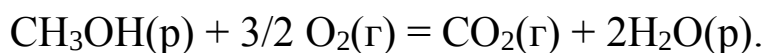
$$S^0: 2,44 \quad 188,72 \quad 197,91 \quad 130,59 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$\Delta S_{x.p.}^0 = (S_{CO_2}^0 + S_{H_2}^0) - (S_C^0 + S_{H_2O}^0) \text{ або}$$

$$\Delta S_{x.p.}^0 = (197,91 + 130,59) - (2,44 + 188,72) = 137,34 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}.$$

Відповідь: Отже, $\Delta S_{x.p.}^0 > 0$, реакція може відбуватися самочинно в прямому напрямку.

Приклад 2. Обчислити зміну вільної енергії ΔG^0 , яка супроводжує згорання рідкого метанолу з розрахунку на 1 моль:



$$\Delta G^0: -166,3 \quad 0 \quad -394,38 \quad -273,19 \text{ кДж/ моль}$$

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \sum iG_{(кін)} - \sum iG_{(поч.)}$$

$$\Delta G_{x.p.}^0 = [-394,38 + 2 \cdot (-237,19)] - (-166,3) = -702,46 \text{ кДж}.$$

Відповідь: Оскільки ΔG^0 значно менше нуля, ця реакція йде самочинно в прямому напрямку.

Приклад 3. При розчиненні 10 г NH_4Cl в 233 г води температура знизилась на 2,80 градуса. Визначити ентальпію розчинення NH_4Cl .

При розчиненні взятої кількості солі утворюється достатньо розбавлений розчин, питому теплоємність якого (C) можна вважати рівною питомій теплоємності води, тобто 4,18 Дж/г·К. Загальна маса розчину – m , за зниженням температури (Δt) знаходимо кількість поглинутої теплоти:

$$Q = C \cdot m \cdot \Delta t = 4,18 \cdot 243 \cdot (-2,80) = -2844 \text{ Дж} \approx -2,84 \text{ кДж}$$

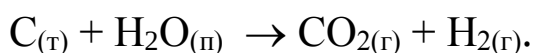
Отже, зміна ентальпії при розчиненні 10 г солі дорівнює 2,84 кДж.

Мольна маса NH_4Cl дорівнює 53,5 г/моль, звідки ентальпія розчинення солі дорівнює:

$$\Delta H = 2,84 \cdot \frac{53,5}{10} = 15,2 \text{ кДж/моль}.$$

Відповідь: ентальпія розчинення NH_4Cl дорівнює 15,2 кДж/моль.

Приклад 4. Розрахувати зміну ентальпії реакції:



З довідника отримуємо величини ΔH^0 реагуючих речовин:

$$\Delta H^0_{\text{CO}_{2(\text{г})}} = -110,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{п})}} = -241,83 \text{ кДж/моль};$$

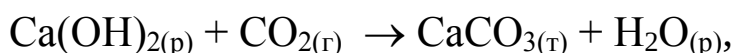
$\Delta H^0_{\text{утв.}}$ для простих речовин (H_2 , C) приймається за нуль.

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum i (\Delta H^0_{\text{утв.}})_{\text{прод.}} - \sum i (\Delta H^0_{\text{утв.}})_{\text{поч.}}$$

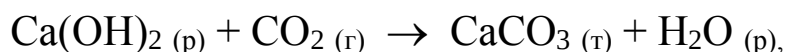
$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \Delta H^0_{\text{CO}_2} - \Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}} = -110,5 - (-241,83) = 131,33 \text{ кДж}.$$

Відповідь: $\Delta H^0_{\text{х.р.}} > 0$, тобто, дана реакція є ендотермічною..

Приклад 5. Визначити ентальпію утворення кальцію гідроксиду:



якщо відомо, що $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = -112,14 \text{ кДж}$.



$$\Delta H^0_{\text{утв.}} \quad -393,5 \quad -1206,0 \quad -285,84 \quad \text{кДж/моль}.$$

Користуючись рівнянням $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum i (\Delta H^0_{\text{утв.}})_{\text{прод.}} - \sum i (\Delta H^0_{\text{утв.}})_{\text{поч.}}$ запишемо:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = (\Delta H^0_{\text{CaCO}_3} + \Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta H^0_{\text{CO}_2} + \Delta H^0_{\text{Ca(OH)}_2}) \quad \text{або}$$

$$- 112,14 = (-1491,84) - (-393,5 + \Delta H^0_{\text{Ca(OH)}_2}), \text{ звідки отримуємо:}$$

$$\Delta H^0_{\text{Ca(OH)}_2} = -1491,84 + 393,5 + 112,14 = -986,2 \text{ кДж/ моль.}$$

Відповідь: $\Delta H^0_{\text{Ca(OH)}_2} = - 986,2 \text{ кДж/ моль.}$

З даного прикладу видно, що теплоти утворення ряду речовин можна визначати за тепловими ефектами реакцій, якщо відомі теплоти утворення інших речовин, що беруть участь в реакції.

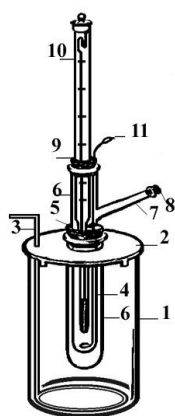


Рис. 1. Принципова схема калориметра:

1 – стакан; 2 – кришка; 3, 11 – мішалки; 4 – „рубашка”; 5, 8, 9 – пробки; 6 – пробірка; 7 – боковий відросток; 10 – термометр

ХІД РОБОТИ

Теплові ефекти реакцій вимірюють в калориметрах. Найпростіший калориметр є судиною Д'юара, яка забезпечена мішалкою, скляною ампулою з пробійником і термометром Бекмана, принципова схема якої представлена на Рис.1.

I. Визначення сталої калориметра

Для того, щоб розрахувати теплові ефекти реакцій розчинення солей, необхідно визначити сталу калориметра (K), що представляє собою кількість тепла, яка необхідна для нагрівання калориметра на 1°C (тобто, сумарну теплоємність всіх його складових частин).

$$-\Delta H^0_{298} = K \cdot \Delta t$$

$$K = -\Delta H^0_{298} / \Delta t,$$

де Δt – зміна температури в ході реакції.

Для визначення сталої калориметру, необхідно провести розчинення речовини з відомим значенням теплоти розчинення і розрахувати тепловий ефект даної реакції за представленими рівняннями. У Таблиці 1 наведені деякі речовини, які найчастіше використовують з цією метою.

Таблиця 1.

Стандартна ентальпія розчинення деяких речовин у воді

Розчинена речовина	ΔH^0 , кДж/моль	Розчинена речовина	ΔH^0 , кДж/моль
KClO ₃	41,8	NaOH	- 42,3
KSCN	25,6	H ₂ SO ₄	-96,0
KNO ₃	35,6	CaCl ₂	-75,5
NaCl	5,0	CaCl ₂ · 6H ₂ O	19,1
NaNO ₃	20,9	Na ₂ CO ₃	- 23,5
NH ₄ Cl	15,5	Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	67,8
NH ₄ NO ₃	26,4	Na ₂ S	6,7
KOH	-55,0	Na ₂ S · 9H ₂ O	70,0

В даній роботі сталу калориметра K визначаємо за теплою розчинення калію нітрату. Для цього ретельно розтирають у фарфоровій ступці 7-8 г сухого KNO₃. Зважують приблизно $6 \pm 0,01$ г.

Під час досліду весь калориметричний процес умовно поділяють на три періоди:

- попередній період, що продовжується 5 хвилин;
- головний період – процес розчинення солі;
- заключний період – 5 хвилин.

1. У судину Д'юара наливають 100 мл дистильованої води і закривають корком з укріпленням в ньому термометром Бекмана. Враховуючи, що розчинення калію нітрату відбувається з поглинанням теплоти, термометр Бекмана встановлюють так, щоб меніск ртуті знаходився у верхній його частині. Вимірюють температуру води з точністю до 0,1⁰С. Починають перемішувати воду в калориметрі і кожні 0,5 хвилини спостерігають за температурою, яка змінюється в результаті теплообміну з навколишнім середовищем. Коли зміни температури в кожні півхвилини стануть майже однаковими, її фіксують з точністю до 0,1⁰С (попередній період).

2. Процес розчинення речовини. Швидко вносять наважку речовини в калориметричну судину з водою через суху лійку. Розмішуючи розчин, спостерігають за зміною температури продовжуючи відзначати температуру, як і раніше, через кожні 0,5 хвилини з точністю до $0,1^{\circ}\text{C}$ (головний період).

3. Закінченням головного періоду і початком заключного прийнято вважати встановлення знову рівномірної зміни температури. У заключному періоді температура змінюється так само, як і в попередньому, протягом 5 хвилин.

4. Запишіть показники термометра в таблицю 2.

Таблиця 2.

Періоди					
Попередній		Головний		Заключний	
хвилини	$t^{\circ}\text{C}$	хвилини	$t^{\circ}\text{C}$	хвилини	$t^{\circ}\text{C}$

Для визначення точної зміни температури реакційної суміші при розчиненні речовини використовують графічний метод. На міліметровому папері будують графік: відкладають на вісі абсцис час, τ , а на вісі ординат – температуру t , $^{\circ}\text{C}$. Для ендотермічної реакції ($\Delta H > 0$) графік має вигляд як на Рис. 2. За початковий момент змішування вважають той час, при якому спостерігали найвищу температуру реакційного середовища (t_1). За t_2 приймаємо той час,

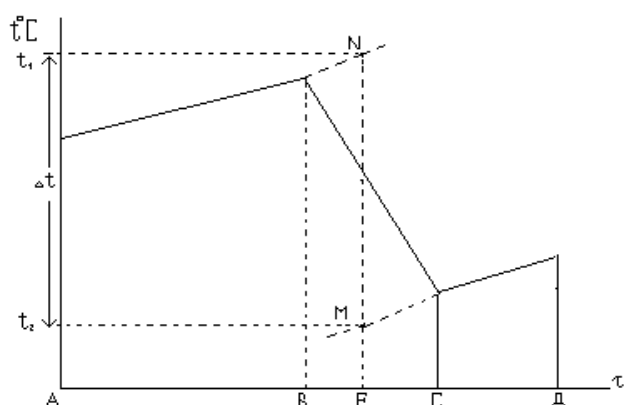


Рис. 2. Зміна температури при розчиненні речовини
(АВ – попередній період, ВС – головний, СД – заключний)

при якому спостерігали найнижчу температуру реакційного середовища.

Якщо реакція екзотермічна ($\Delta H < 0$), то за початковий момент змішування (t_1) вважають час, при якому спостерігали найнижчу температуру реакційного середовища, а за (t_2) приймаємо час, при якому

спостерігали найвищу температуру реакційного середовища. Отже, на середині головного періоду ВС в точці F проводять пряму, паралельну вісі ординат, до перетину з продовженням прямих попереднього і заключного періодів (точки N, M). Відстань між точками перетину N і M показує точну зміну температури.

Визначивши значення $\Delta t = t_2 - t_1$, обчислюють сталу калориметра за рівнянням, враховуючи кількість моль речовини, що приймає участь у реакції:

$$K = \frac{-\Delta H_{298}^0 \cdot n}{\Delta t} = \frac{-\Delta H_{298}^0 \cdot m}{\Delta t \cdot M}$$

де: m – наважка KNO_3 , г;

M – молярна маса KNO_3 ;

Δt – зміна температури (за графіком);

ΔH_{298}^0 – стандартна ентальпія розчинення KNO_3 , яка дорівнює - 35,62 кДж/моль = -8,52 ккал/моль (за даними довідника).

II. Визначення теплового ефекту розчинення KCl.

На технічних терезах зважують 3-4 г калію хлориду. Далі порядок виконання роботи, як і при визначенні сталої калориметру:

- попередній період продовжується 10 хвилин: записується зміна температури при рівномірному розмішуванні розчину протягом 9 хвилин через хвилину;

- головний період – 5 хвилин: процес розчинення солі, на 10-й хвилині засипають сіль у внутрішній стакан і, розмішуючи розчин, спостерігають за зміною температури, продовжуючи відзначати температуру через кожні 0,5 хвилини;

- заключний період – 10 хвилин: проводять калориметрирування також, як і в попередньому періоді, з фіксуванням температури через 1 хвилину.

Результати спостережень записати в аналогічну таблицю, побудувати графік, визначити Δt . Знаючи сталу калориметра (K) з розрахунку на 1 моль взятого KCl , обчислюють тепловий ефект даної реакції за рівнянням (**основне калориметричне рівняння**):

$$\Delta H = \frac{K \cdot M_{\text{KCl}} \cdot \Delta t}{m_{\text{KCl}}}$$

де: m – наважка KCl ;

M – молярна маса KCl ;

Δt – зміна температури (за графіком);

ΔH – теплота розчинення KCl ;

K – стала калориметру, Дж/моль·град

Питання для самоконтролю:

1. Представити основні поняття та терміни хімічної термодинаміки: термодинамічна система, фаза, процес. Які термодинамічні параметри та функції характеризують стан системи?

2. Охарактеризувати внутрішню енергію та ентальпію, як функції стану системи.

3. Сформулювати перший закон термодинаміки та представити математичний вираз.

4. Як залежить тепловий ефект хімічної реакції від температури? Навести рівняння Кірхгофа в диференціальній формі та зробити його аналіз.

5. Сформулювати другий закон термодинаміки. Охарактеризувати ентропію як термодинамічну функцію.

6. Як визначити зміну ентропії у процесі фазового переходу? До якого значення наближається ентропія правильно утвореного кристалу при наближенні температури до абсолютного нуля?

7. Які функції стану визначають спрямованість процесу в неізольованій системі, якщо процес відбувається при сталих V , T , P , T ?

8. Сформулювати третій закон термодинаміки. Надати визначення термодинамічних потенціалів. Представити математичний вираз енергії Гельмгольца і енергії Гіббса.

9. Відновлення Fe_3O_4 відбувається за рівнянням: $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightarrow 3\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$. Розрахувати ΔG^0 реакції і зробити висновок щодо можливості її самочинного перебігу за стандартних умов, якщо відомі:

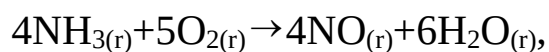
$$\Delta G_{\text{утв. FeO}_{(\text{к})}}^0 = -244,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{утв.}}^0 \text{CO}_{2(\text{r})} = - 394,38 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{утв.}}^0 \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{k})} = - 1014,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{утв.}}^0 \text{CO}_{(\text{r})} = - 137,27 \text{ кДж/моль}.$$

10. На основі значень стандартних ентропій утворення речовин розрахувати ΔS^0 реакції, що відбувається за рівнянням:

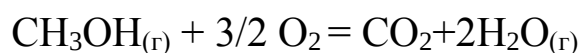


якщо:

$$\Delta S_{\text{утв.}}^0 \text{NH}_{3(\text{r})} = 192,5 \text{ Дж/моль}; \Delta S_{\text{утв.}}^0 \text{O}_{2(\text{r})} = 205,03 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S_{\text{утв.}}^0 \text{NO}_{(\text{r})} = 210,2 \text{ Дж/моль}; \Delta S_{\text{утв.}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = 188,72 \text{ Дж/моль}.$$

11. Записати аналітичний вираз залежності теплового ефекту реакції:



12. На яку величину при $T=298\text{K}$ відрізняється тепловий ефект згорання нафталіну при постійному тиску Q_p від теплового ефекту цієї ж реакції при постійному об'ємі Q_v ?

Список рекомендованої літератури:

1. Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2008. – С.31-38.
2. Гомонай В., Гомонай О. Фізична хімія. – Ужгород, 2004. – С. 56-66.
3. Хмельницький Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 63-75.
4. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М. Высшая школа, 1988. – С. 67-73.
5. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2009. – С.48-63.

Лабораторна робота № 2.

**ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РОЗКЛАДАННЯ
ТІОСУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ**

Мета роботи: навчитись визначати порядок та енергію активації реакції розкладання складних речовин на прикладі тіосульфатної кислоти.

Прилади і матеріали:

1. Пробірки.
2. Штатив-підставка.
3. Термостат.
4. Секундомір.
5. Бюретки для розчинів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SO_4 , дистильованої води
6. Розчини 0,2 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в бюретці), 0,2 М H_2SO_4 (в бюретці), дистильована вода (в бюретці).

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1. **Хімічна кінетика** – це наука про швидкість хімічних реакцій і її залежність від різних факторів (природи та концентрації реагуючих речовин, температури, тиску, каталізаторів та ін.).

Результатом цих досліджень є визначення порядку, константи швидкості та енергії активації реакції, а також числа і характеру проміжних продуктів. Ці знання дозволяють на практиці керувати хімічним процесом.

Середня швидкість гомогенної хімічної реакції при сталому об'ємі визначається як зміна концентрації однієї із вихідних речовин або продуктів реакції за одиницю часу (Рис.3):

$$\Delta v_{\text{сер.}} = \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta \tau}$$

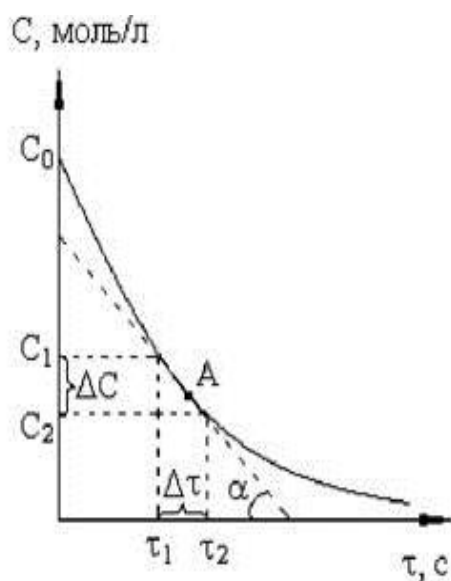


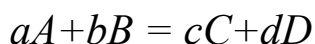
Рис. 3. Зміна концентрації речовини з часом реакції.

Істина або *миттєва* швидкість хімічної реакції характеризує процес в певний момент часу τ і є першою похідною від концентрації (c) за часом (τ):

$$\Delta v_{ict.} = \pm \frac{dC_i}{d\tau}$$

Якщо швидкість реакції розраховується за зміною концентрацій початкових речовин, в даний вираз ставиться знак «-», якщо за зміною концентрації продуктів реакції – «+». Істинну або миттєву швидкість хімічної реакції можна визначити графічно, як показано на Рис. 3 за тангенсом кута нахилу дотичної до вісі абсцис: $v = tga$.

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин описується **законом діючих мас** (К. Гульдберг і П. Вааге, 1867): швидкість хімічної реакції у газовому середовищі або розчині у кожний окремий момент часу пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин. Наприклад, для реакції, у якій всі речовини перебувають у газоподібному стані:



залежність швидкості від концентрації описують рівнянням, яке називають *кінетичним рівнянням швидкості*:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

де: k – коефіцієнт пропорційності, який називається *константою швидкості хімічної реакції*;

C_A і C_B – концентрації реагуючих речовин.

Константа швидкості хімічної реакції для кожної окремої реакції при постійній температурі є величиною сталою.

Усі висновки щодо залежності швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин не поширюються на тверді речовини. Коли в реакції з газами або рідинами беруть участь тверді речовини (гетерогенні системи), то в реакцію вступають лише ті молекули твердої речовини, що є на її поверхні. Тому при взаємодії твердої речовини з рідкою (наприклад, металу з кислотою), або твердої речовини з газоподібною (горіння вугілля) швидкість реакції

залежить не тільки від концентрації кислоти чи кисню, а й від величини поверхні S твердих реагентів:

$$v = k \cdot S \cdot C_A^a$$

Роль поверхні в гетерогенних реакціях значна, і збільшення її спричинює збільшення швидкості реакції. Так, подрібнене вугілля, має велику сумарну площу поверхні і згоряє швидше, ніж вугілля у великих кусках.

Важливим чинником, що впливає на швидкість гетерогенної реакції, є також дифузія, тобто надходження до поверхні твердого реагенту нових порцій реагуючих речовин. Штучне прискорення процесу дифузії струшуванням, перемішуванням веде до зростання швидкості реакції.

Залежність швидкості хімічної реакції від температури.

Залежність реакції від температури визначається емпіричним правилом Вант-Гоффа: *з підвищенням температури на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2-4 рази.* Математично ця залежність виражається рівнянням:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \text{або} \quad \frac{v_2(t_2)}{v_1(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

де v_1 і v_2 – швидкості реакцій відповідно при температурах t_1 та t_2 , а γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, який показує, у скільки разів збільшується швидкість реакції з підвищенням температури реакційної суміші на 10°C . Наприклад, якщо збільшити температуру від 10 до 40°C , при $\gamma = 3$, швидкість реакції збільшується в 27 разів:

$$\frac{v_{40}}{v_{10}} = 3^{\frac{40-10}{10}} = 3^3 = 27.$$

Більш точним є рівняння Арреніуса: $\ln k = A - \frac{B}{T}$, в якому A , B – емпіричні константи, k – константа швидкості реакції. Це рівняння можна представити в іншій формі:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}},$$

де: k_0 – предекспоненціальний множник,

R – універсальна газова стала,

T – абсолютна температура,

E – енергія активації реакції.

При вивченні закономірності протікання реакції важливе значення має **енергія активації**. Швидкість будь-якої хімічної реакції залежить від числа зіткнень між молекулами реагуючих речовин за одиницю часу. Однак, не всі зіткнення ведуть до утворення продуктів реакції. Кількість ефективних зіткнень, порівняно з числом реальних зіткнень, як правило, дуже мала. Згідно з теорією активації Арреніуса (1889), при зіткненнях у взаємодію вступають тільки ті молекули, які мають відповідний запас енергії, необхідної для здійснення будь-якої реакції. Ці молекули називаються активними молекулами і від їх концентрації залежить швидкість реакції. Кількість активних молекул можна визначити із закону розподілу Максвелла-Больцмана (1859):

$$N = N_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$$

де: N – кількість активних молекул;

N_0 – загальне число молекул.

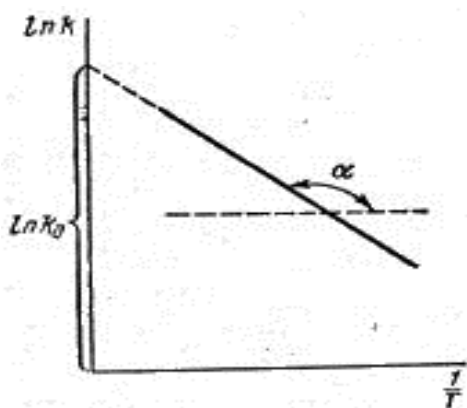
При сталій температурі кількість активних молекул залишається сталою. **Енергією активації** називається та мінімальна надлишкова енергія, яку необхідно надати молекулам, щоб між ними відбулась хімічна взаємодія. Цю енергію виражають в кДж/моль.

Методи визначення енергії активації:

- Графічний. Для цього використовують рівняння

$\ln k = A - \frac{B}{T}$, яке при переході до десяткового логарифму матиме

вигляд: $\lg k = -\frac{E}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + \lg A$.



Будуючи графік залежності $\lg k$ від $1/T$ для будь-якої реакції, обчислюють тангенс кута нахилу прямої $\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E}{2,303R}$ і визначають величину енергії активації.

• Розрахунковий. Це метод визначення енергії активації шляхом вимірювання швидкості реакції при двох різних температурах. Використовуючи рівняння $\ln k = A - B/T$ при T_1 і T_2 відповідно для k_1 і k_2 :

$$\ln k_1 = A - B/T_1; \quad \ln k_2 = A - B/T_2;$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = B \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); \quad B = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}.$$

Оскільки, $B = \frac{E}{R} \Rightarrow E = B \cdot R$. Отже, отримаємо рівняння:

$$E = \frac{R \cdot (\ln k_1 - \ln k_2)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

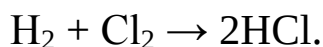
Кінетична класифікація хімічних реакцій. Швидкість хімічних реакцій вимірюється як швидкість зменшення концентрації вихідних речовин або як швидкість збільшення концентрації продуктів реакції. Методи визначення швидкості хімічних реакцій поділяють на дві групи – диференційні і інтегральні. Інтегральні застосовуються частіше. Вони базуються на використанні фізичного (поляриметрія, газова хроматографія, спектроскопія, мас-спектроскопія) і хімічного (титрування) аналізів. Усі хімічні реакції класифікуються за ознакою молекулярності реакції, порядку реакції, а окремі види складних хімічних реакцій поділяють на паралельні, послідовні, спряжені, оборотні, ланцюгові.

Молекулярність реакції визначається числом молекул, які вступають у хімічну взаємодію в елементарному акті реакції. Елементарний акт хімічної реакції – це такий акт хімічного перетворення, який відбувається за участю найменшої кількості реагуючих частинок. За ознакою молекулярності реакції поділяються на:

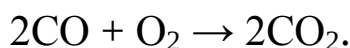
- **Мономолекулярні** - реакції, в елементарному акті яких бере участь тільки одна молекула. До таких реакцій належать реакції розкладу, ізомеризації, дисоціації, радіоактивний розпад, наприклад:



- **Бімолекулярні реакції** - це реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні двох молекул: $A+B \rightarrow AB$. До такого типу реакцій належать реакції сполучення та обміну. Приклад такої реакції – утворення гідроген хлориду:



- **Тримолекулярні реакції** - це реакції, елементарний акт яких здійснюється при зіткненні трьох молекул. Прикладом може бути реакція горіння карбон (II) оксиду:



Для характеристики кінетики хімічних процесів, які вивчаються експериментально, введено поняття **порядку реакції**, яке принципово відмінне від поняття **молекулярності**. Порядок хімічної реакції визначається за більш формальною ознакою, ніж її молекулярність - за видом рівняння, що виражає залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин. Порядок реакції визначається сумою показників ступенів ($a+b$), з якими концентрації всіх вихідних реагентів входять до кінетичного рівняння швидкості хімічної реакції: $v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$.

Розрізняють:

- реакції першого порядку ($v = k \cdot C$),
- реакції другого порядку ($v = k \cdot C^2$),
- реакції третього порядку ($v = k \cdot C^3$),
- реакції нульового порядку ($v = k \cdot C^0 = k$).

Які кінетичні характеристики можна отримати з рівняння швидкості хімічної реакції?

Якщо реакція має нульовий порядок (як правило, реакції на поверхні часто проходять за нульовим порядком):

$$v = -\frac{dc}{dt} = k; \quad -dc = kdt; \quad -\int_{c_0}^c dc = k \int_{t_0}^t dt; \quad c - c_0 = -k \cdot t;$$

Таким чином отримуємо: $c = c_0 - k \cdot t$; $k = \frac{1}{t}(c_0 - c)$ - рівняння для визначення концентрації речовини і константи швидкості реакції нульового порядку.

Якщо реакція має перший порядок:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc; \quad -\frac{dc}{c} = k \cdot dt; \quad -\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_{t_0}^t dt;$$

$$-\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t; \quad \ln c = \ln c_0 - k \cdot t$$

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}; \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} - \text{рівняння для визначення концентрації}$$

речовини і константи швидкості реакції першого порядку.

Для реакцій другого та третього порядків:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2$$

$$-\frac{dc}{c^2} = k \cdot dt$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = k \cdot t$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t$$

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$$

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^3$$

$$-\frac{dc}{c^3} = k \cdot dt$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^3} = k \cdot t$$

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k \cdot t$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2k \cdot t$$

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right)$$

Також, існує поняття порядку реакції за даною речовиною – це число, що дорівнює показнику ступеня, в якому концентрація цієї речовини входить у кінетичне рівняння реакції: $\nu = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$. Отже, порядок за речовиною A дорівнює a , за речовиною B – b .

Реакції, для яких в досліді спостерігається перший порядок реакції, але в той же час вони є бімолекулярними, називаються псевдомолекулярними.

Якщо швидкість хімічної реакції залежить від концентрації лише одного компонента і порядок її по даному компоненту має невелике цілочисельне значення, для обробки експериментальних даних часто використовують рівняння швидкості хімічної реакції, яке

отримують інтегруванням виразу: $\Delta \nu = - \frac{dC}{d\tau} = k \cdot C^n$. Для реакції першого порядку ($n = 1$), отже, отримуємо:

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

де C_0 – початкова концентрація речовини, по якій визначають порядок реакції, моль/л;

C – концентрація речовини в момент часу τ , моль/л;

k – константа швидкості даної реакції.

Якщо всі значення k , які розраховані в різні моменти часу за формулою $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$ однакові, то досліджувана реакція дійсно має перший порядок.

Визначення порядків реакції. Реакції першого порядку доволі рідко зустрічаються в реальних хімічних системах. Найчастіше кінетика хімічної реакції описується рівнянням, в якому порядок реакції не є цілим числом і швидкість реакції залежить від концентрації не одного, а декількох компонентів. Для такої реакції кінетичне рівняння має вигляд:

$$\nu = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3} \cdot \dots,$$

де n_1, n_2, n_3 – порядки реакції по компонентам A, B, C .

Такі реакції важко досліджувати, тому, що концентрації всіх реагуючих речовин змінюються в часі. Однак, для того, щоб визначити порядок реакції, необхідно спостерігати залежність швидкості реакції від концентрації кожного реагенту окремо. Це можна зробити, якщо всі реагенти, крім одного, будуть знаходитись в реакційній суміші у великому надлишку (у 10 разів і більше). Тоді витрачанням їх в процесі реакції можна знехтувати і вважати їх незмінними. В цьому випадку представлене кінетичне рівняння швидкості спрощується до:

$$v = k^1 \cdot C_A^{n_a}, \text{ де } k^1 = k \cdot C_B^{n_b} \cdot C_C^{n_c}.$$

В результаті логарифмування даного рівняння отримаємо рівняння прямої в координатах $\ln v - \ln C_A$: $\ln v = \ln k^1 + n_a \cdot \ln C_A$. Тангенс кута нахилу цієї прямої до вісі дорівнює порядку реакції по речовині A . Аналогічно можна визначити порядки реакцій по іншим реагентам.

Визначення енергії активації. Визначення енергії активації реакції виконують шляхом дослідження залежності константи швидкості реакції від температури відповідно до рівняння Арреніуса. Логарифмуючи його перетворюють в таку форму:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT},$$

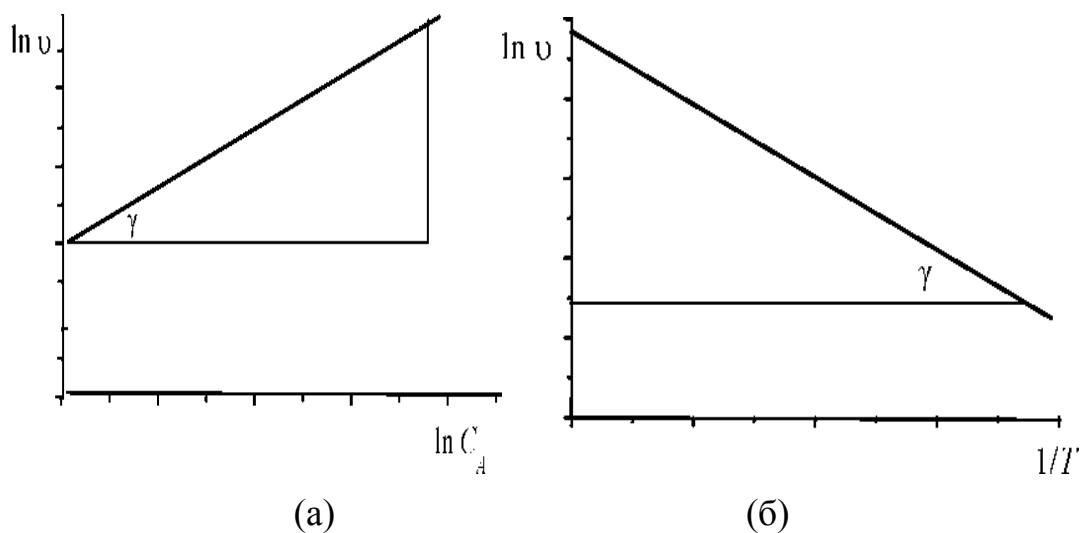


Рис. 4. Графічні залежності для визначення порядку реакції (а) та енергії активації (б).

тобто в рівняння прямої в координатах $\ln \frac{1}{\Delta \tau} - \frac{1}{T}$, кутовий коефіцієнт якої (тангенс кута нахилу) дорівнює $\frac{E_a}{R}$. Відповідно до рівняння: $\nu = k \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3} \cdot \dots$ при сталих концентраціях реагентів константа швидкості і швидкість реакції прямо пропорційні одна одній. Це значить, що енергію активації хімічної реакції можна визначити графічно із залежності $\ln \nu$ від $\frac{1}{T}$.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Знайти температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо відомо, що при температурі 30°C реакція відбувається за 25 хвилин, а при 50°C – за 4 хвилини.

Скористаємось правилом Вант-Гоффа, яке можна представити співвідношенням:

$$\frac{v_2(t_2)}{v_1(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

На основі цього рівняння можна записати:

$$\frac{k_{t+20^0}}{k_t} = \gamma^2; \quad \frac{k_{t+30^0}}{k_t} = \gamma^3 \quad \text{і} \quad \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Оскільки швидкість хімічної реакції і час реакції обернено пропорційні величини, тому можна записати:

$$\frac{v_2(t_2)}{v_1(t_1)} = \frac{\tau_1(t_1)}{\tau_2(t_2)} = \frac{25 \cdot 60}{4 \cdot 60} = \frac{1500}{240} = 6,25$$

$$\gamma^{\frac{50-30}{10}} = 6,25, \text{ таким чином, } \gamma = \sqrt[10]{6,25} = 2,5.$$

Відповідь: температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 2,5.

Приклад 2. На скільки градусів треба збільшити температуру, щоб швидкість зростає у 27 разів, температурний коефіцієнт швидкості дорівнює 3.

За правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{\nu_2(t_2)}{\nu_1(t_1)} = 27; \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} = 27; 3^{\frac{t_2-t_1}{10}} = 27; \frac{t_2-t_1}{10} = 3; \Delta t = 30$$

Відповідь: треба збільшити температуру на 30^0 , щоб швидкість зросла у 27 разів.

Приклад 3. При 150^0C реакція закінчується за 16 хвилин. Вважаючи температурний коефіцієнт швидкості реакції рівним 2,5, розрахувати, за який час відбудеться дана реакція, якщо проводити її при 200^0C .

$$\frac{\nu_2(t_2)}{\nu_1(t_1)} = \frac{\tau_1(t_1)}{\tau_2(t_2)}; \frac{\tau_1(t_1)}{\tau_2(t_2)} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}};$$

$$\frac{16}{\tau_2(t_2)} = 2,5^{\frac{200-150}{10}} = 2,5^5 = 97,65; \tau_2(t_2) = 0,16 \text{ хв.} = 9,8 \text{ сек.}$$

Відповідь: при температурі 200^0C дана реакція відбудеться за 9,8 секунди.

Приклад 4. Через деякий час після початку реакції $3A + B = 2C + D$ концентрації речовин дорівнювали: $[A] = 0,03$ моль/л; $[B] = 0,01$ моль/л; $[C] = 0,008$ моль/л. Знайти вихідні концентрації речовин A і B .

Для розрахунку вихідних концентрацій речовин A і B , враховуємо, що відповідно рівнянню реакції з 3 моль A і 1 моль B утворюється 2 моль C . Оскільки за умовами задачі в кожному літрі системи утворилось 0,008 моль речовини C , то при цьому було

витрачено речовини A : $\frac{3 \cdot 0,008}{2} = 0,012$ моль і речовини B :

$0,008 : 2 = 0,004$ моль. Таким чином, вихідні концентрації речовин A і B дорівнюють:

$[A_0] = 0,03 + 0,012 = 0,042$ моль/л; $[B_0] = 0,01 + 0,004 = 0,014$ моль/л.

Відповідь: вихідні концентрації речовин A і B дорівнюють 0,042 і 0,014 моль/л, відповідно.

Приклад 5. В системі $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ концентрації речовин збільшили: CO від 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацію хлору – від 0,02 до 0,06 моль/л. В скільки разів зросла швидкість прямої реакції?

Запишемо для даної реакції кінетичне рівняння швидкості:

$$\nu = k \cdot C_{\text{co}} \cdot C_{\text{Cl}_2} = k \cdot 0,03 \cdot 0,02 = 0,0006 \text{ - до зміни концентрації;}$$

$$\nu = k \cdot 0,12 \cdot 0,06 = 0,0072 \text{ - після збільшення концентрації.}$$

Шляхом ділення $\frac{0,0072}{0,0006}$ знайдемо, що швидкість реакції зросте

у 12 разів.

Відповідь: швидкість прямої реакції при збільшенні концентрації зросла у 12 разів.

Приклад 6. Розрахувати вихідну концентрацію кисню, якщо рівноважні концентрації в системі: $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ дорівнюють: $C_{\text{NO}} = 0,056$ моль/л; $C_{\text{O}_2} = 0,028$ моль/л. Константа рівноваги дорівнює 22.

Вихідна концентрація кисню складається з кількості кисню, що витрачено на утворення NO_2 , та кисню, що залишився, тобто, знаходиться у стані рівноваги.

Виходячи з рівняння реакції, з одного моль кисню утворюється 2 моль NO_2 , з використанням цього співвідношення можна за кількістю NO_2 знайти кількість O_2 , що вступила в реакцію. Таким чином, необхідно знайти рівноважну концентрацію NO_2 .

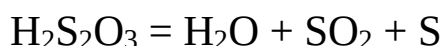
$$K_{\text{рівн.}} = \frac{C_{\text{NO}_2}^2}{C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}}, \text{ звідки } C_{\text{NO}_2} = \sqrt{K_{\text{рівн.}} \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}} = 0,044 \text{ моль/л}$$

Відповідно до рівняння реакції, на утворення 0,044 моль/л NO_2 витрачено 0,022 моль/л O_2 . Отже, вихідна концентрація кисню становить $0,022 + 0,028 = 0,05$ моль/л.

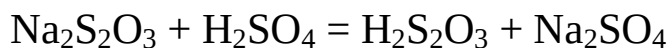
Відповідь: вихідна концентрація кисню дорівнює 0,05 моль/л.

ХІД РОБОТИ:

Оскільки тіосульфатна кислота нестійка і самочинно розкладається з утворенням вільного сульфору за реакцією:



її отримують безпосередньо в експерименті при взаємодії натрію тіосульфату і сульфатної кислоти:



Реакція відбувається миттєво і на швидкість реакції розкладання тіосульфатної кислоти не впливає. Отже, середню швидкість досліджуваної реакції можна розрахувати за рівнянням:

$$v = - \frac{\Delta C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\Delta \tau} = k \cdot C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{n_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}}.$$

Концентрацію в цьому рівнянні можна знайти за вихідною концентрацією тіосульфатної кислоти з урахуванням зміни об'єму реакційної суміші (внаслідок додавання H_2O і H_2SO_4). Кількість $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що розклалась, визначають за густиною утвореної суспензії сульфуру. На початку досліду розчин є повністю прозорим. Після появи суспензії сульфуру рідина поступово стає каламутною. Якщо в усіх дослідах відлік часу проводити при однаковій густині сульфуру, то зміну концентрації тіосульфатної кислоти $\Delta C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ можна вважати сталою. Внаслідок цього при графічному визначенні порядку реакції і енергії активації замість швидкості реакції можна скористатись

пропорційною їй величиною $\frac{1}{\Delta \tau}$ і представити експериментальні

дані у координатах $\ln \frac{1}{\Delta \tau} - \ln C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ при визначенні порядку

реакції, і в координатах $\ln \frac{1}{\Delta \tau} - \frac{1}{T}$ при визначенні енергії активації.

Для зручності визначення координат точок по вісі $\frac{1}{T}$ їх чисельні значення слід помножити на сталий множник 1000 і побудувати

графік у координатах $\ln \frac{1}{\Delta \tau} - \frac{1000}{T}$.

Дослід 1. Визначення порядку реакції розкладання тіосульфатної кислоти. Розчин тіосульфату натрію готують безпосередньо перед дослідом, оскільки він нестійкий і швидко розкладається на світлі.

1. За допомогою бюретки налейте у чисту пробірку 3 мл 0,2М розчину тіосульфату натрію, а в другу пробірку – 3 мл 0,2М розчину сульфатної кислоти. Швидко перелийте розчин сульфатної кислоти в пробірку з розчином тіосульфату натрію. В момент злиття розчинів включіть секундомір і перемішайте розчин трубочкою, зануливши її 2-3 рази до дна пробірки. Дістаньте трубочку з розчину. Спостерігайте за прозорістю розчину. В момент, коли з'явиться каламуть треба зупинити секундомір і час досліду треба записати у таблицю. Пробірку і трубочку ретельно промийте дистильованою водою.

2. Повторіть експеримент з концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ меншою в 0,3 рази. Для цього в пробірку внесіть 2,5 мл розчину тіосульфату натрію і 0,5 мл дистильованої води. Кількість кислоти залиште ту саму. Результати досліду запишіть в таблицю.

3. Повторіть експеримент з концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ меншою в 1,5 рази. Для цього в пробірку внесіть 2,0 мл розчину тіосульфату натрію і 1,0 мл дистильованої води. Кількість кислоти залиште ту саму. Результати досліду запишіть в таблицю.

4. Повторіть експеримент з концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ меншою в 2 рази. Для цього в пробірку внесіть 1,5 мл розчину тіосульфату натрію і 1,5 мл дистильованої води. Кількість кислоти залиште ту саму. Результати досліду запишіть в таблицю.

5. Повторіть експеримент з концентрацією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ меншою в 3 рази. Для цього в пробірку внесіть 1,0 мл розчину тіосульфату натрію і 2,0 мл дистильованої води. Кількість кислоти залиште ту саму. Результати досліду запишіть в таблицю.

6. Експеримент повторіть ще раз, зменшивши концентрацію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в 4 рази. Для цього в пробірку внесіть 0,75 мл розчину тіосульфату натрію і 2,25 мл дистильованої води і 3 мл кислоти. Результати досліду запишіть в таблицю.

Таблиця 3.

№	V розчинів, мл			V _{заг.} , мл	C _{H₂S₂O₃} , мл	lnC _{H₂S₂O₃}	v = Δτ, с	$\frac{1}{\Delta\tau}$	$\ln \frac{1}{\Delta\tau}$
	0,2М Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ O	0,2М H ₂ SO ₄						
1	3,0	0	3	6					
2	2,5	0,5	3	6					
3	2,0	1,0	3	6					
4	1,5	1,5	3	6					
5	1,0	2,0	3	6					
6	0,75	2,25	3	6					

(Δτ - проміжок часу до утворення каламуті, в секундах)

На основі даних таблиці побудувати графік у координатах

$\ln \frac{1}{\Delta\tau} - \ln C_{H_2S_2O_3}$ при сталій температурі. Визначити за графіком

порядок реакції розкладання тіосульфатної кислоти за тангенсом кута нахилу прямої до вісі. Зробити висновок про порядок реакції.

Дослід 2. Визначення енергії активації реакції розкладання тіосульфатної кислоти.

1. Налийте в пробірку 1,5 мл приготовленого 0,2М розчину тіосульфату натрію і 1,5 мл води; в іншу пробірку – 3 мл розчину сульфатної кислоти. Швидко перелийте розчин сульфатної кислоти у пробірку і перемішайте його трубочкою, зануливши її 2-3 рази до дна пробірки. В момент зливання розчинів включіть секундомір. Відмітьте час появи каламуті і запишіть його в таблицю. Запишіть в таблицю також кімнатну температуру.

2. Приготуйте пробірки з розчинами, як у попередньому досліді. Помістіть пробірки в термостат, який нагрітий до ~30⁰С на 5-7 хвилин. Не виймаючи пробірку з тіосульфатом натрію з термостату влийте в неї розчин з пробірки з сульфатною кислотою і перемішайте. Одночасно включіть секундомір і відмітьте час появи каламуті. Температуру і час запишіть в таблицю.

3. Повторіть експеримент при температурі ~ 40⁰С. Занесіть результат у таблицю.

4. Повторіть експеримент при температурі $\sim 50^{\circ}\text{C}$. Температуру і час запишіть в таблицю.

Таблиця 4.

№	$t, ^{\circ}\text{C}$	$1000/T, \text{K}^{-1}$	$\Delta\tau, \text{с}$	$\nu = 1/\Delta\tau$	$\ln \nu$
1					
2					
3					

5. Розрахуйте енергію активації і передекспоненційний множник реакції після побудови графіка залежності швидкості реакції $\ln \nu$ від оберненої температури ($1/T$) на основі даних таблиці. Визначення енергії активації виконайте двома методами:

- За рівнянням $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ використовуючи формулу

$E_a = -R \frac{b}{a}$, де b – відрізок прямої на вісі ординат, a – відрізок прямої на вісі абсцис.

- За експериментальними значеннями двох сусідніх точок,

використовуючи рівняння: $\ln \frac{k_{\tau_2}}{k_{\tau_1}} = \frac{E}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, звідки:

$$E_{a1} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} \right), \quad E_{a2} = \frac{R \cdot T_3 \cdot T_2}{T_3 - T_2} \cdot \ln \left(\frac{\tau_3}{\tau_2} \right),$$

де: T_1, T_2, τ_1, τ_2 - значення двох пар сусідніх точок.

Значення енергії активації знайдіть за формулою:

$$E_a = \frac{E_{a1} + E_{a2}}{2}. \quad \text{Предекспоненціальний множник - за формулою:}$$

$\ln A = b$; $A = e^b$. Зробіть висновок за отриманими даними.

Питання для самоконтролю:

1. Представити визначення та математичний вираз швидкості хімічної реакції. Від яких факторів залежить швидкість хімічної реакції?
2. Чим визначається молекулярність реакції? Як класифікують хімічні реакції за молекулярністю?

3. Сформулювати закон діючих мас. Представити математичний вираз. Пояснити фізичний зміст константи швидкості реакції.
4. Написати вирази швидкості реакції першого, другого, третього і нульового порядків.
5. Якими правилами та рівняннями описується залежність швидкості реакції від температури? Що таке температурний коефіцієнт швидкості реакції?
6. Поняття паралельних, послідовних, обернених та спряжених реакцій. Навести приклади.
7. Надати визначення енергії активації. Які методи визначення енергії активації вам відомі?
8. Гомогенний та гетерогенний каталіз. Навести приклади. Поняття про інгібітори.
9. Поняття про мікрогетерогенний та ферментативний каталіз. Який принцип лежить в основі дії каталізаторів?
10. При деякій температурі рівновага в системі $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ встановилась при таких концентраціях речовин: $[\text{NO}_2] = 0,006$ моль/л; $[\text{NO}] = 0,024$ моль/л. Розрахувати константу рівноваги реакції і початкову концентрацію NO_2 .
11. При 150°C реакція відбувається за 16 хвилин. Вважаючи температурний коефіцієнт реакції рівним 2,5, розрахувати за який час закінчиться реакція при температурі 200°C .

Список рекомендованої літератури:

1. Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2008. – С.78-104.
2. Гомонай В., Гомонай О. Фізична хімія. – Ужгород, 2004. – С. 253-283.
3. Хмельницький Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 111-137..
4. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М. Высшая школа, 1988. – С. 253-286.
5. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2009. – С.92-117.

Лабораторна робота № 3.
**ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ХРОМУ
В ГРУНТОВОМУ РОЗЧИНІ
ФОТОЕЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ**

Мета роботи: освоїти принцип роботи колориметру фотоелектричного концентраційного та набути навички визначення концентрації іонів в розчинах за калібрувальним графіком

Прилади і матеріали:

1. Колориметр фотоелектричний концентраційний (КФК-2 або КФК-3),
2. Набір кювет з товщиною поглинаючого шару 10 мм,
3. Мірні колби, 50 мл – 6 шт,
4. Піпетки, 1 мл, 2 мл, 5 мл, на 10 мл - 3шт.,
5. Стандартний розчин $K_2Cr_2O_7$, 0,1 г/л,
6. Спиртовий розчин дифенілкарбазиду, 0,5%,
7. Сульфатна кислота (1:1),
8. Грунтовий розчин.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1. Взаємодія світла з речовиною. Фотометричні методи аналізу базуються на вибіркового поглинанні електромагнітного випромінювання різних ділянок спектру однорідною системою. В залежності від довжини хвилі електромагнітне випромінювання поділяється на декілька областей:

1. рентгенівську $\lambda = 10^{-3} - 10$ нм;
2. УФ: дальня $\lambda = 10 - 200$ нм;
ближня $\lambda = 200 - 400$ нм;
видима $\lambda = 400 - 800$ нм;
3. ІЧ: $\lambda = 0,8 - 1000$ мкм;
4. мікрохвильову $\lambda = 0,1 - 100$ см;
5. радіочастотну $\lambda = 1 - 1000$ м.

Поглинання молекулою електромагнітного випромінювання відбувається квантами ($h\nu$). При цьому молекула переходить з основного енергетичного стану в збуджений. Поглинання енергії в УФ- і видимій ділянках спектру використовується молекулою на збудження електронів, тому спектроскопія, що вивчає електронні переходи в молекулах, називається **електронною спектроскопією**. Поглинання енергії ІЧ-діапазону витрачається речовиною на збудження коливань атомних груп в молекулі і є предметом вивчення **ІЧ-спектроскопії**. Радіочастотне випромінювання зумовлює зміну спінового стану атомних ядер, яке вимірюється **спектроскопією ядерного магнітного резонансу**.

В реальних умовах поглинання речовиною енергії відбувається не строго при певній довжині хвилі, яка відповідає енергії переходу молекули в збуджений стан, а в деякому інтервалі довжин хвиль – у вигляді так званої **спектральної смуги**. Для характеристики спектральних смуг використовують 3 основних параметри:

- положення максимуму ($\lambda_{\max}$);
- інтенсивність поглинання в максимумі ($I_{\max}$);
- напівширину полоси поглинання ($I_{\max}/2$).

У сукупності спектральні смуги утворюють **спектр поглинання речовини**. Кожній речовині властивий свій характерний спектр, що дозволяє її ідентифікувати. Положення спектру відображує специфічні властивості речовини і дозволяє встановити її природу, а інтенсивність спектральної смуги пов'язана з кількістю досліджуваної речовини.

Як відомо, електромагнітна хвиля – це три взаємно перпендикулярних вектори: вектор швидкості, електричний і магнітний вектори. Основною характеристикою електромагнітної хвилі є довжина хвилі λ або частота ν . Для того, щоб зрозуміти сутність методу, необхідно знати причини виникнення спектрів поглинання і випромінювання. Основним принципом взаємодії випромінювання (світла) і речовини є принцип квантованого поглинання енергії: співвідношення Н. Бора $\Delta E = h \cdot \nu$ – зв'язує енергію поглинутого світла

і частоту (ν) або довжину хвилі (λ), тому що $\nu = \frac{1}{\lambda}$.

Одним з фундаментальних законів, який описує процес поглинання світла, є **закон Гротгуса (1818 р.)** і **Дрейпера (1843 р.)**: тільки те світло, яке поглинається речовиною, здатне зумовити в ньому будь-які перетворення. Компонентами системи, які поглинають, можуть бути не тільки реагуючі речовини, а і сенсibilізатори – сполуки, які поглинають світло, але самі участі в реакції не приймають. Поглинання світла речовиною відбувається лише в тому випадку, коли енергія діючого кванта світла відповідає різниці енергій основного і збудженого станів молекули ($\hbar\nu = E_1 - E_0$). Квант світла найчастіше характеризують не частотою ν , а довжиною хвилі λ (нм) або хвильовим числом $\bar{\nu}$ (см⁻¹):

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\bar{\nu}}{c}; \quad \bar{\nu} = \frac{c}{\lambda}, \text{ де } c - \text{швидкість світла } (c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}).$$

Другий фундаментальний закон – **закон фотохімічної еквівалентності Штарка-Ейнштейна**: кожний поглинутий квант світла здатний активувати лише одну молекулу. Після відкриття двоквантових фотохімічних процесів це формулювання набуло уточнення: кожен поглинутий квант світла зумовлює лише один елементарний акт реакції.

Типи змін в молекулі залежать від енергії поглинутого випромінювання. Процес поглинання молекулою кванта світла і збудження молекули відбувається у випадку, коли наявна взаємодія між електричним вектором падаючого світла (електромагнітної хвилі) і електронною хмарою молекули. Відбувається це лише коли енергія кванта світла відповідає різниці енергій дискретних рівнів молекули: $\hbar\nu = E_1 - E_2$. Розрізняють: основний стан (тільки синглетний, тобто. згідно з принципом Паулі, молекула має тільки спарені електрони ($2S+1=2\cdot0+1=1$)) і збуджений стан - синглетний і триплетний ($2S+1=2\cdot1+1=3$).

Кожний енергетичний рівень містить набір коливальних і обертальних рівнів. При переході молекули $S_0 \rightarrow S_1$ відбувається зміна енергії і коливальних, і обертальних рівнів. Спектри, що при цьому отримуємо, називаються *електронними*, але по своїй природі

вони є *електронно-коливально-обертальними*. Енергія, що при цьому поглинається, тобто спектри, які відповідають електронним переходам, розташовані в видимій та УФ-ділянках електромагнітної хвилі, спектри які відповідають коливанням ядер, обертанням молекул – в ІЧ-ділянці. Кожна однорідна система має здатність поглинати випромінювання певних довжин хвиль. *Електронна спектроскопія* вивчає спектри поглинання в УФ- (УФ- спектроскопія) і видимому (спектроскопія в видимій області) діапазоні електромагнітного випромінювання. Походження цих спектрів зумовлене електронними переходами в молекулах і тому їх називають *електронними спектрами*. При поглинанні молекулою енергії, що відповідає енергетичній різниці двох її електронних станів: $E_1 - E_2 = h\nu$, електрони, що утворюють σ - та π -зв'язки, а також неподілені електрони (n-електрони) збуджуються і переходять на більш високі енергетичні рівні. Згідно теорії молекулярних орбіталей (МО) електронні переходи розглядають як перехід їх зі зв'язуючих МО на розпушуючі. При цьому можливі 4 типи електронних переходів: $\sigma \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $n \rightarrow \pi^*$.

Переходи $\sigma \rightarrow \sigma^*$ спостерігаються лише в органічних сполуках, які містять лише σ -зв'язки – алкани, циклоалкани (область менше 200 нм). Якщо до складу сполуки входять гетероатоми (N, O, S) полоси поглинання можуть бути зумовлені $\sigma \rightarrow \sigma^*$ та $n \rightarrow \pi^*$ переходами – спирти R-OH (область ~180 нм). В сполуках з кратними зв'язками можливі: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ та $\pi \rightarrow \pi^*$ переходи. Енергія збудження π -електронів кратних зв'язків менша за енергію збудження електронів простих зв'язків, тому смуги, що відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам знаходяться в області 180-190 нм. Атомні групи, що містять одну або декілька кратних зв'язків, називають **хромофорами**, вони зумовлюють смуги поглинання від 200 до 1000 нм: $>C=C<$, $C \equiv C$, $C=O$, $C=N$, $N=O$, $S=O$ і т. ін.

Поряд з енергією поглинання, електронні спектри характеризуються інтенсивністю поглинання. Інтенсивність поглинання визначає вірогідність електронного переходу кожного

типу, тобто, переходи, що відбуваються з більшою вірогідністю мають більшу інтенсивність поглинання і навпаки.

На положення смуг поглинання можуть впливати:

- природа розчинника;
- температура;
- природа розчиненої речовини;
- просторові ефекти.

Це може призвести до зсуву смуги поглинання в довгохвильову частину електромагнітного спектру – *батохромний зсув*, або в короткохвильову – *гіпсохромний зсув*.

Таким чином, УФ-спектроскопія може надавати інформацію про будову молекул (ідентифікація, структурні дослідження, розрізнення просторових конфігурацій) та концентрацію досліджуваної речовини.

2. Основний закон фотометрії. Закон Бугера-Ламберта-Бера.

Якщо світловий потік інтенсивністю I_0 (Рис. 5) пропускати через шар речовини (розчину), то частина цього потоку I_a поглинається молекулами речовини і витрачається на зміну електронної, обертальної та коливальної енергії молекул, а частина світла, проходить через шар речовини (розчину) I_l :

$$I_0 = I_a + I_l; I_0 > I_l$$

Експериментально визначають I_0 (інтенсивність спрямованого світлового потоку) та інтенсивність потоку, який пройшов через досліджувану речовину I_l . Значення I_a може бути знайдене за різницею величин I_0 та I_l . Бугером та Ламбертом був сформульований

закон, який встановлює, що шари речовини однакової товщини завжди поглинають одну і ту ж частину падаючого на них світлового потоку. Якщо вважати, що при проходженні через шар речовини даної товщини

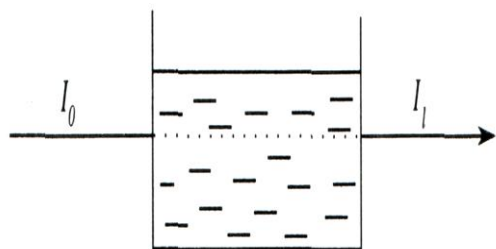


Рис. 5. Зміна інтенсивності світлового потоку при проходженні світла через забарвлений розчин.

інтенсивність світлового потоку зменшується в два рази, можна побудувати графічну залежність

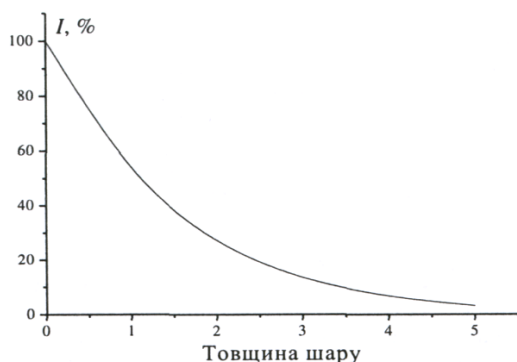


Рис. 6. Залежність інтенсивності світлового потоку, що пройшов через розчин, від товщини поглинаючого шару.

зниження інтенсивності світлового потоку від товщини шару (Рис. 6). Математично ця залежність виражається рівнянням:

$$I_{\ell} = I_0 \cdot e^{-k \cdot \ell}$$

де k - коефіцієнт поглинання, який залежить від природи даної речовини; ℓ - товщина поглинаючого шару, см.

З даного рівняння одержимо: $\frac{I_{\ell}}{I_0} = 10^{-k\ell}$

З закону Бугера-Ламберта випливає:

1. відношення I_{ℓ} до I_0 не залежить від абсолютної інтенсивності спрямованого світлового потоку;
2. якщо товщина шару збільшується в арифметичній прогресії, то I_{ℓ} зменшується в геометричній прогресії.

Наприклад: I_{ℓ} після проходження через шар розчину зменшилась у 10 разів, тобто $I_0 = 10 \cdot I_{\ell}$, тоді: $\frac{I_{\ell}}{I_0} = \frac{1}{10} = 10^{-1} = 10^{-k\ell}$; $k \cdot \ell = 1$; $k = \frac{1}{\ell}$.

Отже, коефіцієнт поглинання k чисельно дорівнює оберненому значенню товщини шару розчину, який послаблює інтенсивність світла, що проходить через розчин, у 10 разів. k - залежить лише від природи розчиненої речовини та довжини хвилі λ , тобто закон поглинання світла Бугера-Ламберта справедливий лише для монохроматичного світла.

Вивчаючи поглинання світла розчинами, Бер встановив, що коефіцієнт поглинання k пропорційний концентрації поглинаючої речовини (C): $k = \varepsilon \cdot C$. Отже, якщо закон Бугера-Ламберта розглядає зміну поглинання світлового потоку розчином сталої концентрації через зміну товщини поглинаючого шару, то закон Бера - зміну поглинання світлового потоку шаром сталої товщини через зміну концентрації розчину. Об'єднуючи закони Бугера-Ламберта і Бера,

одержимо рівняння *основного закону фотометрії* – закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_{\ell} = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot \ell \cdot c},$$

Якщо концентрація C виражена в моль/л, а товщина шару l – в см, то коефіцієнт ε називається молярним коефіцієнтом світлопоглинання, він є сталою величиною, яка залежить від λ , природи розчиненої речовини і не залежить від концентрації речовини. Молярний коефіцієнт світлопоглинання (ε) є мірою поглинальної здатності речовини і є величиною, характеристичною для кожної речовини. В логарифмічній формі закон Бугера-Ламберта-Бера можна представити:

$$\lg \frac{I_0}{I_{\ell}} = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$$

Величину $\lg \frac{I_0}{I_{\ell}} = A(D)$ було названо *оптичною густиною*.

$D = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$ - оптична густина

D може приймати значення від 0 до ∞ , однак сучасні прилади вимірюють оптичну гуστину до 2. З даного рівняння видно, що при $C = 1$ моль/л і $l = 1$ см, $\varepsilon = D$, тобто молярний коефіцієнт світлопоглинання чисельно дорівнює оптичній густині одномолярного розчину, що знаходиться в кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см.

Величину $\lg \frac{I_{\ell}}{I_0} = T$ назвали *світлопропусканням* розчину, яке

може змінюватись від 0 до 1. Величини D і T зв'язані між собою співвідношенням: $D = -\lg T$.

Оптична густина і світлопропускання є основними величинами, які характеризують світлопоглинання розчинів.

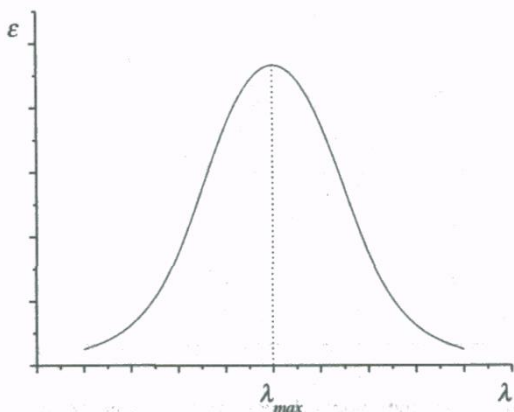


Рис. 7. Електронний спектр поглинання забарвленої сполуки в розчині.

3. Спектри поглинання та фотометричні методи аналізу (якісні та кількісні).

Залежність ε від λ зображується кривою з максимумом (Рис. 7) і називається **спектром поглинання**. Для одержання

спектру поглинання вимірюють значення D для різних довжин хвиль і будують графік у

координатах $D \sim \lambda$ або $\varepsilon \sim \lambda$. Спектр поглинання є індивідуальною характеристикою даної речовини, оскільки різні речовини поглинають світлову енергію певних довжин хвиль.

На вивченні спектрів поглинання базується **якісний фотометричний аналіз** речовин.

Кількісний фотометричний аналіз базується на застосуванні закону Бугера-Ламберта-Бера для визначення концентрації речовин в розчині. Кожна однорідна система має здатність поглинати електромагнітне випромінювання певних довжин хвиль. Це найбільш помітно для систем, які вибірково поглинають у межах видимої ділянки спектра. Колір будь-якого забарвленого розчину є доповнюючим до кольору випромінювання, яке поглинається. Закон передбачає лінійну залежність між величиною світлопоглинання (D або ε) та концентрацією даної речовини: $D = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$.

При виведенні цього рівняння вважається, що частинки забарвленої речовини в розчині під час процесу розведення цього розчину залишаються незмінними, тобто не взаємодіють з молекулами розчинника. Однак, в реальних системах внаслідок взаємодії частинок розчиненої речовини з розчинником та іншими частинками, які присутні в розчині, число частинок, що поглинають світло, та їх енергетичні стани можуть змінюватись, що викликає відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера. Ці відхилення можуть бути як позитивними, так і негативними (Рис.8).

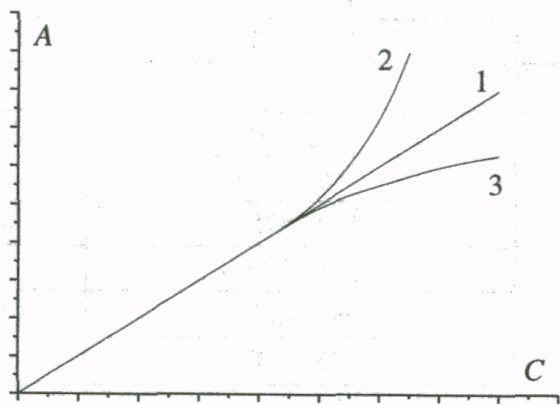


Рис. 8. Відхилення від основного закону світлопоглинання: 1: лінійна залежність оптичної густини (A) від концентрації (C); 2: позитивне відхилення; 3: негативне

монохроматичного випромінювання як у видимій, так і в ультрафіолетовій та інфрачервоній ділянках спектра. Спектрофотометричний аналіз відрізняється не тільки більшими можливостями завдяки більш широкому набору довжин хвиль, але й більшою точністю та селективністю у зв'язку з використанням монохроматичного випромінювання. У кількісному фотометричному аналізі при визначенні концентрації речовини вибирають таку спектральну ділянку (довжину хвилі), при якій світлопоглинання буде максимальним. Для одержання монохроматичного випромінювання певної довжини хвилі використовують світлофільтри. *Світлофільтри* - це певні об'єкти, які здатні пропускати промені світла у вузькому інтервалі довжин хвиль. У фотоелектроколориметрах в якості світлофільтрів використовуються забарвлені скельця. Світлофільтри вибирають, зважаючи на спектральні характеристики даного розчину таким чином, щоб ділянка

Кількісний аналіз за світлопоглинанням поділяють на фотоколориметрію та спектрофотометрію.

Фотоколориметрія - це метод аналізу, в основі якого лежить визначення поглинання поліхроматичного

випромінювання у видимій ділянці спектра (400-700 нм).

Спектрофотометрія - це метод аналізу з застосуванням

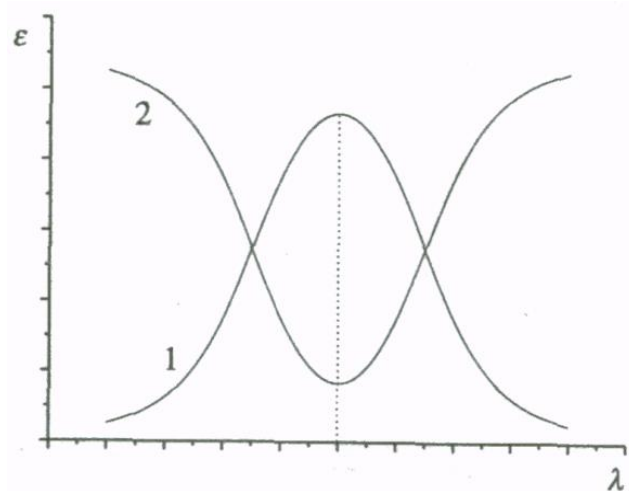


Рис. 9. Правило вибору світлофільтра: 1 - спектр поглинання забарвленої сполуки; 2 - спектр поглинання світлофільтра.

максимального світлопоглинання забарвленого розчину збігалася з ділянкою максимального пропускання світлофільтра (Рис. 9). Якщо невідомі спектральні характеристики світлофільтрів або розчинів, світлофільтри підбирають за доданим кольором до забарвлення розчину (Таблиця 5).

Таблиця 5.

Вибір світлофільтра за доданим кольором до забарвлення розчину.

Забарвлення розчину	Ділянка максимального світлопоглинання розчину, нм	Колір світлофільтра
Жовто-зелений	400-450	Фіолетовий
Жовтий	450-480	Синій
Оранжевий	480-490	Зелено-синій
Червоний	490-500	Синьо-зелений
Пурпурний	500-560	Зелений
Фіолетовий	560-575	Жовто-зелений
Синій	575-590	Жовтий
Зелено-синій	590-625	Оранжевий
Синьо-зелений	625-700	Червоний

Світлофільтр також можна підібрати дослідним шляхом. Для цього вимірюють оптичну густину розчину по чергово при всіх наявних світлофільтрах. Той світлофільтр, при якому досягається найбільша величина оптичної густини, і є найпридатнішим для дослідження даного розчину.

4. Прилади, які використовуються у фотометрії. Методи визначення концентрації речовин за допомогою КФК-2 або КФК-3. У фотоколориметричних методах для вимірювання інтенсивності забарвлення (світлопоглинання) використовують прилади - *фотоелектроколориметри* (КФК) та *спектрофотометри* (СФ). Колориметр КФК-2 призначений для вимірів в окремих ділянках

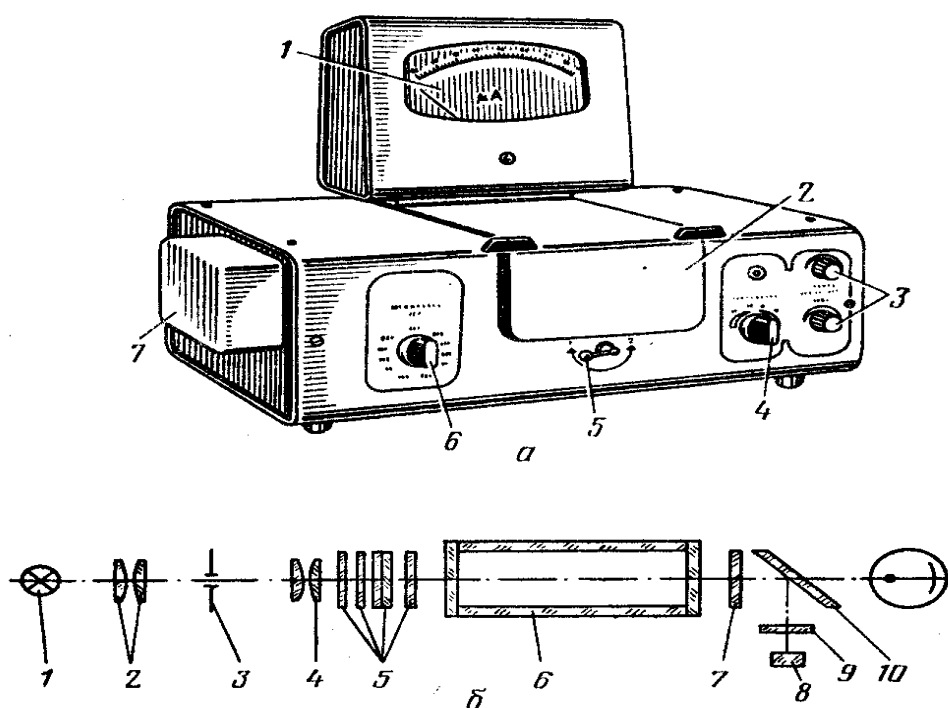


Рис. 10. Колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2.

а – Загальний вид:

1 – мікроамперметр, 2 – кришка кюветного відділення, 3 – ручка установки посилення (ручка „чутливість”), 4 – перемикач чутливості (Ручка „100” грубо і точно), 5 – перемикач кювет, 6 – перемикач світлофільтрів, 7 – освітлювач.

б - Принципова оптична схема: 1-Джерело світла, 2-Конденсатор, 3-Щілина, 4-Об’єктив, 5-Світлофільтри, 6-Кювета, 7-Захисне скло, 8-Фотодіод в області діапазону довжин хвиль від 315 до 980 нм, які виділяються за допомогою 11 світлофільтрів.

Правила роботи на КФК-2

1. Колориметр увімкнути в мережу за 15 хвилин до початку вимірів. Під час прогріву кюветне відділення повинне бути відкритим (при цьому шторка перед фотоприймачами перекриває світловий пучок).

2. Встановити необхідний по роду вимірів світлофільтр (як зазначений у методиці).

3. Встановити мінімальну чутливість колориметру. Для цього ручку **чутливість** встановити в положення “1”, ручку **установка 100 грубо** - у крайнє ліве положення. При вимірі зі світлофільтрами 315, 364, 400, 440, 490, 540 нм, відзначеними на панелі колориметра чорним кольором, ручку **чутливість** встановлюйте в одне з

положень “1”, ”2”, ”3”, відзначених на панелі також чорним кольором. При вимірі зі світлофільтрами 590, 670, 750, 870, 980 нм, відзначеними на панелі колориметра червоним кольором, ручку **чутливість** встановлюйте в одне з положень “1”, ”2”, ”3”, відзначених на панелі також червоним кольором.

4. Налийте контрольний і досліджуваний розчини в кювети необхідного розміру (товщиною поглинаючого шару), як зазначено в методиці, до мітки на боковій стінці кювети.

5. Встановить кювети в кюветотримач. При установці кювет в кюветотримач не можна доторкатися пальцями робочих стінок поверхні (нижче рівня рідини в кюветі).

6. У світловий пучок помістити кювети з розчинником або контрольним розчином (як передбачено методикою), відносно якого проводяться виміри.

7. Закрийте кришку кюветного відділення.

8. Ручками **чутливість** і **установка 100** грубо і точно встановить відлік “0” по шкалі колориметра.

9. Поворотом ручки кюветотримача кювету з контрольним розчином замінити кюветою з досліджуваним розчином.

10. Зніміть відлік по шкалі “Д” колориметра в одиницях оптичної густини.

Фотометр фотоелектричний КФК-3 призначений для вимірів в діапазоні довжин хвиль від 315 до 990 нм, але як диспергуючий елемент в фотометрі застосовується дифракційна решітка.

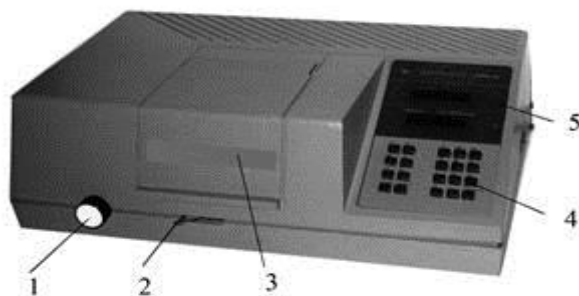


Рис. 11. Фотометр фотоелектричний КФК-3: 1: ручка настройки довжин хвиль; 2: перемикач кюветного відділення; 3: кришка кюветного відділення; 4: клавіатура управління; 5: цифрове табло

Правила роботи на КФК-3 (вимірювання оптичної густини)

1. Колориметр увімкнути в мережу за 15 хвилин до початку вимірів. Під час прогріву кюветне

відділення повинне бути відкритим (при цьому шторка перед фотоприймачами перекриває світловий пучок).

2. Встановити в кюветне відділення кювети з розчинником або контрольним розчином, відносно якого виконуються виміри, і досліджуванним розчином. Кювету з розчинником або контрольним розчином встановити в дальнє гніздо кюветотримача, а кювету з досліджуванним розчином – у ближнє гніздо кюветотримача.

3. У світловий пучок встановити кювету з розчинником.

4. Встановити рукояткою довжину хвилі, на якій необхідно зробити виміри оптичної щільності розчину. Довжина хвилі висвітлюється на верхньому світловому табло.

5. При закритій кришці кюветного відділення натиснути клавішу “Г”. На нижньому цифровому табло висвітлюється символ “Г”. Натиснути клавішу “Е”. Ліворуч від миготливої коми висвітлюється символ “Е”, а праворуч від миготливої коми – значення “0,000±0,02”, що свідчить про те, що початковий відлік оптичної густини встановлено правильно.

6. Відкрити кришку кюветного відділення і натиснути клавішу “НУЛЬ”, закрити кришку, натиснути клавішу “Е”.

7. Потім рукоятку кюветотримача повернути вправо до упора, при цьому у світловий пучок вводиться кювета з досліджуванним розчином. Відлік на світловому табло праворуч від миготливої коми відповідає оптичній густині досліджуваного розчину.

5. Методи визначення концентрації речовин. При використанні КФК концентрації досліджуваного розчину визначають такими методами:

1. *Метод стандартів (метод порівняння).* Вимірюється оптична густина даного D_x і стандартного D_{cm} розчинів при одній і тій же товщині поглинаючого шару (кювети). Застосувавши основний закон світлопоглинання, одержимо:

$$D_x = \varepsilon \cdot \ell_x \cdot C_x \text{ і } D_{cm} = \varepsilon \cdot \ell_{cm} \cdot C_{cm}, \text{ звідки } C_x = \frac{D_x \cdot C_{cm}}{D_{cm}}$$

2. *Метод добавок.* Визначають оптичну густину даного розчину D_x . Додають до нього відому кількість досліджуваної речовини (добавка), C_a і знову вимірюють оптичну густину цього розчину з добавкою D_{x+a} . Застосовуючи основний закон світлопоглинання, отримаємо:

$$D_x = \varepsilon \cdot \ell_x \cdot C_x \text{ і } D_{x+a} = \varepsilon \cdot \ell \cdot (C_x + C_a).$$

Звідки, після незначних перетворень, одержимо:

$$C_x = \frac{D_x \cdot C_a}{D_{x+a} - D_x}.$$

3. *Метод калібрувального графіка.* Вимірюють оптичну густину D_1, D_2, D_3 і т. ін. серії стандартних розчинів з відомими концентраціями C_1, C_2, C_3 і будують графік залежності D від C , який має лінійний вигляд. Вимірюють оптичну густину розчину D_x і за допомогою побудованого калібрувального графіка знаходять значення C_x (Рис. 12).

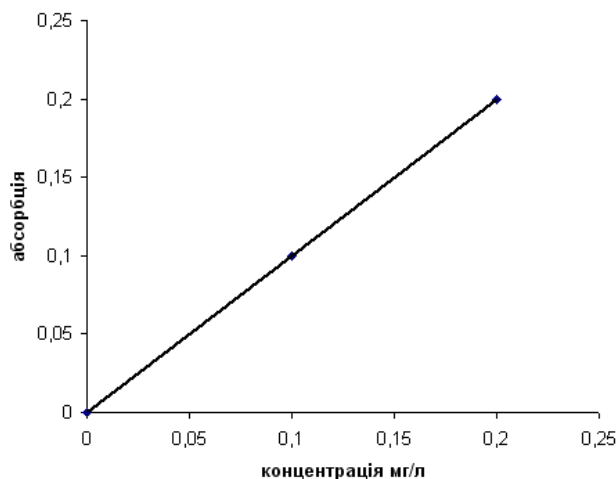


Рис. 12. Калібрувальний графік для визначення концентрації забарвленого розчину.

Цей метод найзручніший при серійних визначеннях концентрації. Калібрувальний

графік будується для певної речовини, використовуючи стандартні розчини цієї ж речовини. Так, наприклад, даним методом можна визначати вміст різних іонів в об'єктах рослинного походження і в ґрунтах після попередньої обробки проби і отриманні забарвленого комплексу. Фотоколориметричним методом з використанням калібрувального графіка визначають вміст фосфору у ґрунті та фітомасі у вигляді забарвленого фосфорно-молібденового комплексу, вміст іонів амонію у вигляді забарвленого індофенольного комплексу.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Розрахуйте найменшу концентрацію розчину, яку можна встановити фотоколориметричним методом, якщо товщина кювети 5 см, $D=0,01$, $\varepsilon = 5 \cdot 10^4$. З формули для визначення оптичної густини знайдемо вираз для концентрації:

$$D = \varepsilon \cdot \ell \cdot C; \quad C = \frac{D}{\varepsilon \cdot \ell} = \frac{0,01}{5 \cdot 10^4 \cdot 5} = 0,04 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Відповідь: фотоколориметричним методом можна визначати концентрації речовин, які мають порядок 10^{-6} моль/л.

Приклад 2. Розрахуйте оптимальну товщину поглинаючого шару (кювети, см) для вимірювання оптичної густини розчину NiSO_4 , що містить 2 мг солі в 50 мл розчину; $\varepsilon = 4 \cdot 10^2$; $D=0,43$.

Розрахуємо молярну концентрацію розчину за формулою:

$$C_M = \frac{m}{M_r \cdot V} = \frac{0,002}{154,7 \cdot 0,05} = 0,00026 \text{ моль/л;}$$

З формули для визначення оптичної густини, знайдемо товщину кювети: $\ell = \frac{D}{\varepsilon \cdot C} = \frac{0,43}{4 \cdot 10^2 \cdot 0,00026} = 4,13 \approx 4 \text{ см.}$

Відповідь: оптимальна товщина кювети – 4 см.

Приклад 3. Досліджуваний розчин має оптичну густину 0,9 при вимірюванні в кюветі з товщиною поглинаючого шару 5 см. Чому дорівнює його концентрація, якщо стандартний розчин, що містить 5 мкг/мл цієї ж речовини, має оптичну густину 0,6 при вимірюванні в кюветі з товщиною поглинаючого шару 3 см.

Знайдемо величину молярного коефіцієнту світлопоглинання, який є характеристичною величиною для кожної речовини:

$$\varepsilon = \frac{D}{C \cdot \ell} = \frac{0,6}{5 \cdot 3} = 0,04.$$

Розрахуємо концентрацію невідомого розчину:

$$C_x = \frac{D}{\varepsilon \cdot \ell} = \frac{0,9}{0,04 \cdot 5} = 4,5 \text{ мкг/мл.}$$

Відповідь: концентрація розчину дорівнює 4,5 мкг/мл.

ХІД РОБОТИ.

I. Підготовчий етап.

1. *Приготування робочого розчину хрому Cr^{6+} .* Робочий розчин хрому готують зі стандартного розчину калію біхромату $K_2Cr_2O_7$ таким чином: в мірну колбу на 50 мл піпеткою вносять 5 мл стандартного розчину і доводять об'єм розчину дистильованою водою до позначки, після чого ретельно перемішують. Стандартний розчин містить 0,1 г/л Cr^{6+} , а робочий – 0,01 г/л Cr^{6+} .

2. *Побудова калібрувального графіка.* Для побудови калібрувального графіка готують 6 розчинів (в колбах на 50 мл) з відомою концентрацією хрому, в кожен колбу вносять:

- робочий розчин хрому, в кількості, як зазначено у таблиці,
- 1 мл сульфатної кислоти (1:1),
- 2 мл 0,5% спиртового розчину дифенілкарбазиду.

Таблиця 6.

	1	2	3	4	5	6
Робочий розчин Cr^{6+} , мл	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0	10,0
Вміст Cr^{6+} , мг/л	0,025	0,05	0,075	0,1	0,25	0,5
Оптична густина, D						

Після внесення в кожен колбу всіх вказаних реактивів довести об'єм розчину до мітки дистильованою водою. При додаванні до розчину $K_2Cr_2O_7$ дифенілкарбазиду утворюється малинове забарвлення, інтенсивність якого посилюється зі збільшенням концентрації. Саме тому шкала стандартів являє собою ряд розчинів (6 колб), колір яких змінюється від рожевого до малинового.

3. Оптичну густина отриманих розчинів вимірюють на КФК-2 або КФК-3, використовуючи зелений світлофільтр (КФК-2) або довжину хвилі 540 нм (КФК-3) і кювети з товщиною поглинаючого шару 10 мм. Вимірювання проводять проти води, як розчину порівняння.

4. За отриманими даними будують графік залежності оптичної густини від концентрації (Оптичну густину відкладають на вісі ординат, концентрацію – на вісі абсцис).

II. Визначення концентрації хрому (VI) в ґрунтовому розчині.

Розчин з невідомою концентрацією хрому (VI) готують таким чином: в мірну колбу на 50 мл так, як і при приготуванні калібрувальних розчинів, вносять 1 мл сульфатної кислоти (1:1), 2 мл спиртового розчину дифенілкарбазиду і вміст колби доводять до мітки ґрунтовим розчином. Вимірюють оптичну густину ґрунтового розчину так, як і калібрувальних розчинів. Далі, за калібрувальним графіком знаходять концентрацію хрому у ґрунтовому розчині. Висновок.

Питання для самоконтролю:

1. Поняття фотохімічних і радіаційно-хімічних процесів.
2. Взаємодія світла з речовиною. Способи утворення електронно-збудженого стану молекул. Який діапазон хвиль можна застосовувати в фотоколориметрії?
3. Основні закони фотохімії. Закон Гротгуса–Дрейпера. Закон фотохімічної еквівалентності Штарка-Ейнштейна.
4. Спектр поглинання речовини. Смуга спектру. Закон Бугера-Ламберта. Оптична густина та світлопропускання. Молярний коефіцієнт світлопоглинання.
5. Основні шляхи деградації енергії електронного збудження: випромінювальні та безвипромінювальні.
6. Правило вибору світлофільтрів для фотоколориметричних визначень.
7. Спектральні методи аналізу. Класифікація, особливості: поріг визначення, селективність. Охарактеризуйте методики визначення оптичної густини забарвлених розчинів.
8. Визначення калію, натрію і кальцію в ґрунтах і кормах означеними методами.
9. Методика побудови калібрувального графіку в фотоколориметрії.
10. Визначити молярний коефіцієнт світлопоглинання купруму,

якщо оптична густина розчину, що містить 0,24 мг купруму в 250 мл при товщині кювети 2 см дорівнює 0,14.

11. Знайти молярну концентрацію розчину комплексної сполуки алюмінію з алюміноном (молярний коефіцієнт – $1,7 \cdot 10^3$), оптична густина якого дорівнює 0,62 ($\ell = 0,5$ см).

Список рекомендованої літератури:

1. Гомонай В., Гомонай О. Фізична хімія. – Ужгород, 2004. – С. 353-386.
2. Хмельницький Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 153-160.
3. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М. Высшая школа, 1988. – С. 303-316.
4. Скоробогатий Я.П., Федорко В.Ф. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження. – Львів: Компакт-ЛВ, 2005. – С.135-153.

Лабораторна робота № 4.

**ВИМІРЮВАННЯ ІНТЕНСИВНОСТІ
ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ РОЗЧИНУ РИБОФЛАВІНУ**

Мета роботи: засвоїти принцип роботи фотометра лабораторного та набути навички визначення концентрації речовини за інтенсивністю люмінесценції.

Прилади і матеріали:

1. Стандартний розчин рибофлавіну, 1 мг/мл.
2. Фотометр лабораторний ЛМФ – 72М.1.
3. Мірні колби, 100 мл – 6 шт.
4. Піпетки, 2 мл, 5 мл, 10 мл.
5. Циліндр, 100 мл.
6. Папір фільтрувальний.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.

1. Люмінесцентний спектральний аналіз. Люмінесцентним аналізом називається сукупність методів аналізу, заснованих на спостереженні явища люмінесценції. За визначенням, даним В. Л. Левшиним, *люмінесценція* – це світіння атомів, молекул, іонів і інших більш складних комплексів, яке виникає в результаті електронного переходу в цих частинках при їхньому поверненні зі збудженого стану в нормальний. Звідси випливає, що для збудження люмінесценції необхідно підводити енергію ззовні, оскільки вона втрачається при випромінюванні. Класифікують явища люмінесценції за часом і методом збудження.

За методом збудження розрізняють:

- *фотолюмінесценцію* - світіння, яке виникає при поглинанні світла в УФ або видимій ділянці спектру;
- *катодолюмінесценцію* - основу на світінні речовин при поглинанні катодних променів (електронів), інакше кажучи, збудження за допомогою електричного розряду. Цей спосіб збудження застосовується для інертних газів, *Hg, Na, Cd*. Це явище

лежить в основі принципу дії ртутних і люмінесцентних джерел світла. Стосовно молекул він є непридатним, оскільки вони або дисоціюють, або деструктивно розкладаються.

- *хемілюмінесценцію* - світіння, яке виникає при протіканні хімічних екзотермічних реакцій. Як відомо, цей процес відбувається внаслідок термічної активації молекул, тобто переводу молекул з основного в збуджений стан за допомогою температури. Але для того, щоб більшу кількість молекул перевести з основного в збуджений стан, а це відстань $\Delta E = 200-400$ кДж/моль (енергія електронного збудження), необхідні вкрай високі температури. Як органічні, так і координаційні сполуки в таких умовах розкладаються. Тому цей спосіб застосовується тільки для збудження атомів і простих двоатомних молекул. Дезактивація продукту реакції відбувається шляхом випромінювання кванта світла або передачі енергії збудження іншій молекулі. Таким чином, випромінювання, яке супроводжує такі процеси, називається хемілюмінесценцією.

За часом післясвітіння розрізняють:

- *флуоресценцію* - світіння, яке миттєво згасає після припинення дії джерела збудження,
- *фосфоресценцію* - світіння, яке продовжується певний проміжок часу після припинення збудження.

Всі люмінесціюючі речовини мають загальну назву - *люмінофори*. У найпростішому вигляді процес збудження і світіння можна зобразити схемою, наведеною на Рис.13, з якої видно, що енергія випромінювання молекули завжди менша від енергії збудження.

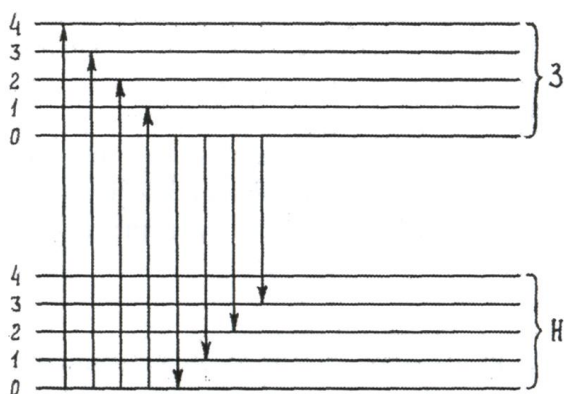


Рис. 13. Схема процесів виникнення світіння молекул.

Н - нормальний стан молекули з набором коливальних рівнів 0,1,2,3,4;
З - рівень збудженого стану з коливальними рівнями 0,1,2,3,4.

Таким чином, на основі цього твердження було встановлено, що *спектр флуоресценції зміщений відносно спектру поглинання в довгохвильову область – закон Стокса-Ломеля.*

В.Л. Левшин встановив дзеркальну подібність спектрів поглинання і спектрів випромінювання (люмінесценції) для складних молекул. Дзеркальна симетрія спектрів родамину в ацетоні наведена на Рис. 14. Різницю між максимумом спектра поглинання і максимумом люмінесценції (X) називають **стоксовим зсувом**. Чим більша величина стоксового зсуву для даної люмінесціюючої речовини, тим вища чутливість її визначення люмінесцентним методом.

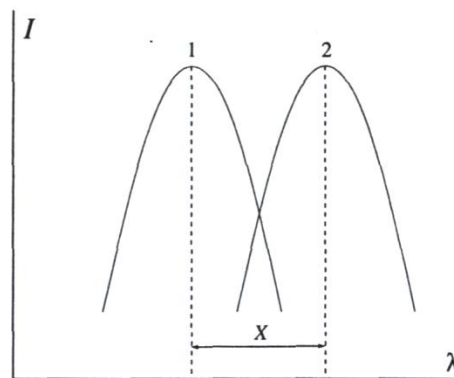


Рис. 14. Дзеркальна симетрія спектрів родамину в ацетоні:

1 – спектр поглинання;
2 – спектр флуоресценції.

Після поглинання кванта світла (УФ- або видимого діапазону) і переходу в електронно-збуджений стан молекула, тим чи іншим шляхом, втрачає запас енергії і повертається в основний стан. Існують три основних шляхи дезактивації енергії електронного збудження:

- внутрішньомолекулярні процеси;
- міжмолекулярна взаємодія;
- фотохімічні реакції.

Внесок кожного з них в загальну втрату енергії електронного збудження молекули визначається відносними величинами їх констант швидкості.

Фотофізичні процеси розрізняють за способом повернення набутої енергії:

- випромінювальні переходи (з випромінюванням кванта світла) – флуоресценція та фосфоресценція (ці процеси відбуваються лише внутрішньомолекулярно);

- безвипромінювальні переходи (внутрішньо- і міжмолекулярно-) – внутрішня (БК: $S_2 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_0$, $T_2 \rightarrow T_1$) та інтеркомбінаційна конверсія (ІКК: $S_1 \rightarrow T_1$, $S_2 \rightarrow T_1$).

Внутрішньомолекулярні процеси дезактивації (випромінювальні та безвипромінювальні) представляють енергетичною діаграмою – *схема Яблонського*.

Після поглинання кванта світла молекула переходить з основного синглетного (незбудженого) стану S_0 на будь-який коливальний рівень першого збудженого синглетного стану S_1 . При кімнатній температурі більшість молекул перебуває в основному

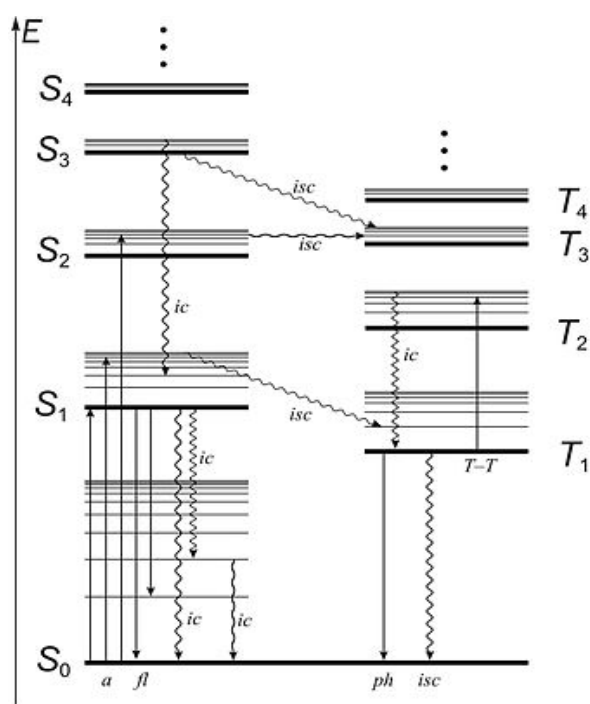


Рис. 15. Схема Яблонського

вищого коливального рівня на термічнорівноважний рівень називається *коливальною релаксацією*. Він відбувається за час 10^{-12} с. Повернення молекули зі стану S_1 у незбуджений стан S_0 може відбутися трьома шляхами:

- 1) безвипромінювальний перехід з будь-якого коливального рівня стану S_1 на будь-який коливальний рівень стану S_0 - процес *внутрішньої конверсії* (ic);

- 2) випромінювальний перехід з нульового коливального рівня стану S_1 на будь-який коливальний рівень стану S_0 (без зміни спину електрона) – процес *флуоресценції* (fl);

3) безвипромінювальний перехід молекули зі збудженого стану S_1 на будь-який коливальний рівень триплетного стану T_1 – процес *інтеркомбінаційної конверсії (isc)*, а потім випромінювальний шлях в основний S_0 – процес *фосфоресценції (ph)*.

Всі ці процеси фізичної дезактивації характеризуються певною тривалістю. Тривалість перебування молекули у збудженому стані при відсутності безвипромінювальних процесів, називається *випромінювальним часом життя* збудженої молекули:

$$\tau^0 \cong \frac{10^{-4}}{\varepsilon_{\max}},$$

де ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання ($D = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$).

Так, час життя флуоресценції $\sim 10^{-9}$ с; фосфоресценції $\sim 10^{-3}$ с.

Випромінювальні процеси (флуоресценція, фосфоресценція) характеризуються:

- Константою швидкості: константа флуоресценції (k_f) дорівнює 10^7 - 10^8 с $^{-1}$; константа фосфоресценції (k_p) дорівнює 10^2 - 10^4 с $^{-1}$.

- Квантовим виходом: квантовий вихід флуоресценції – це відношення швидкості випромінювання станом S_1 до швидкості поглинання квантів світла станом S_0 :

$$\varphi_f = \frac{k_f [S_1]}{k_a [S_0]}$$

Квантовий вихід фосфоресценції – це відношення швидкості випромінювання станом T_1 до швидкості поглинання квантів світла станом S_0 , що приводить до утворення стану T_1 , тобто, до інтенсивності переходу $S_0 \rightarrow T_1$ (однак, фосфоресцентний стан отримують не прямим заселенням $S_0 \rightarrow T_1$, а внаслідок ІКК $S_1 \rightarrow T_1$):

$$\varphi_p = \frac{k_p \cdot [T_1]}{I_{S_0 \rightarrow T_1}}$$

- Спектрами флуоресценції або фосфоресценції.

2. Спектр люмінесценції. Залежність інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі або частоти випромінювання називають спектром люмінесценції. Вид спектра не залежить від довжини хвилі збуджуючого світла (правило Каша) тому, що

випромінювання завжди відбувається з нижчого коливального рівня першого збудженого стану, незалежно від того, який квант поглинається молекулою і на який енергетичний рівень вона при цьому перейде. Залежність енергетичного виходу люмінесценції від довжини хвилі збуджуючого світла описується **законом Вавилова**. Відповідно до цього закону енергетичний вихід люмінесценції зі збільшенням довжини хвилі збуджуючого світла спочатку зростає пропорційно довжині хвилі, потім залишається сталим і після досягнення деякої граничної довжини хвилі (в ділянці накладання спектрів поглинання і випромінювання) знижується (Рис.16).

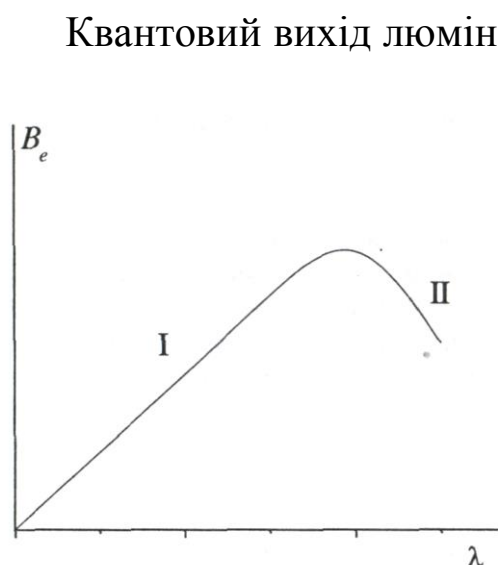


Рис. 16. Залежність квантового виходу люмінесценції від довжини хвилі збуджуючого світла

Квантовий вихід люмінесценції ϕ залишається сталим на ділянці I наведеної кривої при збільшенні довжини хвилі збуджуючого світла до 500-600 нм. Саме ділянку спектру I (від 100 до 600 нм) використовують для кількісного визначення речовин.

На практиці, для одержання люмінесценції багатьох речовин, найчастіше використовують ультрафіолетові промені світла з більшою енергією кванта, які одержують, переважно, за

допомогою ртутних ламп. Висока чутливість визначення, великий діапазон (іноді до 4 порядків) величин концентрацій при високій відтворюваності результатів аналізу і визначили розвиток люмінесцентного методу аналізу. Методи, засновані на власній люмінесценції речовин, більш селективні, ніж методи визначення елементів, які потребують використання органічних реагентів. Вибірковість люмінесцентного аналізу можна підвищити, варіюючи експериментальними умовами (довжиною хвилі збудження і реєстрацією сигналу, хімічними параметрами, наприклад, рН розчину, температурою і т.ін.). Люмінесцентний метод застосовують для

визначення низьких концентрацій різних речовин ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ %), зв'язаних у люмінесціюючий комплекс, у різних об'єктах дослідження.

Кількісний люмінесцентний аналіз базується на лінійній залежності між інтенсивністю люмінесценції та концентрацією люмінесціюючої речовини:

$$I_{\text{л}} = k \cdot C$$

Необхідно відзначити, що лінійна залежність спостерігається лише при малих концентраціях 10^{-8} – 10^{-4} моль/л, тобто люмінесцентний метод аналізу використовують для визначення мікрокількостей речовин. Для визначення концентрації речовини використовують метод калібрувального графіка, який будують в координатах $I_{\text{л}}$ - C .

Значне застосування в даний час має хемілюмінесцентний метод аналізу, який базується на виділенні світла при перебігу хімічних реакцій. Як хемілюмінесцентний індикатор (люмінофор) найчастіше використовують гідразид 3-амінофталевої кислоти, який за свою яскраву хемілюмінесценцію був названий *люмінолом*. Нині розроблено багато методик хемілюмінесцентного визначення домішок металів у різних матеріалах високої чистоти. Люмінесцентні індикатори використовують також для встановлення точки еквівалентності в титриметричному аналізі. Застосування базується на залежності інтенсивності хемілюмінесценції від рН розчину. Хемілюмінесцентний метод використовують також для аналізу малих кількостей органічних речовин - ароматичних амінів, фенолів, вуглеводів та ін.

Спектр люмінесценції будь-якої речовини залежить від її природи. На цій залежності базується **якісний люмінесцентний аналіз**. Суть його полягає в тому, що коли розглядати ззовні однакові об'єкти в білому світлі, то вони не відрізняються між собою, але після опромінення їх ультрафіолетовим світлом можуть світитися по-різному. Так, наприклад, неоднаково світиться свіже зерно і зерно, яке псується. Це явище використовується для визначення його якості. Перевагою люмінесцентного хімічного аналізу, в порівнянні з іншими фізико-хімічними методами, є його висока чутливість, завдяки чому люмінесцентний метод в останні роки одержує все ширше використання.

3. Прилади для люмінесцентного аналізу.

Найпростішим приладом для лабораторного люмінесцентного аналізу може бути лабораторний фотометр ЛМФ 72 М.1, який представлений на Рис. 17, 18.

Фотометр призначений для вимірювання коефіцієнта пропускання і оптичної густини забарвлених розчинів в спектральному діапазоні 365-750 нм. Фотометр може бути використаний для визначення концентрації органічних і неорганічних речовин в розчинах в двох режимах роботи: після попереднього градуювання фотометра по набору розчинів з відомою концентрацією досліджуваних речовин і наступною побудовою калібрувального графіка; з прямим відліком концентрації досліджуваних речовин при роботі фотометра як концентратомера; як індикатор при проведенні нефелометричного і флуориметричного титрування.



Рис.17. Фотометр лабораторний ЛМФ 72 М.1

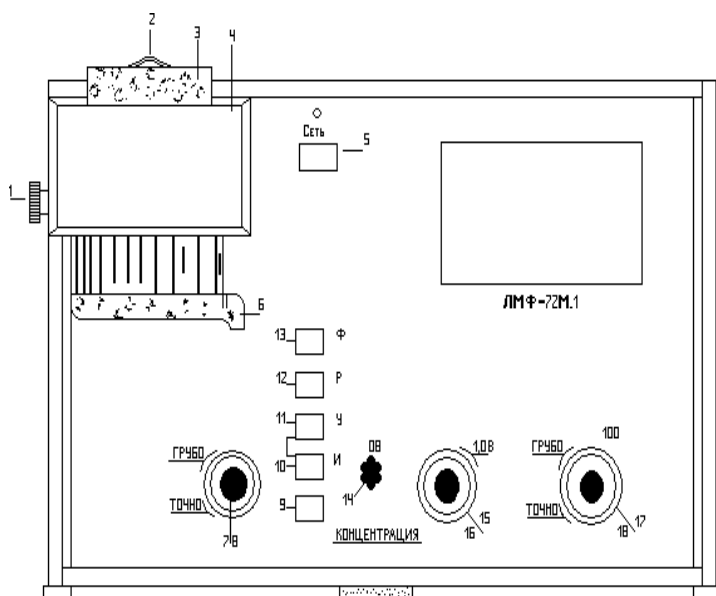


Рис. 18. Загальний вигляд фотометра ЛМФ 72 М.1

1 – ручка діафрагми; 2 – змінний світлофільтр; 3 – кришка вимірювальної камери; 4 – вимірювальна камера; 5 – кнопка вмикання приладу; 6 – ручка кюветотримача; 7 – ручка точної установки «0»; 8 – ручка грубої установки «0»; 9 – кнопка вмикання концентрації; 10 – кнопка вмикання діапазону від 0 до 1,0 В; 11 – кнопка «У»;

12 – кнопка вмикання розширення шкали; 13 – кнопка вмикання приладу в режимі нефелометрії і флуориметрії; 14 – ручка установки «0» за шкалою оптичної густини (В); 15 – ручка установки «100» за шкалою 1 В; 16 – ручка установки значення концентрації; 17 – ручка точної установки «100»; 18 – ручка грубої установки «100».

Принцип дії фотометру. Фотометр виконаний по однопроменевій оптичній схемі з модуляцією світлового потоку. Оптична схема фотометру представлена на Рис. 19. Світловий потік від лампи розжарювання 1 типа КГМ 6,3-1,5 формується за допомогою конденсора 2 і об'єктиву 3 і прямує через регульовану щілисту діафрагму 4 на модулятор 5. Промодульований світловий потік, пройшовши через змінний інтерференційний або абсорбційний світлофільтр 6, тепловий світлофільтр 7, одну з двох кювет 8 (вимірювальну або порівняння), потрапляє на фотоелемент абсорбціометричного каналу 11, який розташований по оптичній осі. При роботі в нефелометричному та флуориметричному режимі розсіяне світло або випромінювання люмінесценції потрапляє на фотоелемент флуориметричного каналу. При вимірюванні відносної інтенсивності люмінесценції за допомогою світлофільтру абсорбції 9 виділяється спектральна смуга, що відповідає спектральному складу випромінюванню люмінесценції.

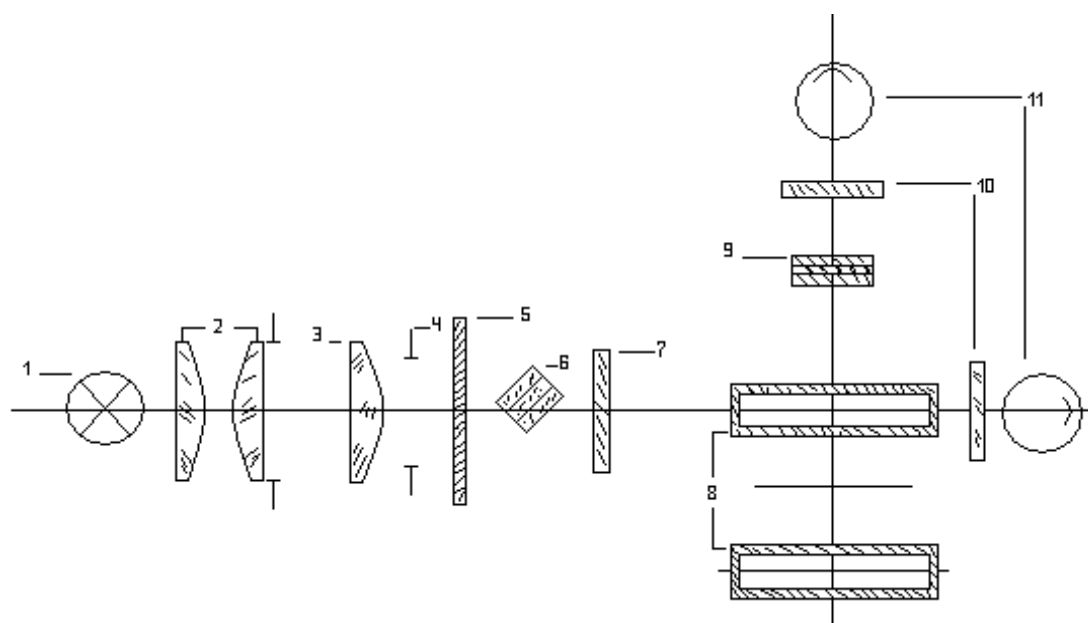


Рис. 19. Оптична схема фотометру ЛМФ - 72 М.1.

1 – лампа розжарювання; 2 – конденсор; 3 – об'єктив; 4 – щілиста діафрагма; 5 – модулятор; 6 – змінний інтерференційний або абсорбційний світлофільтр; 7 – тепловий світлофільтр; 8 – кювета; 9 – світлофільтр абсорбції; 10 – захисне скло; 11 – фотоелемент.

У вимірювальній камері фотометру є кюветний відсік, на дні якого встановлений поворотний столик. На поворотний столик

встановлюються тримачі плоскопаралельних скляних кювет, а також тримач проточних мінікювет. Поворотний столик має три фіксовані положення кюветотримача:

- положення «100», в якому в оптичному каналі встановлюється кювета порівняння,
- положення «0», в якому оптичний канал перекритий,
- положення «И» (діаметрально протилежне положенню «100»), в якому в оптичному каналі встановлюється робоча кювета.

Обертання столику здійснюється за допомогою ручки кюветотримача, що знаходиться в нижній частині вимірювальної камери. За кюветним відсіком у вимірювальній камері встановлені два світлоприймачі: один по оптичній вісі, а другий під кутом 90° до оптичної вісі. Кришка 3 призначена для закривання кюветного відсіку при роботі з плоскопаралельними кюветами в абсорбціометричному та нефелометричному режимах.

Для роботи у флуориметричному режимі на кришці знизу є планка, в якій встановлений світлофільтр, що виділяє вторинне випромінювання люмінесценції. При роботі в цьому режимі кришка встановлюється так, щоб світлофільтр знаходився перед вхідним вікном фотоелемента, флуориметричного каналу. При зміні кювет не можна торкатися руками їх робочих поверхонь.

Правила роботи на фотометрі лабораторному ЛМФ - 72 М.1:

1. Проводимо калібрування фотометру за схемою відносної інтенсивності світлорозсіювання:

- У гніздо «фільтр» встановлюємо світлофільтр з необхідною довжиною хвилі в максимумі пропускання (для флуориметричних вимірів - абсорбційний світлофільтр № 12).

- Заповнюємо плоскопаралельні кювети розчинами з концентраціями, які дорівнюють нижній (дистильована вода, робоча кювета) і верхній (стандартний розчин, кювета порівняння) межах обумовлених концентрацій.

- Встановлюємо кюветотримач у положення «0», знімаємо кришку з вимірювальної камери, встановлюємо робочу кювету в ліве,

а кювету порівняння - в праве положення кюветотримача, закриваємо кюветний відсік кришкою. Натискаємо кнопку «Ф».

- Встановлюємо кюветотримач у положення «И» і ручкою «0-точно» встановлюємо на цифровому табло показники «0,000» ($\pm 0,002$).

- Встановлюємо кюветотримач у положення «100» і ручкою «Діафрагма» і «100-точно» встановлюємо на цифровому табло показники «1,000 ($\pm 0,002$)».

- Якщо операції за допомогою ручок «0-точно» і «100-точно» не можуть бути виконані, натисніть кнопку «Р» і виконайте ці операції за допомогою ручок «0-грубо» і «100-грубо».

- Відкрити кришку кюветотримача. Вийняти кювету зі стандартним розчином рибофлавіну із кюветотримача.

- Заповнити кювету дослідним розчином з найменшою концентрацією. Попередньо промити кювету дистильованою водою, стінки кювети необхідно протерти фільтрувальним папером. Встановити її в кюветотримач. Ручкою встановити кюветотримач у положення «100». Знімаємо відлік показань в одиницях шкали фотометру.

- Повторюємо аналогічні операції для виміру інтенсивності наступних розчинів.

Сучасні спектрофлуориметри та спектрофотометри забезпечують високочутливі і стабільні вимірювання в ультрафіолетовій і видимій областях спектра. Прилади застосовуються для проведення різних досліджень в наукових лабораторіях, промислових лабораторіях, ветеринарії, екології, тощо, і дозволяють проводити вимірювання спектрів флуоресценції і фосфоресценції (збудження, випромінювання, синхронних, поляризації,



Рис. 20. Спектрофотометр Shimadzu UV3600 (для вимірювання спектрів поглинання рідких та твердотільних зразків в УФ, видимій і ближній ІЧ областях спектру (185-3300 нм)).



Рис. 21. Спектрофлюорофотометр RF-5301PC (Shimadzu) забезпечує проведення високочутливого спектрального аналізу випромінювання зразків.

температурних), а також спектрів поглинання (пропускання) рідких і твердих зразків; вимірювання хемілюмінесценції; вимірювання відносного квантового виходу; вимірювання залежності спектру флуоресценції і фосфоресценції від температури; вимірювання часу життя фосфоресценції. Деякі з них наведені на Рис.20, 21.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. При проходженні світла через розчин товщиною 1 см інтенсивність випромінювання послаблюється на 10%. Яка буде інтенсивність світла при проходженні через цей же розчин товщиною 10 см?

За умовами задачі відомо, що:

$\ell_1 = 1$ см, $\ell_2 = 10$ см, $I_0 = 1,0$ $I_1 = 0,9$. Необхідно знайти I_2 .

$$\lg \frac{I_0}{I_1} = k\ell_1; k = \frac{\lg \frac{I_0}{I_1}}{\ell_1} = \frac{1}{0,9} = \lg 1,111$$

$$\lg \frac{I_0}{I_2} = k\ell_2 = \lg 1,111 \cdot 10 = 0,0457 \cdot 10 = 0,457;$$

$$\lg \frac{I_0}{I_2} = 0,457; -\lg I_2 = 0,457; \lg I_2 = -0,457 = -1,5430; I_2 = 0,349.$$

Відповідь: Інтенсивність світла буде дорівнювати 0,349.

Приклад 2. Для люмінесцентного визначення рибофлавіну (вітаміну B₂) у харчовому продукті методом добавок 0,2 г продукту розчинили і після відповідної обробки виміряли інтенсивність люмінесценції отриманого розчину, яка дорівнювала 0,30. Після

додавання стандартного розчину, що містить 17 мкг вітаміну В₂, інтенсивність люмінесценції збільшилася до 0,50 (I_{x+cm}). Визначити процентний вміст вітаміну В₂ у продукті, якщо інтенсивність люмінесценції холостого розчину $I_0=0,06$.

Розрахунок результатів люмінесцентного аналізу за методом добавок виконують за формулою:

$$X = \frac{[a_{cm}(I_x - I_0) \cdot 10^{-4}]}{[(I_{x+cm} - I_x) \cdot g]}, \%$$

де: X - вміст досліджуваної речовини, %;

$a_{ст.}$ - добавка досліджуваної речовини;

I_x , $I_{x+ст.}$, I_0 - інтенсивність люмінесценції досліджуваного розчину; того ж розчину з добавкою стандарту й холостого розчину відповідно;

g - наважка аналізованого зразка, г.

$$X = \frac{17 \cdot 0,30 - 0,05 \cdot 10^{-4}}{0,50 - 0,30 \cdot 0,2} \cdot 100 = 1,06 \cdot 10^{-2} \%$$

Відповідь: процентний вміст вітаміну В₂ у продукті становить $1,06 \cdot 10^{-2} \%$.

ХІД РОБОТИ

Рибофлавін (вітамін В₂) міститься в м'ясі і м'ясних продуктах, яєчному жовтку та в інших харчових продуктах. У нейтральних водних розчинах рибофлавін флуоресціює жовто-зеленим світлом, у кислому середовищі утворюється люмінофор, що флуоресціює голубим світлом. Для запобігання утворення люмінофору, при виконанні аналізу розчини необхідно захищати від дії світла.

- Вміст ампули зі стандартним розчином рибофлавіну, 1 мл, внести в мірну колбу на 100 мл, об'єм розчину довести дистильованою водою до мітки; 1 мл приготовленого розчину містить 0,01 мг рибофлавіну.

- З приготовленого розчину рибофлавіну з концентрацією 0,01 мг/мл відбирають 10 мл і вносять у мірну колбу на 100 мл, доводять дистильованою водою до мітки, перемішують; 1 мл цього розчину

містить 0,0001 мг рибофлавіну, його використовують у подальшій роботі.

- Для побудови графіка готуємо розчини з різним вмістом рибофлавіну (B_2). У 5 мірних колб на 100 мл за допомогою бюретки послідовно вносять 0, 2, 4, 6, 8 мл розчину рибофлавіну з концентрацією 0,0001 мг/мл. Додають дистильовану воду до мітки, перемішують, одержують серію розчинів, що містять відповідно: 0, 0,0002, 0,0004, 0,0006, 0,0008 мг/мл рибофлавіну.

- Вимірюють відносну інтенсивність світлорозсіювання або люмінесценції на лабораторному приладі – фотометрі ЛМФ – 72 М.1.

- За отриманими даними будують графік у координатах: $I - C$, де I – інтенсивність люмінесценції розчину рибофлавіну (вісь ординат), C - концентрація рибофлавіну в 100 мл розчину (вісь абсцис). Висновок.

Питання для самоконтролю.

1. Явище люмінесценції. Охарактеризувати види люмінесценції: фото-, катодо-, хемі-, триболюмінесценція.
2. Проаналізувати схему енергетичних рівнів Яблонського.
3. Явище флуоресценції. Спектри флуоресценції, квантовий вихід флуоресценції, час життя флуоресценції.
4. Охарактеризуйте фактори, які впливають на інтенсивність флуоресценції.
5. Чому при проведенні люмінесцентного аналізу пред'являються підвищені вимоги до чистоти реактивів та посуду?
6. Що розуміють під терміном гасіння люмінесценції? Які види гасіння існують?
7. Фосфоресценція. Спектр фосфоресценції, квантовий вихід та час життя фосфоресценції.
8. Стоксів зсув. Закон Стокса-Ломеля. Закон Вавилова.
9. Принцип дії приладів для люмінесцентного аналізу.
10. Люмінесцентний аналіз. Застосування для визначення якості сільськогосподарських продуктів.
11. Для люмінесцентного визначення алюмінію методом

добавок 0,2 г речовини розчинили і, після відповідної обробки, виміряли інтенсивність люмінесценції отриманого розчину, що містить 50 мкг алюмінію. Інтенсивність люмінесценції збільшилася до $I_{x+ст}=0,90$. Визначити процентний вміст алюмінію в зразку, якщо інтенсивність люмінесценції холостого розчину $I_0=0,05$.

12. При визначенні вмісту Плюмбуму в етиловому спирті аналізований розчин масою 1,544 г випарили, сухий залишок розчинили в хлоридній кислоті. Для приготування стандартних розчинів наважку свинцю масою 0,1020 г розчинили в HCl і розбавили в колбі об'ємом 100 см³. Аліквоту 1,0 см³ цього розчину розбавили в колбі об'ємом 100 см³. Потім в мірні колби об'ємом 100 см³ відміряли певні об'єми стандартних розчинів ($V_{станд.}$), довели до мітки і в аналогічних умовах визначили інтенсивність люмінесценції стандартних розчинів. Одержали такі дані:

$V_{станд.}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
I_x	11	20	29	40	49

Побудувати калібрувальний графік і визначити вміст (в %) Плюмбуму в розчині, якщо інтенсивність люмінесценції досліджуваного розчину дорівнює $I_x = 28$.

Список рекомендованої літератури:

1. Гомонай В., Гомонай О. Фізична хімія. – Ужгород, 2004. – С. 353-386.
2. Хмельницький Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 153-160.
3. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М. Высшая школа, 1988. – С. 303-316.
4. Скоробогатий Я.П., Федорко В.Ф. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження. – Львів: Компакт-ЛВ, 2005. – С.175-183.

Лабораторна робота № 5.
ВИЗНАЧЕННЯ БУФЕРНОЇ ЄМНОСТІ ГРУНТОВОГО
РОЗЧИНУ

Мета роботи: ознайомитись з принципом роботи рН-метру лабораторного (рН-150М) і зробити розрахунки буферної ємності ґрунтового розчину.

Прилади і матеріали:

1. рН-метр лабораторний, рН-150М.
2. Технічні терези, ВТ-200.
3. Ґрунт.
4. Бюретки, 25 мл - 2 шт.
5. Піпетки, 20 мл - 2 шт.
6. Стакан, 100 мл – 6 шт.
7. Колба, 250 мл з корком.
8. Циліндр, 100 мл, 50 мл.
9. Промивна склянка з дистильованою водою.
10. Лійка скляна.
11. Фільтрувальний папір.
12. 0,1н НСl і 0,1н NaOH.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1. Іонний добуток води. Водневий показник середовища.

Всі фізіологічні процеси в рослинах і організмах тварин відбуваються у водному середовищі при певній концентрації іонів гідрогену. Вода, яка є слабким електролітом, в незначній мірі дисоціює на іони: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Константу дисоціації води можна представити:

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

де: К - константа дисоціації води, при 22⁰С дорівнює $1,8 \cdot 10^{-16}$

(довідникові дані);

$C_{\text{H}_2\text{O}}$ - концентрація недисоційованих молекул води, яку внаслідок

малої дисоціації води можна вважати сталою і такою, яка дорівнює загальному числу грам-молекул води в одному літрі; тобто $1000/18 = 55,56$ моль/л,

C_{H^+} , C_{OH^-} - відповідно концентрації H^+ і OH^- в г-іонах/л розчину.

Якщо перенести сталі величини K і C_{H_2O} по один бік рівняння, то отримаємо вираз:

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K \cdot C_{H_2O},$$

де добуток двох сталих величин K і C_{H_2O} також являє собою сталу величину, яку позначимо K_B . Таким чином, добуток концентрацій H^+ і OH^- іонів (точніше, активності) при даній температурі є величиною сталою і називається *іонним добутком води*. При $22^\circ C$ іонний добуток води $K_B = 10^{-14}$. У дистильованій воді концентрації H^+ і OH^- іонів однакові:

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Величина іонного добутку K_B є сталою не тільки для води, але і для будь-яких розбавлених водних розчинів, в тому числі для розчинів кислот, лугів. Тому, якщо відома концентрація іонів H^+ , легко визначити концентрацію OH^- і навпаки:

$$C_{OH^-} = \frac{K_B}{C_{H^+}} \qquad C_{H^+} = \frac{K_B}{C_{OH^-}}$$

Отже, якщо:

$C_{H^+} = 10^{-7} = C_{OH^-}$ - реакція нейтральна.

$C_{H^+} > 10^{-7} > C_{OH^-}$ - реакція кисла.

$C_{H^+} < 10^{-7} < C_{OH^-}$ - реакція лужна.

Однак, на практиці, щоб уникнути незручностей, пов'язаних із застосуванням чисел з від'ємними показниками ступеню, реакцію середовища звичайно характеризують за допомогою водневого показника. Водневий показник, позначений як **pH**, є від'ємним логарифмом концентрації іонів гідрогену:

$$pH = -\lg C_{H^+}$$

Для абсолютно чистої води при $22^\circ C$ $pH = 7$, для кислих середовищ $pH < 7$, а для лужних $pH > 7$. Реакцію середовища в розчинах

будь-яких слабких одноосновних кислот можна визначити за формулою:

$$pH = -1/2 \lg K_{\text{дис.к-ти}} - 1/2 \lg C_{\text{к-ти}}$$

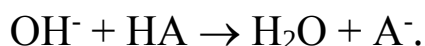
а будь-яких однокислотних основ за формулою:

$$pH = 14 + 1/2 \lg K_{\text{дис.лугу}} + 1/2 \lg C_{\text{лугу}}$$

2. Буферні системи. Однією з характерних властивостей внутрішнього середовища тваринних та рослинних організмів, ґрунтів є сталість концентрації іонів гідрогену. Зберігання цього показника забезпечується дією ряду фізико-хімічних чинників, з яких дуже важлива роль належить буферним системам. **Буферні системи** – це суміші, до складу яких входять розчини слабких кислот і їхніх солей із сильними основами або слабких основ і їхніх солей із сильною кислотою, які здатні протидіяти зміщенню рН при додаванні до них невеликих кількостей сильних кислот або лугів, а також при розбавленні їх водою. Здатність буферного розчину підтримувати практично сталу величину рН заснована на тому, що один компонент розчину може зв'язувати іони гідрогену у випадку додавання кислоти, а другий - іони OH^- у випадку додавання лугу. Так, буферна дія розчину слабкої кислоти HA в присутності її солі MeA пояснюється тим, що при додаванні сильної кислоти іони H^+ зв'язуються з іонами A^- солі в практично недисоціюючі молекули слабкої кислоти:



При додаванні лугу іони OH^- зв'язуються H^+ -іонами кислоти з утворенням молекули води і визволяючи аніони:



Сталість рН буферних розчинів при їх розбавленні пояснюється зберіганням співвідношення концентрацій діючих компонентів в них. Звичайно, буферна дія припиняється, як тільки один з компонентів розчину витрачається на 90%. Діапазон, в якому виявляється буферна дія, називається **буферною ємністю**. Буферну ємність можна виразити кількістю грам-еквівалентів сильної кислоти або лугу, які

потрібно додати до 1 л буферного розчину, щоб зсунути значення рН на одиницю:

$$B = \frac{C \cdot V}{(pH_0 - pH_1) \cdot V_{буф.}}$$

де: В - буферна ємність;

С - концентрація доданої сильної кислоти або лугу;

V - об'єм доданої сильної кислоти або лугу;

pH₀ та pH₁ - початкове і кінцеве значення водневого показника буферного розчину;

V_{буф.} - об'єм буферного розчину.

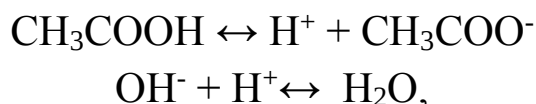
Прикладами буферних розчинів можуть бути:

ацетатний (CH₃COOH + CH₃COONa),

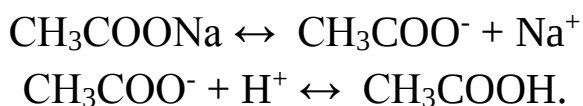
бікарбонатний (H₂CO₃ + NaHCO₃),

фосфатний (NaH₂PO₄ + Na₂HPO₄).

Виведення формули для розрахунку рН буферних розчинів можна розібрати на прикладі ацетатної буферної суміші. Буферна дія ацетатного буферу пояснюється тим, що при додаванні лугу гідроксильні іони будуть зв'язуватися іонами гідрогену кислоти з утворенням води:



а при додаванні кислоти іони гідрогену будуть зв'язуватися з іонами CH₃COO⁻ з утворенням слабкої оцтової кислоти:



Константа дисоціації оцтової кислоти дорівнює:

$$K = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \text{ звідки } C_{\text{H}^+} = \frac{K \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

Присутність CH₃COONa, який має з оцтовою кислотою спільний аніон, знижує ступінь дисоціації кислоти. Тому, практично, концентрація ацетат-іонів буде визначатися тільки концентрацією солі:

$$C_{CH_3COO^-} = C_{солі}, \quad \text{тому} \quad C_{H^+} = \frac{K \cdot C_{кислоти}}{C_{солі}}$$

Логарифмуючи цей вираз та змінюючи знаки, запишемо:

$$-\lg C_{H^+} = -\lg K_{дис.к-ти} - \lg \frac{C_{кислоти}}{C_{солі}}$$

Для розрахунку рН буферної системи кількість кислоти та солі в даному об'ємі буферного розчину представляють в мг-еквівалентах або мілімолях, тоді дане рівняння матиме вигляд:

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg K_{дис.к-ти} - \lg \frac{C_{к-ти} \cdot V_{к-ти}}{C_{солі} \cdot V_{солі}}$$

де: $C_{к-ти}$ та $C_{солі}$ - відповідно концентрація розчинів кислоти та солі, які взято для приготування буферного розчину;

$V_{к-ти}$, $V_{солі}$ - відповідно об'єми даних розчинів.

Саме такі міркування можна застосувати і до буферного розчину, який складається з слабкої основи та її солі (наприклад, аміачний буфер), отримаємо:

$$pOH = -\lg K_{дис.осн.} - \lg \frac{C_{осн.} \cdot V_{осн.}}{C_{солі} \cdot V_{солі}}$$

$$pH = 14 + \lg K_{дис.осн.} + \lg \frac{C_{осн.} \cdot V_{осн.}}{C_{солі} \cdot V_{солі}}$$

Іони гідрогену мають важливе значення завдяки значному впливу на різноманітні хімічні і фізіологічні процеси, що відбуваються в розчинах. Наприклад, вплив рН на фізіологічні процеси настільки великий, що майже незначна зміна може помітно змінити швидкість певного процесу або зовсім припинити його. Тому, дуже важливо підтримувати сталість величини рН, останнє зумовлене наявністю буферних систем в рослинних і тваринних організмах, в ґрунті. Діяльність ґрунтових мікроорганізмів залежить від рН ґрунтового розчину. Наприклад, активна фіксація азоту мікробами спостерігається при рН = 7,2. Величина рН середовища впливає на зростання і розвиток рослин. Встановлено, що оптимальне значення рН ґрунту для ефективного зростання картоплі знаходиться в межах 5- 6,5, жита – 5-7, вівса - 5-6,5, пшениці - 6,5-7,5, люцерни -

6,5-7,5, цукрового буряку - 7,0. Буферність характерна і для клітинного соку рослин, молока і т.ін. З явищами буферності зв'язана родючість ґрунтів. Знаючи рН ґрунтового розчину, можна регулювати їх буферність, вносячи певні добрива. На кислих ґрунтах оптимальне рН ґрунтового розчину для рослин становить 4,5-5,0. Зменшення кислотності (рН=6-7) призводить до засихання рослин. На лужних ґрунтах рослини потребують рН-7,5-8,5.

В організмі людини та тварин найважливішими буферними системами є: білки плазми крові, гемоглобін, карбонатна та фосфатна буферні системи. рН крові людини коливається в межах від 7,3 до 7,4. Оптимальність дії ферментів залежить від рН середовища: фермент пепсин найбільш активний при рН = 1,5, фермент птіалін при рН = 6,7. Навіть невеликі відхилення від цієї величини спричиняють зміну в нормальній життєдіяльності організму.

3. Методи визначення рН розчинів. Існує декілька методів визначення рН розчинів:

- 1) Колориметричний метод визначення рН.
- 2) Потенціометричний метод визначення рН.

Колориметричний метод визначення рН. Одним з простих методів вимірювання концентрації іонів гідрогену (рН) є колориметричний метод. Цей метод базується на явищі зміни кольору індикаторів в залежності від концентрації іонів гідрогену. Індикатори можна розглядати як слабкі кислоти або основи, молекули яких в недисоційованому стані мають інший колір, ніж ті, які утворилися при дисоціації: аніони або катіони. Якщо індикатор слабка кислота, то рівняння дисоціації має вигляд: $\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$

Константа дисоціації описується рівнянням:

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{Ind}^-}}{C_{\text{HInd}}}$$

де: C_{H^+} - концентрація іонів гідрогену в розчині;

C_{Ind^-} , C_{HInd} - відповідно концентрація аніонів і недисоційованих молекул індикатора.

З рівняння можна записати: $\frac{C_{Ind^-}}{C_{HInd}} = \frac{K}{C_{H^+}}$, звідси отримуємо, що відношення концентрації дисоційованої частини індикатора до концентрації його недисоційованої частини, що залежить від рН середовища, визначає забарвлення індикатора в даному середовищі. Таким чином, забарвлення індикаторів пов'язане зі зміщенням рівноваги дисоціації молекул індикатора в залежності від концентрації іонів гідрогену.

Розрізняють:

- *однокольорові* індикатори, у яких забарвлена тільки одна форма, а інша безбарвна (фенолфталеїн),
- *двокольорові* індикатори, у яких забарвлені обидві форми, але мають різне забарвлення (метилоранж, лакмус, тимоловий синій).

Колориметричний метод визначення рН ґрунтується на законі Бугера-Ламберта-Бера, згідно з яким для двох розчинів, що однаково поглинають світло, добуток концентрації C на товщину шару розчину h є величиною сталою: $C_1 h_1 = C_2 h_2 = const$

З цього закону слідує, якщо інтенсивності забарвлення двох розчинів співпадають, і відома концентрація одного з розчинів (стандарт), то можна визначити концентрацію іншого розчину. З набору стандартних забарвлених розчинів з різною концентрацією іонів гідрогену (рН) вибирають той, який за інтенсивністю забарвлення ближче всього наближається до досліджуваного розчину. У цьому випадку, при умові однакової товщини шару обох розчинів, рН невідомого розчину дорівнює рН стандартного розчину.

Таблиця 7. Індикатори серії Міхаеліса (однокольорові)

Назва індикатора	Область зміщення кольору, рН	Кисле середовище	Лужне середовище
μ-нітрофенол	6,7-8,4	безкольоровий	жовтий
п-нітрофенол	5,2-7,0	безкольоровий	жовтий
γ-динітрофенол	4,0-5,5	безкольоровий	жовтий
α-динітрофенол	2,8-4,5	безкольоровий	жовтий

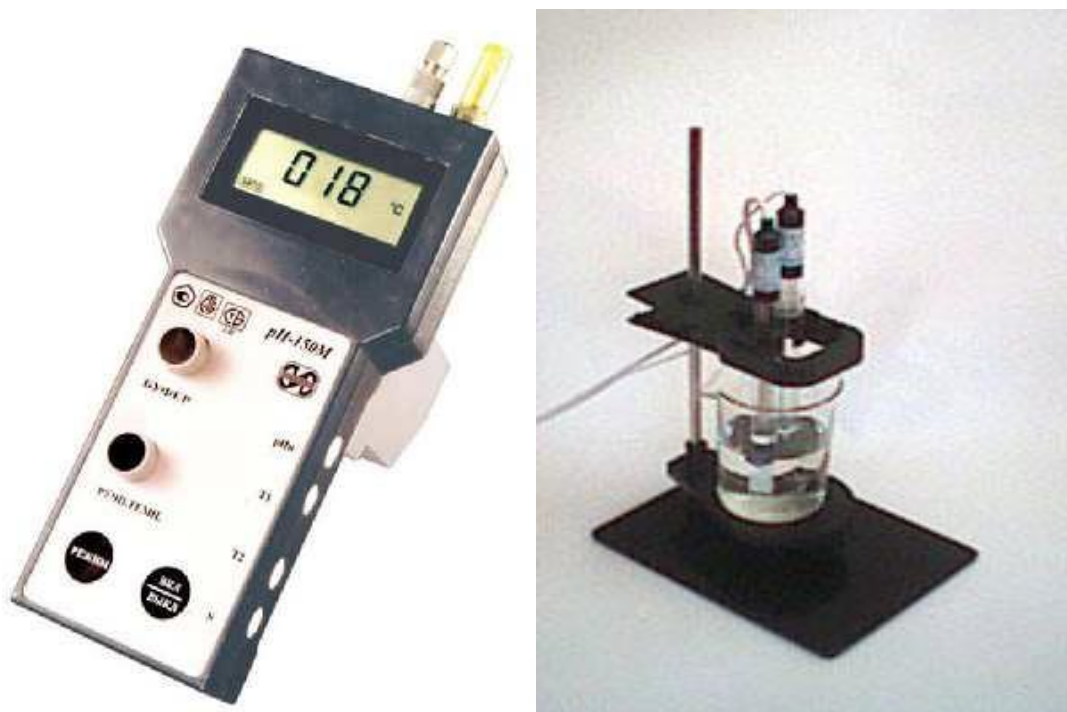


Рис. 22. рН-метр лабораторний рН-150М

Потенціометричний метод визначення рН розчинів. З існуючих методів вимірювання рН розчинів найбільш точним є потенціометричний, заснований на вимірюванні ЕРС гальванічної пари, в якій один електрод є вимірювальним, потенціал якого залежить від концентрації іонів гідрогену (водневий, хінгідронний, скляний електрод), інший - електрод порівняння (хлорсрібний, каломельний та ін.), потенціал якого не змінюється і не чутливий до іонів розчину. У лабораторних умовах величину рН розчинів вимірюють з допомогою різного типу рН-метрів, найчастіше, рН-150 М (Рис. 22).

Правила роботи на рН-метрі рН-150М

1. Час встановлення робочого режиму 15 хвилин.
2. Перед початком роботи необхідно перевірити працездатність приладу. Для цього використовуються буферні розчини з рН=4,00 та рН = 9,225 ДГСТ 4.134-98. Перевірка виконується таким чином:

- занурити електрод в перший буферний розчин, рН якого дорівнює 4,00. Зафіксувати показання, похибка яких не повинна перевищувати $\pm 0,05$. Повертаючи вісь резистора „БУФЕР”, встановити на індикаторі значення, яке дорівнює рН даного розчину.

- промити електрод дистильованою водою, осушити фільтрувальним папером та занурити електрод у другий розчин. У

випадку відхилення показань від значення 9,225 на більш ніж $\pm 0,5$, обертанням вісі резистора S на боковій панелі приладу встановити на індикаторі значення, що відповідає рН даного розчину.

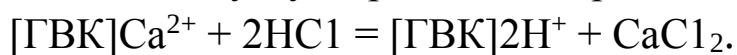
3. Промити електрод дистильованою водою, залишки води з електроду видалити фільтрувальним папером.

4. Занурити електрод та автоматичний термокомпенсатор у невідомий розчин. Час встановлення показників не менше 3 хвилин. Зафіксувати показання по індикатору. Потім, аналогічно, виконати всі необхідні виміри.

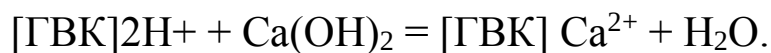
5. Після закінчення роботи з приладом електрод для вимірювання рН необхідно занурити в воду або 0,1 н розчин хлоридної кислоти.

4. Буферні системи ґрунтів

Буферність ґрунтів - це властивість ґрунту підтримувати постійну реакцію ґрунтового розчину. Буферність ґрунтів зумовлена в основному складом увібраних основ та властивостями ґрунтового вбирного комплексу (ГВК). Ця властивість проявляється в процесі вбирання і витіснення іонів, переходу сполук в іонні або молекулярні форми, утворення важкорозчинних сполук і випадання їх в осад. Якщо в ґрунт влити трохи хлоридної кислоти, то можна очікувати підкислення ґрунтового розчину, проте цього не спостерігається, тому що відбувається реакція обміну з утворенням нейтральних солей:



При дії на ґрунт лугом відбувається обмін увібраних іонів гідрогену на катіон лугу, в результаті чого він нейтралізується. Лужна буферність властива кислим ґрунтам:



Таким чином, ГВК є регулятором концентрації ґрунтового розчину. Буферна здатність ґрунтів буде тим вищою, чим більша їх ємність поглинання. На буферні властивості ґрунтів має великий позитивний вплив бікарбонат кальцію. Величина (діапазон) буферності залежить від вмісту в ґрунті тонкодисперсних частин. Глинисті ґрунти мають високу буферність, піщані — майже не мають її. Явище буферності має велике значення при хімічній меліорації

ґрунтів та застосуванні мінеральних добрив. Буферність ґрунту дає можливість рослинам пристосуватися до умов середовища. Посилення росту рослин призводить до розвитку біологічної поглинальної здатності ґрунтів і збагаченню їх необхідними для рослин елементами живлення.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Обчислити рН 0,1н розчину HNO_3 з урахуванням коефіцієнта активності.

Рівняння дисоціації: $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

$$pH = -\lg a_{\text{H}^+}; \quad a_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+}$$

Іонна сила розчину:

$$\mu = 1/2(C_{\text{H}^+} \cdot Z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{NO}_3^-} \cdot Z_{\text{NO}_3^-}^2) = 1/2 (0,1 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1) = 0,1.$$

Розрахованому значенню μ відповідає $f_{\text{H}^+} = 0,78$.

$$a_{\text{H}^+} = 0,1 \cdot 0,78 = 0,078 = 7,8 \cdot 10^{-2}$$

$$pH = -\lg 7,8 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 7,8 = 2 - 0,89 = 1,11.$$

Таким чином, для 0,1н розчину HNO_3 наявне значення водневого показника дорівнює 1,11, а аналітичне $pH = 1$. ($pH = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 10^{-1} = 1$).

Відповідь: рН розчину HNO_3 з урахуванням коефіцієнта активності дорівнює 1,11.

Приклад 2. Обчислити рН 0,1н розчину оцтової кислоти, константа дисоціації оцтової кислоти $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$.

Використовуючи формулу для розрахунку рН одноосновних слабких кислот, отримуємо: $pH = -1/2 \lg K_{\text{дис.к-ти}} - 1/2 \lg C_{\text{к-ти}}$

$$pH = -1/2 \lg(1,85 \cdot 10^{-5}) - 1/2 \lg 0,1 = 1/2 \cdot 4,73 + 1/2 \cdot 1 = 2,86.$$

Відповідь: рН розчину оцтової кислоти дорівнює 2,86.

Приклад 3. Розрахувати рН розчину, який складається з 6 мл 0,1н розчину CH_3COOH та 4 мл 0,1н розчину CH_3COONa . Константа електролітичної дисоціації оцтової кислоти $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,85 \cdot 10^{-5}$

За рівнянням для визначення рН буферних систем знайдемо:

$$pH = -\lg K_{\text{дис.к-ти}} - \lg \frac{C_{\text{к-ти}} \cdot V_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}} \cdot V_{\text{солі}}}$$

$$pH = -\lg 1,85 \cdot 10^{-5} - \lg \frac{6 \cdot 0,1}{4 \cdot 0,1} = 4,73 - \lg 6 + \lg 4 = 4,73 - 0,78 + 0,60 = 4,55$$

Відповідь: рН розчину дорівнює 4,55.

ХІД РОБОТИ

1. *Приготування водної ґрунтової витяжки.* На технічних терезах зважити 20 г ґрунту і перенести в конічну колбу на 250 мл, долити 100 мл дистильованої води, закрити колбу корком і обережно збовтувати 5 хвилин, після чого отриману суспензію профільтрувати через складчастий паперовий фільтр.

2. Відміряти мірним циліндром 40 мл ґрунтового розчину і внести його в стакан на 100 мл. Занурити в нього електрод і не раніше чим через 3 хвилини зафіксувати значення рН розчину. Не виймаючи електрод з розчину, додати до нього з бюретки 1 мл 0,1 н розчину NaOH або 1 мл 0,1 н розчину HCl в залежності від того, чи визначається буферна ємність за кислотою чи за лугом, і через 3 хвилини записати показники рН-метру.

3. Провести виміри з дистильованою водою замість ґрунтового розчину, як описано вище. Отримані дані занести в таблицю 8.

Таблиця 8.

Розчин	Об'єм розчину, мл	рН розчину	Об'єм і конц. доданого реактиву	рН р-ну після додавання реактиву	C _{н+}	В
Дистильована вода	40					
Дистильована вода	40		1 мл 0,1н HCl			
Дистильована вода	40		1 мл 0,1н NaOH			
Ґрунтовий розчин	40					
Ґрунтовий розчин	40		1 мл 0,1н HCl			

Грунтовий розчин	40		1 мл 0,1н NaOH			
------------------	----	--	----------------	--	--	--

4. Розрахувати концентрацію іонів гідрогену в цих розчинах і буферну ємність ґрунтового розчину. Результати розрахунків занести в таблицю. Буферну ємність ґрунтового розчину розраховують за формулою:

$$B = \frac{N \cdot V_1}{V \cdot (pH_1 - pH_2)}$$

де: B - буферна ємність за кислотою або лугом;

N - концентрація кислоти або лугу;

V_1 – об'єм доданого розчину кислоти або лугу;

V – об'єм буферного розчину;

pH₁ – pH ґрунтового розчину до додавання кислоти або лугу;

pH₂ – pH ґрунтового розчину після додавання кислоти або лугу.

5. На основі отриманих даних зробити висновок про активність іонів гідрогену в ґрунтовому розчині і буферних властивостях ґрунтового розчину.

Питання для самоконтролю:

1. Іонний добуток води, його визначення та значення для теорії електролітів.

2. Водневий показник середовища. Способи визначення pH розчинів.

3. Буферні розчини, принцип дії. Буферна ємність.

4. Властивості буферних розчинів. Чому розбавлення буферних розчинів не змінює їх pH?

5. Буферні системи ґрунтів. Способи поліпшення буферної характеристики ґрунтів.

6. Визначити pH 0,1н розчину оцтової кислоти, якщо відомо що ступінь дисоціації оцтової кислоти $1,34 \cdot 10^{-2}$.

7. На прикладі амонійного буферного розчину показати, чому не відбувається зміна pH при додаванні невеликих кількостей сильної кислоти або лугу.

8. Знайти значення рН розчину, який складається з однакових об'ємів 0,2 н розчину NH_4OH і 0,1 н розчину NH_4Cl . $K_{\text{дис.}\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

9. Скільки мілілітрів 0,1 н розчину NH_4OH необхідно додати до 20 мл 0,2н розчину NH_4Cl , щоб отримати буферний розчин з $\text{pH} = 9,8$. $K_{\text{дис.}\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

10. Використовуючи поняття про активність, знайти рН 0,1 н розчину HNO_3 , коефіцієнт активності дорівнює 0,795.

11. Визначити рН 0,1 н розчину NaOH , якщо відомо, що ступінь дисоціації 0,85.

12. Ступінь дисоціації слабкої одноосновної кислоти в 0,2 н розчині дорівнює 0,03. Розрахувати значення $[H^+]$, $[OH^-]$ і рОН для даного розчину.

Список рекомендованої літератури:

1. Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2008. – С.172-177.
2. Гомонай В., Гомонай О. Фізична хімія. – Ужгород, 2004. – С. 127-177.
3. Хмельницький Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 185-210.
4. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М. Высшая школа, 1988. – С. 201-213.
5. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2009. – С.63-92.

Лабораторна робота № 6.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Мета роботи: на основі вимірювань водневого показника середовища розчинів сильних та слабких електролітів навчитись визначати константу дисоціації слабких кислот та основ, а також константу гідролізу солей.

Прилади та матеріали:

1. рН-метр рН-150М.
2. Ареометр.
3. Термометр.
4. Терези технічні ВТ-200.
5. Оцтова кислота (крист.)
6. Амоніаку нітрат (крист.)
7. Феруму хлорид (крист.)
8. Стакани мірні, 100 мл – 4 шт.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Визначення рН потенціометричним методом. В основі даного методу - визначення ЕРС електрохімічного елементу, який складається з двох електродів: індикаторного (вимірювальний електрод) і стандартного (електрод порівняння). Потенціал стандартного електроду є незмінним, а потенціал індикаторного електроду залежить від активності (концентрації) іонів H_3O^+ . Електроди, з'єднані електролітичним містком, занурюються у досліджуваний розчин. Електродами порівняння можуть бути каломельний чи хлорсрібний електроди, а вимірювальними – водневий, хінгідронний чи скляний електроди.

Водневий електрод - це платинова пластинка, яка вкрита платиновою черню – дрібнодисперсним порошком цього металу, нанесеним електролітичним способом. Така пластинка частково занурена у розчин, через який пропускають газоподібний водень. (Рис. 23). Пластина не обмінює своїх іонів, вона лише служить

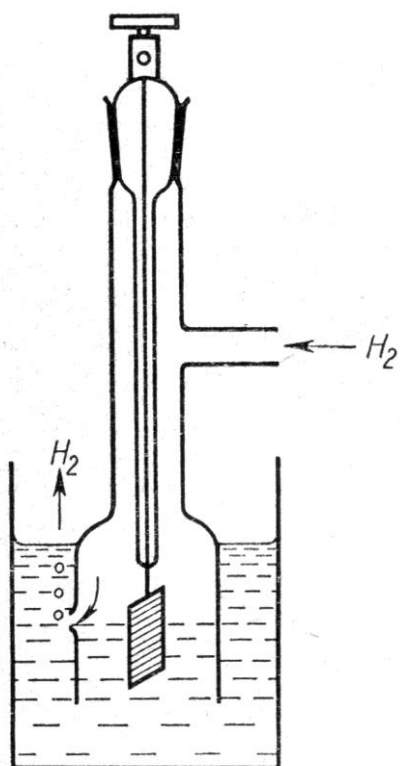


Рис. 23. Схема водневого електроду.

матеріалом, який утримує водень внаслідок адсорбції. Таким чином, утворюється електрод, оборотний відносно іонів гідрогену. Стрибок потенціалу цього електроду (за умови відносного тиску водню над платиною в 1 атмосферу) визначається рівнянням Нернста:

$$E_{2H^+/H_2} = E_{2H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{H_3O^+},$$

де: E_{2H^+/H_2}^0 – електродний потенціал за стандартних умов при концентрації (активності) іонів H_3O^+ 1 моль/л, тиску H_2 в 1 атмосферу і $T=298\text{ K}$ (25°C). Потенціал такого електроду при вимірюваннях умовно приймається за 0 В: $E_{2H^+/H_2}^0 = 0\text{ В}$.

Використання водневого електроду для досліджень є технічно складним, тому для визначення рН використовують інші електроди, які характеризуються так званою „водневою функцією”, тобто ведуть себе відносно іонів H_3O^+ як водневий електрод.

Хінгідронний електрод – це платинова пластинка, яка занурена в розчин хінгідрону, який є еквімолекулярною сполукою хінону ($C_6H_4O_2$) і гідрохінону ($C_6H_4(OH)_2$).

Гідрохінон у розчині дисоціює як слабка кислота:



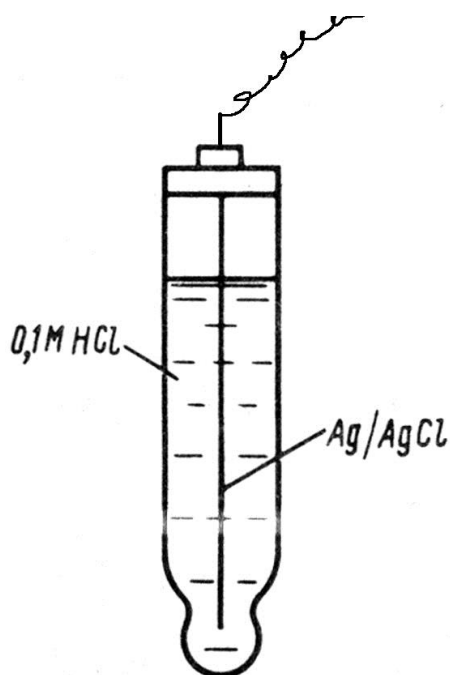
Хінон і іони $C_6H_4O_2^{2-}$ наближаючись до поверхні металу можуть перетворюватись один в один: $C_6H_4O_2 + 2e^- = C_6H_4O_2^{2-}$. Сумарну реакцію можна представити: $C_6H_4O_2 + 2e^- + 2H^+ = C_6H_4(OH)_2$, тому величина електродного потенціалу визначається:

$$E = E_{x/2x}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_x \cdot a_{H^+}^2}{a_{2x}} = E_{x/2}^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+}$$

(для насиченого розчину хінгідрону можна вважати $a_{\text{ex.}} = a_{\text{x.}}$), $E_{\text{x/2}}^0 = 0,7044 \text{ В.}$

Отже, хінгідронний електрод обернений відносно катіонів H^+ і може бути придатним для вимірювання рН в межах 1-8.

Для визначення рН в діапазоні 1-14 найбільш придатним вважають *скляний електрод*. Він являє собою скляну трубку, що закінчується кулькою зі спеціального струмопровідного скла з товщиною стінки 0,06-0,1 мм. Часто використовують скло, що складається на 72% з SiO_2 , 8% CaO , 20% Na_2O . Внутрішнім, розчином є 0,1 М HCl , у який занурено срібний дротик, в свою чергу покритий



тонким шаром важкорозчинної солі AgCl (Рис.24). Робота скляного електроду пояснюється положенням іонообмінної теорії Б.П. Нікольського. Відповідно до цієї теорії, після занурення електроду в досліджуваний розчин між поверхневим шаром скла і рідиною відбувається обмін іонами. Скло віддає іони Na^+ в розчин і одержує взамін іони H^+ . Встановлюється динамічна рівновага, яка залежить від концентрації цих іонів у поверхневому шарі скла та розчині. Важливим є те, що на

Рис. 24. Схема скляного електроду.

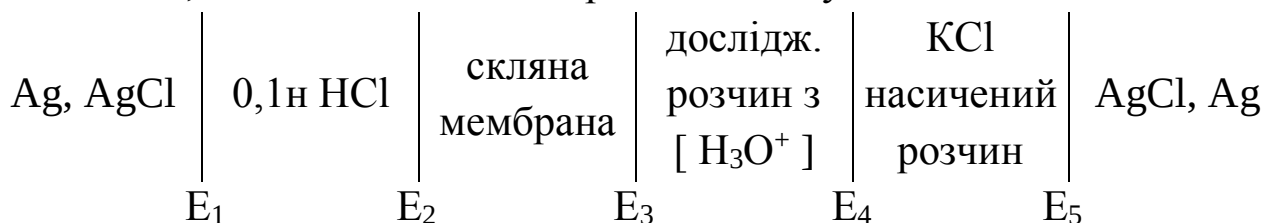
величину потенціалу не впливають окисники або відновники, солі та інші сполуки, які можуть бути у розчині. Отже, на поверхні скляної мембрани виникає стрибок потенціалу, величина якого залежить від різниці концентрацій (активності) іонів H_3O^+ у внутрішньому і зовнішньому розчинах.

Оскільки, концентрація іонів H_3O^+ у внутрішньому розчині є незмінною (0,1 н HCl), то потенціал електроду залежить тільки від концентрації іонів H_3O^+ у досліджуваному розчині. Таким чином, скляний електрод функціонує як оборотний до іонів H_3O^+ (електрод з водневою функцією).

Слабка електропровідність скляної мембрани і великий внутрішній опір є недоліками скляних електродів. Тому, для вимірювання ЕРС, використовують електронні потенціометри, які називають рН-метрами. У лабораторних умовах величину рН розчинів вимірюють з допомогою рН-метрів типу рН-121, рН-340, рН-150 М (Рис. 25, 26).

У приладах типу **рН-121, рН-340** у парі зі скляним електродом використовують хлорсрібний електрод порівняння. Хлорсрібний електрод -це срібний дротик, який вкрито тонким шаром AgCl і занурено у насичений розчин KCl. Електрод має електролітичний контакт з досліджуванним розчином через азбестовий капіляр. Потенціал насиченого хлорсрібного електроду є незмінним і дорівнює 0,225В при температурі 25⁰С.

Отже, ланцюг із двох електродів може бути записаний так:



Потенціали E₁, E₂, E₃, є сталими величинами, а дифузійним потенціалом E₄ можна знехтувати. Таким чином, потенціал E₃ залежить лише від активності (концентрації) іонів H₃O⁺ у розчині:

$$E_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg a_{H_3O^+}, \quad E_{2H^+/H_2} = -0,059 pH$$

Але більш поширено в даний час використовується рН-150 М (Рис.22), в якому поєднані вимірювальний та стандартний електроди. Скляний електрод є скляною трубочкою, яка закінчується кулькою з товщиною стінки 0,01-0,001 мм. Кульку заповнено 0,1 н розчином HCl, в який занурений допоміжний хлорсрібний електрод. Слід відзначити, що такий електрод не може використовуватись для дослідження сильнолужних розчинів, оскільки в таких розчинах порушується іонна рівновага.

Загальним правилом роботи з приладом є те, що перед використанням його показники калібрують, використовуючи еталонні буферні розчини з відомими значеннями рН. Метод дозволяє визначити рН у межах точності приладу (від ±0,1 до ±0,01 рН). За



Рис. 25. рН-метр лабораторний рН-121 (іономер універсальний ЕВ-74)



Рис. 26. рН-метр лабораторний рН-340

експериментально визначеними значеннями водневого показника в розчинах електролітів відомої концентрації можна обчислити ступінь дисоціації і константу дисоціації слабких кислот і основ, ступінь і константу гідролізу солей.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Розрахувати активність іонів H^+ в розчині, в якому потенціал водневого електроду дорівнює -82 мВ.

З рівняння для потенціалу водневого електроду $E_{2H^+ / H_2} = -0,059 pH$ знаходимо:

$$pH = -\frac{E_{2H^+ / H_2}}{0,059} = \frac{0,082}{0,059} = 1,39. \quad \text{Відповідно,} \quad -\lg a_{H^+} = 1,39;$$

$$\lg a_{H^+} = -1,39 = 2,61; \quad a_{H^+} = 0,041 \text{ моль/л.}$$

Відповідь: активність іонів H^+ в розчині дорівнює $0,041$ моль/л.

Приклад 2. Знайти рН розчину, в якому потенціал хінгідронного електроду дорівнює $0,4$ В. Стандартний потенціал хінгідронного електроду дорівнює $E_{x/2}^0 = 0,7044$ В.

Потенціал хінгідронного електроду визначаємо за рівнянням:

$$E = E_{x/z}^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+}. \text{ Підставляючи дані задачі, сталі величини і}$$

переходячи від натурального логарифму до десяткового, отримаємо:

$$0,4 = 0,7044 + 0,059 \lg a_{H^+}; \quad 0,059 \lg a_{H^+} = 0,4 - 0,7044;$$

$$\lg a_{H^+} = \frac{0,4 - 0,7044}{0,059} = -5,16; \quad pH = -\lg a_{H^+} = 5,16.$$

Відповідь: pH розчину дорівнює 5,16.

Приклад 3. Визначити pH і розрахувати концентрацію іонів гідрогену, якщо гальванічний елемент складається з індикаторного водневого електроду і каломельного електроду порівняння. Температура 18°C, ЕРС елемента 0,509 В, потенціал каломельного електроду $E_{\text{кал.}}$ дорівнює 0,2503 В.

$$\text{ЕРС} = E_{\text{кал.}} - E_{2H^{+//} / H_2}; \quad 0,509 = 0,2503 - E_{2H^{+//} / H_2}; \quad E_{2H^{+//} / H_2} = 0,2503 - 0,509 = -0,2587$$

$$E_{2H^{+//} / H_2} = -0,059 pH; \quad pH = -\frac{E_{2H^{+//} / H_2}}{0,059} = \frac{0,2587}{0,059} = 4,38$$

Відповідь: pH розчину дорівнює 4,38; концентрація іонів гідрогену - $10^{-4,38}$.

Приклад 4. Гальванічний елемент складається зі срібного електроду, який занурено у 1М розчин AgNO_3 , і стандартного водневого електроду. Представити рівняння електродних процесів і сумарної реакції, що відбувається при роботі елемента. Чому дорівнює ЕРС даного елемента?

Виходячи з величин стандартних електродних потенціалів, $E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 = 0,8 \text{ В}$; $E_{2H^{+//} / H_2} = 0 \text{ В}$ визначаємо, що срібний електрод виконує роль катоду, а водневий – роль аноду ($E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 > E_{2H^{+//} / H_2}$).

На катоді (+): процес відновлення $2\text{Ag}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag}^0$

На аноді (-): процес окиснення $\text{H}_2 - 2e^- \rightarrow 2\text{H}^+$

Сумарний процес: $2Ag^+ + H_2 \rightarrow 2Ag^0 + 2H^+$

$E_{PC} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = 0,8 - 0 = 0,8 \text{ В}$

Відповідь: E_{PC} даного елементу дорівнює 0,8 В.

Приклад 5. E_{PC} гальванічного елементу, що складається зі стандартного водневого електроду і свинцевого електроду, зануреного в 1М розчин солі свинцю, дорівнює 126 мВ. При замиканні елементу електрони по зовнішньому ланцюгу рухаються від свинцевого електроду до водневого. Чому дорівнює потенціал свинцевого електроду? Скласти схему елементу. Які процеси відбуваються на електродах?

Електрони по зовнішньому ланцюгу гальванічного елемента завжди рухаються від аноду до катоду, отже, свинцевий електрод є анодом, а водневий – катодом. Про це свідчать і величини стандартних електродних потенціалів: $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13 \text{ В}$; $E^0_{2H^+/H_2} = 0 \text{ В}$.

На катоді (+): процес відновлення $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

На аноді (-): процес окиснення $Pb - 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$

Схема гальванічного елементу: (-) $Pb / Pb^{2+} // H_2 / 2H^+, Pt$ (+)

Потенціал свинцевого електроду знаходимо з рівняння:

$E_{PC} = E_{2H^+/H_2} - E_{Pb^{2+}/Pb}$; $0,126 = 0 - E_{Pb^{2+}/Pb}$; $E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126 \text{ В}$.

Відповідь: потенціал свинцевого електроду дорівнює - 0,126 В.

ХІД РОБОТИ:

Дослід 1. Визначення ступеню і константи дисоціації слабких електролітів.

1. У 4-х стаканах готують по 50 мл розчинів оцтової кислоти з концентрацією 1%, 5%, 10%, 20%. Вимірюють рН досліджуваних розчинів електролітів за допомогою рН-метру, а щільність – за допомогою ареометру.

2. Розраховують α_{H^+} , молярні концентрації оцтової кислоти, ступінь і константу дисоціації:

$$\alpha = \frac{a_{H^+}}{a_{CH_3COOH}}$$

$$K_{дис.} = a_{CH_3COOH} \cdot \alpha^2$$

де: a_{H^+} , a_{CH_3COOH} - концентрації іонів гідрогену і оцтової кислоти, відповідно.

3. Будують графік залежності ступеня дисоціації від концентрації кислоти.

4. Вимірюють рН 5%-ного розчину CH_3COOH при різних температурах (10, 20, 30, 40, 50°C).

5. Розраховують ступінь дисоціації і константу дисоціації за вказаними формулами.

6. Будують графіки залежності α і $K_{дис.}$ від температури.

Дослід 2. Визначення ступеня та константи гідролізу солей.

1. Готують 0,5% -, 1,0% -, 2,5% -, 5,0%-й розчини амоніаку нітрату.

2. Вимірюють рН досліджуваних розчинів електролітів та

розраховують ступінь гідролізу: $\beta = \frac{a_{H^+}}{m \cdot \gamma}$, де: m - моляльна концентрація солі, γ - коефіцієнт активності (≈ 1).

3. Розраховують константу гідролізу: $K_{Г} = \beta^2 \cdot m \cdot \gamma$.

4. Будують графік залежності ступеня гідролізу від концентрації солі.

5. Готують 5%-й розчин феруму хлориду і вимірюють рН при температурах 10, 20, 30, 50°C. Потім розчин доводять до температури кипіння, після охолодження до кімнатної температури знову вимірюють рН. Розраховують ступінь гідролізу (β) і константу гідролізу ($K_{Г}$) і будують графіки залежності β і $K_{Г}$ від температури.

Таблиця 9.

Експериментальні дані для визначення α і $K_{дис.}$ для CH_3COOH

№ п/п	Концентрація, %	Щільність, г/см ³	Концентрація, моль/л	рН	a_{H^+}

Таблиця 10.

Залежність α і $K_{дис.}$ від температури для CH_3COOH

Електроліт	Температура	10°	20°	30°	40°	50°
CH_3COOH 5%	pH					
	a_{H^+}					
	α					
	$K_{дис.}$					

Таблиця 11.

Експериментальні дані для визначення β і K_G для NH_4NO_3

№ п/п	Концентрація, %	Концентрація, моль/1000 г	pH	a_{H^+}

Таблиця 12.

Залежність β і K_G від температури для FeCl_3

Електроліт	Температура	10°	20°	30°	40°	50°
Концентрація, %	pH					
	a_{H^+}					
Концентрація, моль/1000 г	β					
	K_G					

За отриманими даними зробити висновок про залежність отриманих параметрів від концентрації розчинів і температури, а також про можливості потенціометричного методу аналізу.

Питання для самоконтролю:

1. Виникнення електродного потенціалу на межі метал-розчин. Стандартний електродний потенціал.
2. Охарактеризувати основні типи гальванічних елементів.
3. Що називають електрорушійною силою гальванічного елемента? Дайте термодинамічне виведення рівняння Нернста.
4. Дайте класифікацію електродів. Наведіть рівняння Нернста для визначення потенціалів електродів за даною класифікацією.

5. Газові електроди. Представити схематичне зображення водневого та кисневого електродів. Запишіть рівняння Нернста для визначення електродних потенціалів цих електродів.

6. Охарактеризувати електроди II роду. Будова та принцип роботи хлорсрібного електроду. Запишіть рівняння Нернста для визначення потенціалу хлорсрібного електроду.

7. Охарактеризувати електроди III роду. Будова та принцип роботи хінгідронного електроду. Запишіть рівняння Нернста для визначення потенціалу хінгідронного електроду.

8. Наведіть схему установки для експериментального вимірювання ЕРС гальванічних елементів.

9. Розрахувати потенціал водневого електроду, який занурений: в чисту воду; в розчин з $\text{pH}=3,5$; в розчин з $\text{pH}=10,7$.

10. Водневий електрод занурений в розчин з $\text{pH}=0$. На скільки зміниться потенціал електроду, якщо розчин нейтралізувати до $\text{pH}=7$?

11. Потенціал водневого електроду в деякому водному розчині дорівнює -118 мВ. Розрахувати активність іонів гідрогену в цьому розчині.

12. ЕРС гальванічного елементу, який складається з двох водневих електродів, дорівнює 272 мВ. Чому дорівнює pH розчину, в який занурений анод, якщо катод занурений в розчин з $\text{pH}=3$?

Список рекомендованої літератури:

1. Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2008. – С.196-204.
2. Гомонай В., Гомонай О. Фізична хімія. – Ужгород, 2004. – С. 618-635.
3. Хмельницький Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 251-266.
4. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М. Высшая школа, 1988. – С. 227-235.
5. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2009. – С.131-150.

Лабораторна робота № 7.

ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ І КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ЗА МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ

Мета роботи: освоїти принцип роботи містка Уінстона, навчитися вимірювати опір розчинів електролітів компенсаційним методом та виконувати розрахунки ступеня і константи дисоціації електроліту за відомим значенням опору (електропровідності).

Прилади і матеріали:

1. Розчин KCl, 0,02 н.
2. Розчини CH₃COOH, 0,25; 0,5; 0,1; 0,2 н.
3. Реохордний міст (місток Уінстона).
4. Судина Арреніуса.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1. Електропровідність розчинів електролітів. Питома і еквівалентна електропровідність, залежність від розбавлення. Розчини електролітів відносять до провідників електричного струму II роду, тобто до таких, в яких електричний струм виникає внаслідок руху іонів в електричному полі, що приводить до перенесення речовини до електродів. Швидкість пересування іонів в полі, напруженістю 1 В/см називається *абсолютною швидкістю* руху іонів. Вона залежить від природи та розміру іонів, концентрації, в'язкості, температури розчину. Швидкості руху катіона і аніона в будь-якому розчині неоднакові, тому внесок різних іонів в електричну провідність провідника (електроліту) неоднаковий. Частку загальної кількості електрики, яку переносять іони даного виду, називають *числом перенесення* і визначають співвідношенням:

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \qquad t_- = \frac{v_-}{v_- + v_+}$$

Очевидно, $t_+ + t_- = 1$. Взагалі, здатність речовини (електроліту) пропускати електричний струм можна характеризувати

електропровідністю або опором. Якщо R – опір, то $1/R$ – електропровідність - L . Відомо, що опір (R) однорідного лінійного провідника залежить від його довжини (ℓ) і площі поперечного перерізу (S):

$$R = \rho \frac{\ell}{S}$$

ρ - питомий опір, тобто опір стовпчика речовини довжиною 1 см площа поперечного перерізу якого 1 см²; залежить тільки від природи провідника.

Позначимо через χ (капа) величину, яка обернена питомому опору, і називається *питомою електричною провідністю*:

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \text{ тому } \frac{1}{R} = \chi \frac{S}{\ell} \text{ або } R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\ell}{S}. \text{ Таким чином, } L = \chi \cdot \frac{S}{\ell}.$$

де: ρ - питомий опір, Ом · см;

ℓ - довжина провідника, см;

S - поперечний переріз провідника, см²;

L - електропровідність, Ом⁻¹;

χ – питома електропровідність, Ом⁻¹ · см⁻¹.

Таким чином, *питома електрична провідність* – це електропровідність стовпчика речовини (розчину), що знаходиться між двома електродами, площа кожного з яких 1 см² і відстань між якими 1 см: $\chi = L \cdot \frac{\ell}{S}$.

Чи залежить електрична провідність від концентрації розчину? Використовуючи величину χ , не можна визначити існування такої залежності. Для цього використовують запропоновану Р.Е.Ленцем величину *еквівалентної електропровідності*. Еквівалентна електропровідність – це електропровідність стовпчика розчину, що містить 1 г-еквівалент речовини, який знаходиться між електродами на відстані 1 см один від одного:

$$\lambda_v = \frac{1000 \cdot \chi}{C_n} \quad \text{або} \quad \lambda_v = 1000 \cdot V \cdot \chi$$

де: $V = \frac{1}{C}$ - розбавлення розчину, тобто це об'єм розчину (л), що містить 1 г-еквівалент речовини, C – концентрація розчину г-екв/л, тобто C_n

1. Електрична рухливість іонів. Закон незалежності руху іонів (закон Кольрауша).

Еквівалентна електропровідність λ_v у сильних і слабких електролітів зростає зі збільшенням розбавлення, тобто зменшенням концентрації розчину і досягає деякого граничного значення, яке називається *еквівалентною електропровідністю при нескінченному розбавленні*, λ_∞ . Явище зростання електропровідності зі зменшенням концентрації спостерігається в розчинах і сильних, і слабких електролітів але причини цієї закономірності різні. В розчинах слабких електролітів по мірі розбавлення зростає ступінь дисоціації (α) електроліту, а в розчинах сильних електролітів збільшується відстань між іонами, внаслідок чого сили взаємного притягання слабшають і швидкість руху іонів збільшується.

Залежність електричної провідності від концентрації для розчинів слабких електролітів описується рівнянням:

$$\lg \lambda_v = a - \frac{1}{2} \lg C,$$

а для розчинів сильних електролітів – рівнянням Кольрауша:

$$\lambda_v = \lambda_\infty - b\sqrt{C},$$

де: a, b - коефіцієнти, які залежать від природи електроліту і розчинника і не залежать від концентрації розчину. Дані рівняння виконуються лише при невисоких концентраціях розчинів.

Важливими чинниками, що здатні впливати на електропровідність розчинів електролітів є *температура і природа розчинника*:

а) при збільшенні температури на кожний градус електропровідність зростає приблизно на 2%. Велике значення при цьому має вплив в'язкості. Для великих негідратованих органічних іонів виконується правило Вальдена і Пісаржевського:

$$\lambda_{\infty} \cdot \eta = const$$

Для звичайних іонів правило приблизно виконується у вузькому інтервалі температур.

б) вплив природи розчинника:

- діелектрична проникність (ϵ) впливає на ступінь дисоціації слабких електролітів (α). Зростання ϵ призводить до зростання α і, відповідно, електричної провідності розчину.

- сумарний вплив в'язкості η і ϵ на електричну провідність виражається рівнянням А.М. Шкодін: $\lambda_{\infty} \eta^{\frac{1}{\epsilon}} = const$

Однак, в нескінченно розбавлених розчинах, електрична провідність вже не залежить від концентрації (*еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні, λ_{∞}*), а визначається лише рухливостями іонів. λ_{∞} характеризується адитивністю, оскільки вона складається з електропровідності, обумовленої рухом катіонів (λ_{+}) і електропровідності, обумовленої рухом аніонів (λ_{-}):

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-}$$

де: λ_{+} і λ_{-} - іонні електропровідності або рухливості іонів, [см²/(Ом · г-екв.)].

Представлене співвідношення можна сформулювати таким чином: *Еквівалентна електропровідність електроліту при нескінченному розбавленні дорівнює сумі іонних електропровідностей (рухливостей) іонів*. Воно має декілька назв:

- Закон незалежності руху іонів в розбавлених розчинах;
- Закон адитивності електропровідності при нескінченному розбавленні;
- Закон Кольрауша.

Який фізичний зміст іонних рухливостей? Рухливості λ_{+} і λ_{-} пропорційні абсолютним швидкостям руху іонів v_{+} і v_{-} . Тому, рухливості іонів можна вважати абсолютними швидкостями руху іонів, які виражені в одиницях електропровідності, тобто:

$$\lambda_+ = F \cdot \nu_+ \text{ і } \lambda_- = F \cdot \lambda_- ,$$

де F – число Фарадея, 96500 Кулонів

$$\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_- = F \cdot (\nu_+ + \nu_-)$$

тобто, еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні дорівнює добутку числа Фарадея на суму абсолютних швидкостей іонів. З урахуванням іонних рухливостей, можна отримати вирази для чисел перенесення:

$$t_+ = \frac{\nu_+}{\nu_+ + \nu_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_{\infty}}; \quad t_- = \frac{\nu_-}{\nu_+ + \nu_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_{\infty}}$$

Рухливості іонів λ_+ , λ_- залежать від температури і виду розчинника.

2. Визначення ступеня і константи електролітичної дисоціації слабких електролітів і коефіцієнта електропровідності сильних електролітів за методом електропровідності.

Для розчинів слабких електролітів можна, приблизно, прийняти припущення теорії С. Арреніуса про незалежність руху іонів від концентрації розчину і вважати, що відмінність λ_v від λ_{∞} зумовлена лише дисоціацією молекул електроліту:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = \frac{1000 \cdot V \cdot \chi}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Як відомо, взаємозв'язок між α і $K_{\text{дис.}}$ слабого електроліту визначається законом розбавлення Оствальда: $K_{\text{дис.}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$

З урахуванням виразу для ступеня дисоціації (α), отримаємо:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{C \cdot \lambda_v^2}{\lambda_{\infty}^2 (1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}})} = \frac{C \cdot \lambda_v^2}{\lambda_{\infty}^2 - \lambda_{\infty} \cdot \lambda_v} - \text{рівняння розбавлення або закон}$$

розбавлення Оствальда.

Використовуючи дане рівняння можна визначити $K_{\text{дис.}}$ слабких електролітів. Для цього: λ_{∞} знаходять з довідника, як суму λ_+ і λ_- , а λ_v визначають експериментально.

Для розчинів сильних електролітів міжйонна взаємодія сильно гальмує рух іонів, тому для сильних електролітів співвідношення електропровідностей при даному і нескінченному розбавленні представляє вже не ступінь дисоціації α , а f_v - коефіцієнт електропровідності:

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

Коефіцієнт електропровідності показує, в скільки разів дійсне значення λ_v менше за теоретично розраховане λ_∞ і є уявним ступенем дисоціації сильного електроліту. f_v – залежить від природи і концентрації електроліту. При розбавленні розчину коефіцієнт електропровідності f_v збільшується і при $V \rightarrow \infty$ для всіх типів електролітів $f_v \sim 1$, а $\lambda_v \rightarrow \lambda_\infty$, тобто електролітична провідність розчину (сильного електроліту) досягає свого граничного значення.

4. Кондуктометричні методи аналізу. Вимірювання електропровідності розчинів електролітів є основою кондуктометричних методів аналізу. Розрізняють:

а) пряму кондуктометрію, тобто за вимірами електропровідності визначають:

- α і $K_{\text{дис.}}$ електроліту;
- розчинність і добуток розчинності малорозчинних сполук;
- вологість зерна, кормів, ґрунту;
- ступінь мінералізації вод, ґрунтів.

б) кондуктометричне титрування, тобто, визначення концентрації електроліту в розчині шляхом вимірювання електропровідності при титруванні.

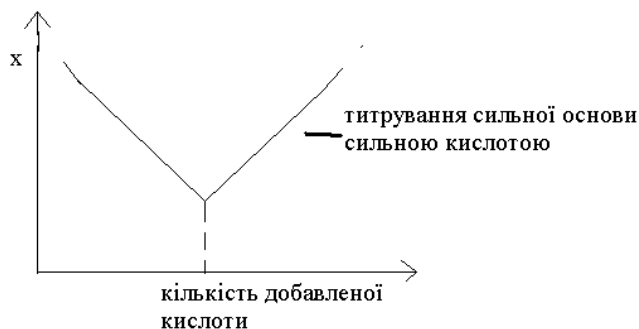


Рис. 27. Крива кондуктометричного титрування

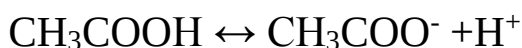
Цей метод застосовують у разі каламутних або сильно забарвлених розчинів, які не можна титрувати використовуючи індикатори.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Розрахувати ступінь і $K_{\text{дис.}}$ 0,01 н розчину CH_3COOH , еквівалентна електропровідність якого при 18°C дорівнює $1,47 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$.

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}; \lambda_v = 1,47; \lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$$

Електролітичні рухливості катіона і аніона кислоти знаходимо з довідника:



$$\lambda_{\text{H}^+} = 31,5; \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 3,5; \lambda_\infty = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 31,5 + 3,5 = 35,0$$

$$\alpha = \frac{1,47}{35,0} = 0,0421; K_{\text{дис.}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0,0421^2 \cdot 0,01}{1 - 0,0421} = 1,85 \cdot 10^{-5}$$

Відповідь: $\alpha = 0,0421$; $K_{\text{дис.}} = 1,85 \cdot 10^{-5}$

Приклад 2. Рухливість $\lambda_{\text{NH}_4^+} = 64 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, $\lambda_{\text{OH}^-} = 174 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Визначити питому електропровідність 0,1 н розчину NH_4OH , якщо ступінь дисоціації дорівнює 0,01.

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}; \lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_- = 64 + 174 = 238; \lambda_v = \alpha \cdot \lambda_\infty = 0,01 \cdot 238 = 2,38$$

$$\lambda_v = \frac{1000 \cdot \chi}{C} \Rightarrow \chi = \frac{\lambda_v \cdot C}{1000} = \frac{2,38 \cdot 0,1}{1000} = \frac{0,00238}{1000} = 2,38 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Відповідь: питома електропровідність розчину амоніаку дорівнює $2,38 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Приклад 3. Як зв'язані рухливості іонів з еквівалентною електропровідністю і ступенем дисоціації електроліту α ?

Скористаємось рівняннями: $\lambda_+ = F \cdot \nu_+$; $\lambda_- = F \cdot \nu_-$; $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$;

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$$

$$\text{Звідки отримаємо: } \alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \Rightarrow \lambda_\infty = \frac{\lambda_v}{\alpha}; (\lambda_+ + \lambda_-) = \frac{\lambda_v}{\alpha}$$

Відповідь: рухливості іонів прямо пропорційні λ_v і обернено пропорційні α .

Приклад 4. Визначити еквівалентну електропровідність і ступінь дисоціації 0,001 н розчину KNO_3 , якщо питома електропровідність його $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а рухливість іонів $\lambda_{\text{H}^+} = 64,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, $\lambda_{\text{NO}_3^-} = 62 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

$$\lambda_v = \frac{1000 \cdot \chi}{C} = \frac{1000 \cdot 1,25 \cdot 10^{-4}}{0,001} = \frac{10^3 \cdot 1,25 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = \frac{0,125}{10^{-3}} = 0,125 \cdot 10^3 = 125 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Г-екв}^{-1}$$

$$\lambda_\infty = \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-} = 64,4 + 62 = 126,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{125}{126,4} = 0,98$$

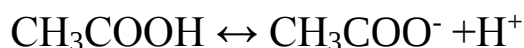
Відповідь: ступінь дисоціації розчину калій нітрату дорівнює 0,98.

Приклад 5. Питома електропровідність 0,1 н розчину CH_3COOH дорівнює $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні дорівнює $389 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Визначити α і $K_{\text{дис.}}$ CH_3COOH , а також концентрацію C_{H^+} і pH.

$$\chi = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}; \lambda_\infty = 389 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

$$\lambda_v = \frac{1000 \cdot \chi}{C} = \frac{1000 \cdot 4,7 \cdot 10^{-4}}{0,1} = \frac{0,47}{0,1} = 4,7; \quad \alpha = \frac{4,7}{389} = 0,012$$

$$K_{\text{дис.}} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,1 \cdot 0,012^2}{1-0,012} = \frac{0,1 \cdot 1,44 \cdot 10^{-4}}{0,988} = 1,46 \cdot 10^{-5}$$



$$C_{\text{H}^+} = C \cdot \alpha = 0,1 \cdot 0,012 = 0,0012;$$

$$\text{pH} = -\lg 1,2 \cdot 10^{-3} = 2,9$$

$$\text{Відповідь:} \quad \alpha = 0,012;$$

$$K_{\text{дис.}} = 1,46 \cdot 10^{-5}; \text{pH} = 2,9.$$



Рис. 28. Реохордний міст Р-38

ХІД РОБОТИ

Визначення електропровідності розчинів електролітів практично

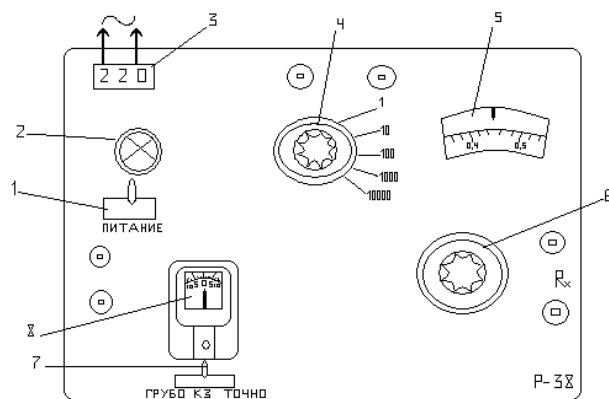


Рис. 29. Передня панель реохордного моста Р-38.

1- перемикач (живлення); 2- сигнальна лампочка; 3 - мережа змінного струму; 4 - рукоятка плеча порівняння; 5 - шкала реохорду; 6-рукоятка реохорду; 7- перемикач гальванометра; 8 - гальванометр; R_x - клєми для включення невідомого опору.

зводиться до вимірювання опору. Для цього застосовується так званий місток Уїнстона. Електрична схема містка Уїнстона реалізована в реохордному мості Р-38, передня панель якого представлена на Рис.29.

Порядок вимірювань опору електроліту компенсаційним методом:

1. Включити реохордний міст Р-38 в мережу змінного струму; перемикач «живлення» поставити в положення «~», спалахує сигнальна лампочка.

2. Перемикач плеча порівняння встановити в положення «Установка нуля», перемикач гальванометра – в положення «Точно». Обертанням коректора встановити стрілку гальванометра в нульове положення.

3. Після настройки, до клем R_x підключити судину Арреніуса, заповнену 0,02 н розчином KCl.

4. Встановити перемикач гальванометра в положення «Грубо» і урівноважити міст обертанням рукоятки плеча порівняння і реохорда. Потім перевести перемикач гальванометра в положення «Точно» і обертанням рукоятки реохорда вивести стрілку гальванометра в нульове положення.

5. Відключити гальванометр, поставивши тумблер у вертикальне положення і записати показання шкали 5 помноживши

його на відповідний множник (показники, які отримали шляхом обертання рукоятки плеча порівняння). Одержане значення R буде відповідати опору стандартного розчину (R_{KCl}), повторити вимірювання 3 рази і знайти середнє значення опору калій хлориду.

6. Промити судину Арреніуса дистильованою водою і виконати вимірювання з дослідними розчинами оцтової кислоти різної концентрації. Експериментальні дані записати в таблицю.

I. Визначення сталої судини

До реохордного моста Р-38 додається судина, в яку впаяні платинові електроди (судина Арреніуса). Відстань між електродами жорстко фіксована і не змінюється під час експлуатації. Для кожної судини площа електродів і відстань між ними величини сталі, тому

відношення $\frac{\ell}{S}$ називають сталою судини K . Оскільки,

$$R = \rho \cdot \frac{\ell}{S}, \text{ а } \rho = \frac{1}{\chi}, \text{ то } R = \frac{K}{\chi}$$

Звідки стала судини: $K = R \cdot \chi$.

Для визначення сталої судини вимірюють опір 0,02 н розчину калій хлориду, для якого відоме значення питомої електропровідності при 25°C $\chi = 0,002765 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вимірювання проводять тричі, дані заносять в таблицю, розраховують середнє значення, яке використовують в подальших розрахунках.

Таблиця 13.

№ п/п	Значення опору плеча порівняння, R (Ом)	Показання реохорду, m	Опір електроліту $R_{KCl} = R \cdot m$, (Ом)	Стала судини, $K = R_{KCl} \cdot \chi_{KCl}$
1.				
2.				
3.				
4.				

II. Визначення електропровідності розчинів оцтової кислоти.

Судину і електроди перед визначенням електропровідності промивають спочатку водою, потім досліджуваним розчином оцтової

кислоти. Для досліду використовують чотири розчини кислоти різної концентрації. Вимірювання опорів проводять аналогічно попередньому вимірюванню. Результати вимірювань і розрахунків зводять в таблицю.

Таблиця 14.

№ п/п	Концентрація розчинів, С (г-екв/л)	Показання реохорду, m	Значення опору плеча порівняння, R (Ом)	Опір розчину $R_x = R \cdot m$ (Ом)
1.	0,025			
2.	0,05			
3.	0,1			
4.	0,2			

III. Обчислення ступеня і константи дисоціації.

1. Для кожного розчину CH_3COOH розрахувати величини питомої електропровідності за формулою:

$$\chi = \frac{K}{R_x}$$

2. Отримані значення χ використовують для обчислення еквівалентної електропровідності:

$$\lambda_v = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

де C – нормальна концентрація розчинів оцтової кислоти.

3. Використовуючи формулу: $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$, знаходять ступінь дисоціації досліджуваних розчинів оцтової кислоти.

4. Еквівалентну електропровідність оцтової кислоти при нескінченному розбавленні, λ_∞ при 25°C знаходять за законом Кольрауша:

$$\lambda_\infty = L_{\text{H}^+} + L_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 351 + 41 = 392 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-екв}^{-1}$$

3. Після розрахунку α знаходять $K_{\text{дис.}}$ за формулою: $K_{\text{дис.}} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$.

Отримані дані заносять у таблицю.

Таблиця 15.

Концентрація розчинів, С (г-екв/л)	Питома електро-провідність, χ (Ом ⁻¹ · см ⁻¹)	Еквівалентна електро-провідність λ_v (Ом ⁻¹ ·см ² ·г-екв ⁻¹)	Ступінь дисоціації, α	Константа дисоціації $K_{дис.}$
0,025				
0,05				
0,1				
0,2				

5. Зробити висновок про залежність ступеня і константи дисоціації від концентрації електроліту. Залежність електропровідності електролітів від їх концентрації використовують для рішення ряду прикладних задач, наприклад, визначення концентрації каламутних та забарвлених розчинів електролітів, константи дисоціації слабого електроліту та ін.

Питання для самоконтролю:

1. Визначення провідників електричного струму першого і другого роду.
2. Питома і молярна (еквівалентна) електропровідність, залежність від розбавлення.
3. Які фактори впливають на величину електропровідності розчинів електролітів? Закон незалежності руху іонів (закон Кольрауша).
4. Визначення ступеня і константи електролітичної дисоціації слабких електролітів і коефіцієнта електропровідності сильних електролітів за методом електропровідності.
5. Які відмінності в залежності еквівалентної електропровідності від розбавлення в розчинах сильних і слабких електролітів? Від яких факторів залежить еквівалентна електропровідність при нескінченному розбавленні?
6. Числа перенесення, визначення, математичні вирази.

7. Застосування методів електропровідності для визначення вологості сільськогосподарських продуктів і ґрунтів, а також динаміки сольового режиму ґрунтів.

8. Розрахувати ступінь і константу дисоціації 0,01 н розчину NH_4OH , еквівалентна електропровідність якого при 25°C дорівнює $0,96 \text{ см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$, а рухливості іонів: $L_{\text{OH}^-} = 17,4 \text{ см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$, $L_{\text{NH}_4^+} = 6,4 \text{ см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

9. Дайте визначення електролітичної рухливості іонів у розчині, формули для їх визначення. Які іони характеризуються найбільшою електролітичною рухливістю у водних розчинах і чому?

10. Опір 0,02 М KCl при 298К дорівнює 82 Ом, а опір 0,0025 М розчину K_2SO_4 у цій самій судині - 326 Ом (питома електропровідність розчину KCl дорівнює $0,2768 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Визначити сталу судини та еквівалентну електропровідність розчину K_2SO_4 .

11. Рухливість $\lambda_{\text{NH}_4^+} = 64 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, $\lambda_{\text{OH}^-} = 174 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2$. Визначити питому електропровідність 0,1 н розчину амоніаку, якщо відома ступінь дисоціації 0,01.

12. Швидкість руху іонів Na^+ і Cl^- відповідно дорівнюють $42,6 \cdot 10^{-5} \text{ См}/(\text{В} \cdot \text{с})$ і $68,0 \cdot 10^{-5} \text{ См}/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 298К. Розрахуйте питому електропровідність цього розчину, якщо молярна концентрація хлориду натрію у воді дорівнює 0,1 моль/л.

Список рекомендованої літератури:

1. Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2008. – С.179-190.
2. Гомонай В., Гомонай О. Фізична хімія. – Ужгород, 2004. – С. 579-664.
3. Хмельницький Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 216-232.
4. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М. Высшая школа, 1988. – С. 215-225.
5. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2009. – С.117-130

Лабораторна робота № 8.
ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ
ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ГРУНТОМ

Мета роботи: визначити величину адсорбції оцтової кислоти ґрунтом і розрахувати, виходячи з рівняння Фрейндліха-Бедеккера, значення емпіричних коефіцієнтів K і $\frac{1}{n}$.

Прилади і матеріали:

1. Розчини оцтової кислоти (CH_3COOH), 0,025 н; 0,05 н; 0,1 н; 0,2 н.
2. Розчин натрію гідроксиду (NaOH), 0,1 н.
3. Фенолфталеїн, 1%-й спиртовий розчин.
4. Ґрунт.
5. Колби конічні на 100 мл, 8 шт.
6. Циліндр мірний, 50 мл.
7. Лійки скляні, 4 шт.
8. Бюретка для титрування.
9. Піпетка мірна, 10 мл.
10. Фільтрувальний папір.
11. Терези технічні, ВТ-200.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1. Сорбція. Види сорбційних процесів. Явище адсорбції надзвичайно поширене і є основою багатьох процесів у природі. Обмін речовин у живих організмах пов'язаний з адсорбцією, яка є первинною стадією більшості фізико-хімічних процесів у тваринних і рослинних організмах. У ґрунтах (багатофазних гетерогенних системах), адсорбція обумовлює більшість процесів, наприклад, поглинальну здатність ґрунтів у відношенні розчинених речовин з природних вод. Сорбція – процес поглинання однієї речовини (сорбтиву) іншою речовиною (сорбентом) незалежно від механізму поглинання. В залежності від механізму сорбції розрізняють такі види:

- *Адсорбція* – самочинний процес зміни концентрації речовини на межі розділення двох фаз за рахунок поглинання речовини з навколишнього середовища. Процес поглинання відбувається тільки на поверхні. Речовина, яка поглинає іншу, називається адсорбентом, а та, яка поглинається - адсорбтив.

- *Абсорбція* – самочинний процес поглинання однієї речовини іншою не тільки в поверхневому шарі, а і в усьому об'ємі адсорбенту. Адсорбтив дифундує всередину адсорбенту і розподіляється по всьому об'єму, де і відбувається поглинання.

- *Хемосорбція* - адсорбція, яка супроводжується хімічною взаємодією адсорбенту і адсорбтиву.

- *Капілярна конденсація* – скраплення пари сорбтиву в мікропорах сорбенту.

Непрямим критерієм визначення типу адсорбції є величина теплоти адсорбції. Теплота адсорбції Q - теплота, що виділяється в процесі адсорбції в перерахунку на 1 моль адсорбату. Якщо $Q < 30-40$ кДж/моль, говорять про фізичну адсорбцію, при $Q > 40$ кДж/моль - про хемосорбцію. Концентрування речовини в поверхневому шарі відбувається самочинно, процес сорбції характеризується негативним значенням $\Delta G_{адс}$, при цьому зміни ентропії та $\Delta H_{адс}^0$ при фізичній адсорбції завжди негативні, а при хемосорбції можуть бути позитивними.

Адсорбція може відбуватися на межі розділення фаз:

- газ - рідина,
- рідина - рідина.
- газ - тверде тіло,
- рідина - тверде тіло,
- тверде тіло – тверде тіло.

Адсорбція позначається буквою Γ і має розмірність моль/м² або моль/г. У молях вимірюють кількість адсорбату, а в м² (г) площу (масу) адсорбенту.

2. Адсорбція на поверхні рідкої фази. Рівняння Гіббса.
Величина адсорбції залежить від природи компонентів (адсорбенту і

адсорбату), концентрації адсорбату і величини поверхневого натягу. *Поверхневим натягом* (σ , Дж/м²) або питомою поверхневою енергією називають роботу, яка витрачається на створення 1м² поверхні розділення фаз або еквівалентна їй вільна енергія, що приходить на 1м² поверхні. Поверхневий натяг σ залежить від природи речовини і природи фази, що знаходиться на межі з нею, будови молекул і їх полярності, температури і т. ін., і є мірою інтенсивності сил взаємодії між молекулами даної речовини. Поверхневий натяг з підвищенням температури зменшується. Якщо процес адсорбції відбувається на межі розділення фаз рідина-газ, то при підвищенні температури в критичній точці поверхня розділу зникає і поверхневий натяг дорівнює нулю. Якщо процес адсорбції відбувається на межі розділення фаз рідина-рідина, то чим менше σ на межі розділення двох рідин, тим вища їх взаємна розчинність одна в одній. Якщо для чистих індивідуальних речовин величина σ має певне значення, то для розчинів σ залежить не тільки від природи рідини-розчинника, іншого середовища, що знаходиться на межі, температури, а й від природи і кількісного вмісту розчиненої речовини. Для ряду систем величини поверхневого натягу розраховані при різних температурах і наведені в довідниках.

У 1876 році Д.Гіббс встановив, що розподіл молекул розчиненої речовини у розчині відбувається так, що при цьому досягається максимальне зменшення поверхневого натягу (σ). Д.Гіббс, застосувавши термодинамічний підхід до поверхневих явищ, запропонував рівняння, що зв'язує величину адсорбції з концентрацією розчину і поверхневим натягом. Дане рівняння отримало назву ***адсорбційне рівняння Гіббса***. Воно дозволяє визначати величину адсорбції на межі розділення фаз рідина – газ і справедливе лише для істинних розчинів (без урахування механізму):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \text{ кмоль/м}^2$$

де: Γ - кількість кмоль адсорбованої речовини, що приходить на 1 м² поверхні;

R - універсальна газова стала, 8,31 Дж/моль·К;

T - абсолютна температура;

C - рівноважна концентрація речовини в розчині, кмоль/м³.

В рівнянні Гіббса, співвідношення - $d\sigma/dC$ називається *поверхневою активністю речовини* – це кількісна міра здатності поверхнево-активних речовин зменшувати σ на межі поділу фаз. Для наближених розрахунків:

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(C_2 - C_1)}, \text{ тоді рівняння Гіббса має вигляд: } \Gamma = -\frac{C_2}{RT} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1},$$

σ_2 – поверхневий натяг розчину;

σ_1 – поверхневий натяг розчинника;

C_2 - рівноважна концентрація речовини в розчині;

C_1 – початкова концентрація речовини в розчині.

Рівняння Д.Гіббса є математичним обґрунтуванням загального правила: речовина, яка зменшує σ концентрується в поверхневому шарі. Таким чином, *адсорбція (поверхневий надлишок)* – це самочинний процес зміни концентрації компонентів у поверхневому шарі в порівнянні з їх концентрацією в об'ємі фази, який залежить від величини поверхневого натягу цих речовин. За здатність змінювати поверхневий натяг розчинника всі речовини поділяють на:

- поверхнево-активні (ПАР);
- поверхнево-неактивні (ПНР),

Поверхнево-активні (ПАР) – це сполуки, які адсорбуються на поверхні розділення фаз і зменшують поверхневий натяг розчинника. ПАР, адсорбуючись у поверхневому шарі, створюють значну різницю концентрацій dC , внаслідок чого зменшується $d\sigma$, тобто $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, що зумовлює величину $\Gamma > 0$ – має місце позитивна адсорбція. ПАР є сполуками, молекули яких одночасно містять полярну функціональну групу (-OH, -NH₂, -COOH, -SO₃H, -CN) і неполярний вуглеводневий ланцюг (органічні спирти, аміни, кислоти, миючі засоби і т. ін.). Оскільки ПАР – це в основному органічні сполуки, було встановлено закономірність зміни їх властивостей від кількості -CH₂- груп у радикалі, а також від природи і вмісту полярних груп – **правило**

Дюкло-Траубе: поверхнева активність у гомологічному ряді жирних кислот, спиртів, амінів та ін. на межі «розчин-повітря» зростає в 3,2 рази зі збільшенням вуглеводневого ланцюга на кожну $-CH_2-$ групу. Дане правило відноситься до полярних розчинників або для водних розчинів ПАР невеликих концентрацій: чим довший вуглеводневий радикал, тим більше молекул ПАР переходить до поверхні і тим сильніше знижується поверхневий натяг. Якщо розчинник неполярний, то правило Дюкло-Траубе стає протилежним: зі збільшенням довжини ланцюга розчинність ПАР у неполярних розчинниках зростає і речовина прагне перейти з поверхневого шару в об'єм розчину. В результаті відбувається зниження поверхневої активності зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга.

Поверхнево-неактивні (ПНР) - це речовини, які при введенні їх в розчин збільшують поверхневий натяг розчинника, оскільки їх концентрація в поверхневому шарі менше ніж всередині об'єму розчину, $d\sigma$ збільшується, $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, $\Gamma < 0$, тобто адсорбція негативна. Поверхнево-неактивними речовинами є мінеральні солі, кислоти, основи. Таким чином, $\frac{d\sigma}{dC}$ є кількісною мірою здатності ПАР змінювати σ на межі розділення фаз, а рівняння Гіббса є математичним обґрунтуванням загального правила: речовина, яка зменшує σ концентрується у поверхневому шарі.

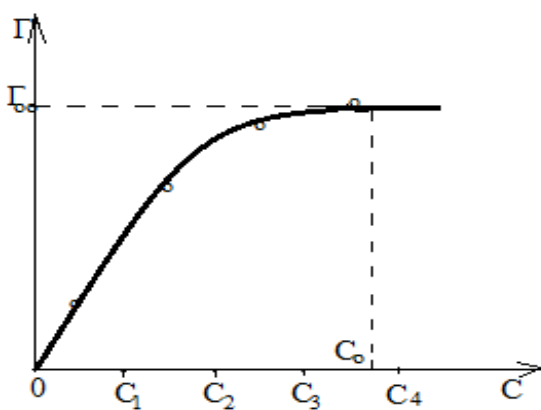


Рис. 30. Ізотерма адсорбції

Графічна залежність адсорбції в поверхневому шарі рідини від концентрації в розчині, називається *ізотермою адсорбції* (Рис. 30). Аналіз ізотерми дозволяє зробити висновок, що зі збільшенням концентрації розчину величина адсорбції досягає свого максимального значення Γ_{∞} , тобто такого стану, при якому весь поверхневий шар зайнятий

молекулами ПАР, які витіснили молекули розчинника, і при подальшому збільшенні концентрації величина адсорбції вже не зміниться. Для визначення Γ , можна побудувати ізотеру поверхневого натягу і визначивши $\operatorname{tg} \varphi$, розрахувати Γ за формулою:

$$\Gamma = -\frac{C_A}{RT} \cdot \operatorname{tg} \varphi \quad (\text{Рис. 31}).$$

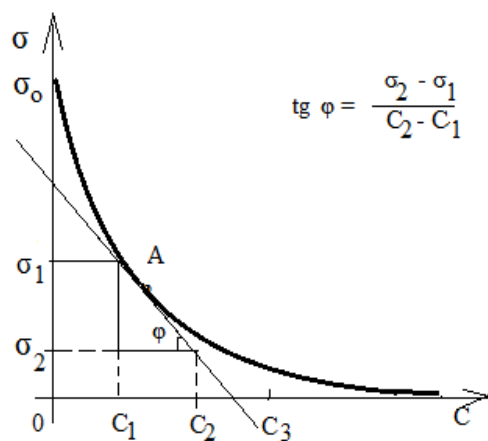


Рис. 31. Ізотера поверхневого натягу

3. Адсорбція на межі тверде тіло - рідина і тверде тіло – газ. Ізотерна адсорбції. Рівняння Ленгмюра. Рівняння Фрейндліха-Бедеккера:

Теорію мономолекулярної адсорбції запропонував І. Ленгмюр:

1. Адсорбція має локалізований характер, тобто, молекули адсорбату (речовини) не можуть рухатися по поверхні, оскільки зв'язані з молекулами адсорбенту силами фізичної природи.

2. Адсорбція молекул речовини відбувається лише на активних (адсорбційних) центрах. Це дефекти кристалічної ґратки. Кожен такий центр адсорбує лише одну молекулу речовини, тому на поверхні адсорбенту утворюється мономолекулярний шар адсорбату.

3. Встановлення адсорбційної рівноваги – це результат притягання молекул адсорбату до адсорбенту та теплового руху молекул. Коли швидкість адсорбції та десорбції зрівняється настає стан динамічної рівноваги.

І. Ленгмюр одержав рівняння саме з механізму адсорбції, яке застосовують до мономолекулярної адсорбції із розчинів:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C} \quad \text{- ізотерна адсорбції Ленгмюра.}$$

де: Γ і Γ_{∞} - кількість моль адсорбованої речовини на одиниці поверхні адсорбенту (Γ - в момент адсорбційної рівноваги, Γ_{∞} - максимально можливе);

C - молярна концентрація адсорбованої речовини в момент

адсорбційної рівноваги;

K - константа адсорбції.

Для з'ясування фізичного змісту константи адсорбції K припустимо, що величина адсорбції $\Gamma = 1/2 \Gamma_{\infty}$. Враховуючи це, можна записати:

$$1/2 \Gamma_{\infty} = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot C}{K + C}; \quad K + C = 2C; \quad K = C, \text{ тобто константа } K - \text{це така}$$

концентрація адсорбтиву, при якій адсорбція Γ дорівнює половині Γ_{∞} .

Якщо концентрація адсорбтиву незначна, $C \ll K$, рівняння Ленгмюра спрощується до $\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{K} \cdot C$, тобто Γ прямопропорційна C .

$$\text{Якщо концентрація адсорбтиву } C \gg K, \text{ то } \Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot C}{C} = \Gamma_{\infty}.$$

В середніх межах концентрації адсорбтиву залежність адсорбції від концентрації виражається емпіричним **рівнянням Фрейндліха-Бедеккера**. Для виведення рівняння ізотерми Фрейндліх зробив припущення, що кількість адсорбованої твердої речовини, що припадає на 1 г адсорбенту, пропорційна рівноважній концентрації. Чим більша концентрація розчиненої речовини, тим більша кількість речовини адсорбується на поверхні адсорбенту, але залежність має експонентний характер:

$$\Gamma = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

де: Γ - кількість моль речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту;

C - рівноважна концентрація адсорбтиву;

K і $1/n$ - емпіричні константи.

Емпіричне рівняння Фрейндліха-Бедеккера широко використовується для розрахунку величини адсорбції на межі розділення фаз «тверде тіло-газ» або «тверде тіло-рідина». Константи K і $1/n$ залежать від природи адсорбенту і адсорбату. Для окремих процесів адсорбції їх знаходять, виходячи з дослідних даних, графічним шляхом. Для цього рівняння Фрейндліха логарифмують, що дозволяє побудувати лінійну залежність $\lg \Gamma$ від $\lg C$ (Рис. 32, а):

$$\lg \Gamma = \lg K + \frac{1}{n} \lg C.$$

По вісі ординат відкладають значення $\lg \Gamma$ (х/м), по вісі абсцис – значення $\lg C$. Відрізок, що відтинається прямою на вісі ординат дає значення $\lg K$, а тангенс кута нахилу прямої до вісі абсцис – значення $1/n$. Якщо величини K та $1/n$ знайдено, можна за рівнянням Фрейндліха розрахувати кількість адсорбованої речовини для будь-яких концентрацій розчину.

Також, графічним шляхом можна знайти константи Γ_{∞} та K , що входять до рівняння Ленгмюра: $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{K + C}$. Для цього необхідно зробити такі розрахунки: $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{K}{\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{C}$ і побудувати графік у координатах $1/\Gamma$ від $1/C$ (Рис. 32, б). Відрізок, що відтинається на вісі ординат, дорівнює $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, а тангенс кута нахилу φ прямої до вісі абсцис дорівнює $\frac{K}{\Gamma_{\infty}}$. Якщо відома Γ_{∞} , можна обчислити іншу константу K .

Рівняння Гіббса і Ленгмюра відображують найбільш загальні закономірності і стосуються всіх меж розділення фаз.

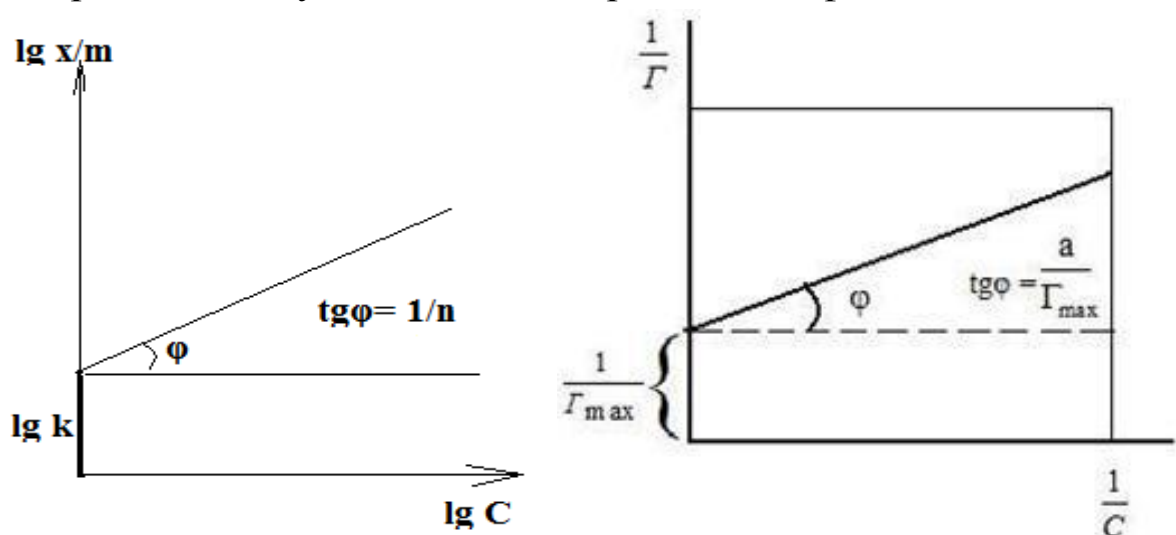


Рис.32. Лінійна форма ізотерми адсорбції Фрейндліха (а) та Ленгмюра (б).

4. Адсорбція на межі тверде тіло-газ. Ленгмюр описав процес моношарової адсорбції газів на поверхні твердого тіла при сталій температурі виходячи з припущення, що всі адсорбційні центри енергетично однорідні і рівномірно розподілені по поверхні. Рівняння *ізотерми адсорбції Ленгмюра* має вигляд:

$$\frac{P}{\Gamma} = \frac{1}{K \cdot \Gamma_{\infty}} + \frac{P}{\Gamma_{\infty}},$$

де: P – тиск газу в стані рівноваги;

K і Γ_{∞} - емпіричні константи, які визначають графічно.

Для визначення констант будують графічну залежність P/Γ від P . За отриманою прямою лінією знаходять константи: відрізок, що відтинається на вісі ординат, дорівнює $\frac{1}{K}$, а тангенс кута нахилу φ прямої до вісі абсцис дорівнює $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$. Виходячи з величини максимально можливої адсорбції Γ_{∞} , можна також розрахувати площу, що приходить на одну адсорбовану молекулу в поверхневому шарі (якщо адсорбований шар мономолекулярний), а також товщину адсорбційного шару (L):

$$S_0 = \frac{1\text{см}^2}{\Gamma_{\infty} \cdot N_0}, \quad L = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{d}$$

де: N_0 - число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$) молекул;

S_0 - площа поперечного перерізу молекули;

M - молекулярна маси речовини;

d - густина речовини.

5. Природні сорбенти. Природні сорбенти це унікальні матеріали, які дозволяють очищувати різні середовища (повітряний простір, водоймища, стічні води) від токсичних речовин, в тому числі важких металів, радіонуклідів тощо. В Україні є багато родовищ з багатомільйонними запасами різних ефективних сорбентів. Це, насамперед, глинисті матеріали: монтморилоніти і їх різновиди – сапоніт, натроніт, соколіт та інші глини типа бентоніта, каоліна, палигорськіта, палигорськіт-морілоніту; слюдянисті матеріали:

гідрослюди, вермікуліти та ін.; піщані матеріали: глауконіти, трепел, опока, діатоміти; моноклінічні породи: перліти, цеоліти і їх підгрупи (кліноптілоліт, модерніт) і цілий ряд інших сорбентів. Вироби з природних сорбентів використовують для поглинання радіоактивних і токсичних речовин; осушення і очищення природних і промислових газів, в тому числі димових газів; очищення питної води і стічних вод в різних галузях промисловості і сільському господарстві.

Сорбційні якості сорбентів залежать від багатьох факторів: від їх структури, способу з'єднання їх структурних елементів (тетраедрів, октаедрів) і їх наявності в елементарній комірці. Механізм різних сорбентів (адсорбентів) також має свою різноманітність. Процес адсорбції, як правило, у природних сорбентів проходить по катіонообмінному принципу. В реальних сорбційних процесах різні механізми діють одночасно, причому можуть впливати ще й інші фактори.

Дослідження адсорбційних властивостей ґрунтового середовища є актуальною проблемою, вирішення якої дає змогу якісно та кількісно оцінити можливість забруднення навколишнього середовища внесеними мінеральними добривами. Широке застосування мінеральних добрив у сільськогосподарському виробництві спричиняє постійне надходження хімічних речовин у верхній родючий шар ґрунту. З одного боку, таким чином підвищується родючість ґрунту з метою отримання бажаних врожаїв сільськогосподарських культур, з іншого – усі не засвоєні протягом вегетаційного періоду поживні речовини стають потенційними забруднювачами нижніх шарів ґрунтового середовища. У ґрунтах найбільш поширена позитивна адсорбція, при якій відбувається збільшення концентрації речовини на поверхні колоїдів. Значно рідше зустрічається негативна адсорбція, тобто зменшення концентрації речовин на поверхні дисперсної фази та її збільшення в дисперсійному середовищі. Таке явище характерне для аніонів, які можуть втрачатись з ґрунту при низхідному пересуванні води. В одних випадках це явище позитивне, наприклад при відмиванні солеутворюючих аніонів (Cl^- , SO_4^{2-} -іони), а в інших - негативне,

наприклад при втраті нітратів, фосфатів та інших поживних речовин. Тому добрива, що мають NO_3^- -іони, не рекомендується вносити в ґрунт за кілька місяців до посіву або восени.

Таким чином, сорбційні процеси в навколишньому середовищі є актуальною проблемою сьогодення, вирішення якої дасть змогу якісно та кількісно оцінити можливість забруднення природних об'єктів різноманітними потенційними забрудниками.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Визначити кількість (кмоль/м²) адсорбованої речовини в поверхневому шарі Γ при 10⁰С для розчину, що містить 50 мг/л пеларгонової кислоти $C_8H_{17}COOH$. Поверхневий натяг досліджуваного розчину $57 \cdot 10^{-3}$ н/м.

Для води при 10⁰С поверхневий натяг дорівнює $74,22 \cdot 10^{-3}$ н/м, молярна маса пеларгонової кислоти дорівнює 158. Для спрощення розрахунків скористаємось рівнянням Гіббса у вигляді:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1},$$

де: $R=8,314 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·К, $C_1=0$, $C_2=50$ мг/л або $0,05/158$ кмоль/м³.

$$\Gamma = - \frac{\frac{0,05}{158}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 283} \cdot \frac{57 \cdot 10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{0 - \frac{0,05}{158}} = 7,318 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2.$$

Оскільки, $\Gamma > 0$, то адсорбція позитивна, а пеларгонова кислота $C_8H_{17}COOH$ є поверхнево-активною речовиною (ПАР).

Відповідь: величина адсорбції дорівнює $7,318 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м².

Приклад 2. Розрахувати, користуючись рівнянням Фрейндліха, скільки органічної кислоти може поглинути ґрунт, масою 100 г, якщо в ґрунтовому розчині встановилася рівноважна концентрація 2,7 кмоль/л. Константи в рівнянні Фрейндліха дорівнюють: $K = 4,5$, $1/n = 0,4$.

Рівняння Фрейндліха має в даному випадку вигляд: $\Gamma = 4,5 \cdot C^{0,4}$.
Виконаємо логарифмування: $\lg \Gamma = \lg 4,5 + 0,4 \lg C$.

Підставимо значення C і знайдемо $\lg \Gamma$:

$$\lg \Gamma = 0,6532 + 0,4 \cdot \lg 2,7 = 0,6532 + 0,4 \cdot 0,4314 = 0,826$$

$$\lg \Gamma = 0,826; \Gamma = \frac{6,7 \text{ ммоль}}{100 \text{ г}}$$

Відповідь: величина адсорбції дорівнює 6,7 ммоль на 100 г ґрунту.

Приклад 3. При адсорбції аргону коксованим вугіллям при 194,7К експериментально отримані такі дані:

Р, Па	$3,3 \cdot 10^3$	$13,12 \cdot 10^3$	$29,06 \cdot 10^3$
Г, л/кг	2,00	6,15	9,58

Знайти сталі в рівнянні Ленгмюра.

Рівняння Ленгмюра для адсорбції газу на твердій поверхні має вигляд:

$$\frac{P}{\Gamma} = \frac{1}{K \cdot \Gamma_{\infty}} + \frac{P}{\Gamma_{\infty}},$$

Відповідно до представленого рівняння:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}, \text{ тобто, ця величина є кутовим коефіцієнтом прямої,}$$

що відбиває залежність $P/\Gamma - P$; $1/K$ – це є відрізок, що відтинається цією прямою на вісі ординат.

Знаходимо величини:

$$P/\Gamma = 1,65 \cdot 10^3; 2,13 \cdot 10^3; 3,03 \cdot 10^3.$$

Будуємо графік у координатах $P/\Gamma - P$, з якого знаходимо, що:

$$\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = \frac{3,03 \cdot 10^3 - 1,65 \cdot 10^3}{29,06 \cdot 10^3 - 3,2 \cdot 10^3} \Rightarrow \Gamma_{\infty} = 18,726 \text{ л / кг.}$$

Значення K обчислюємо з формули: $1/K = 1,45 \cdot 10^3$.

$$K = \frac{1}{1450} \cdot 18,726 = 3,68 \cdot 10^{-5}$$

Відповідь: $\Gamma_{\infty} = 18,726 \text{ л/кг}$; $K = 3,68 \cdot 10^{-5}$.

ХІД РОБОТИ.

1. У чотири конічні колби на 100 мл наливають по 50 мл розчину оцтової кислоти різної концентрації: 0,025 н, 0,05 н, 0,1 н, 0,2 н і додають по 1 г ґрунту (ґрунт зважують на технічних терезах). Колби з розчином і ґрунтом струшують протягом 20 хвилин для встановлення адсорбційної рівноваги.

2. У цей час визначають точну концентрацію вихідних розчинів оцтової кислоти. Для цього відбирають піпеткою зі склянок з вихідними розчинами оцтової кислоти по 10 мл кожного розчину і титрують 0,1 н розчином натрію гідроксиду в присутності індикатора фенолфталеїну. Титрування повторюють три рази з точністю $\pm 0,1$ мл. Результати титрування записують у таблицю 16.

3. По закінченню встановлення адсорбційної рівноваги розчини фільтрують від ґрунту в чисті колби. Фільтрат повинен бути зовсім прозорим, інакше фільтрування необхідно повторити. Після того, як профільтрували всі розчини, у кожному фільтраті визначають титруванням рівноважну концентрацію оцтової кислоти. Титрування проводять так само, як у випадку вихідних розчинів (відбирають по 10 мл фільтрату і титрують 0,1 н розчином NaOH в присутності фенолфталеїну тричі). Результати титрування записують у таблицю 16.

Таблиця 16.

Концентрація кислоти	Кількість мл 0,1 н NaOH, яка витрачена на титрування 10 мл CH ₃ COOH								$V_{сер.} - V_{сер.}^I$
	Вихідного розчину				Рівноважного розчину				
	V_1	V_2	V_3	$V_{сер.}$	V_1^I	V_2^I	V_3^I	$V_{сер.}^I$	
0,025 н									
0,05 н									
0,1 н									
0,2 н									

4. Кількість оцтової кислоти, що адсорбується 100 г ґрунту, визначають за рівнянням
$$X = \frac{(V_{сер.} - V_{сер.}^I) \cdot B \cdot N \cdot 100}{m \cdot b} \text{ мекв} / 100\text{г}$$

де: $V_{сер.} - V_{сер.}^I$ – кількість кислоти, яка представлена в мл 0,1 н NaOH, що адсорбовалась 1 г ґрунту з усього об'єму розчину;

b – об'єм розчину кислоти, який було взято для титрування;

V – об'єм розчину кислоти, який було взято для адсорбції;

N – нормальність розчину лугу;

m – наважка ґрунту;

100 – число г ґрунту, на яке виконується перерахунок адсорбованої кількості кислоти.

Підставивши чисельні дані досліду, одержимо спрощене рівняння для розрахунку адсорбованої кількості кислоти:

$$X = 50 \cdot (V_{сер.} - V_{сер.}^I).$$

5. Рівноважна концентрація оцтової кислоти виражається числом мг-екв/л і визначається за рівнянням:

$$C = \frac{1000 \cdot N}{b} \cdot V_{сер.}^I. \text{ Якщо } b = 10 \text{ мл і } N = 0,1, \text{ то } C = 10 \cdot V_{сер.}^I.$$

Результати розрахунків заносять у таблицю 17:

Таблиця 17.

Концентрація кислоти	X	C	$\lg X$	$\lg C$
0,025 н				
0,05 н				
0,1 н				
0,2 н				

6. За отриманими даними будують криву ізотерми адсорбції у прямолінійних координатах, для чого відкладають по осі абсцис значення рівноважних концентрацій C , а по осі ординат – відповідні значення адсорбованої кількості оцтової кислоти X .

7. Сталі величини в рівнянні Фрейндліха K і $\frac{1}{n}$ визначають графічно. Для цього рівняння Фрейндліха логарифмують і, таким чином, отримують рівняння прямої лінії: $\lg X = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$.

8. Будують графік залежності $\lg X = f(\lg C)$, відкладаючи по вісі абсцис значення $\lg C$, а по вісі ординат - значення $\lg X$, який є прямою лінією. Відрізок, що відтинається даною прямою на вісі

ординат при значенні $\lg C = 0$, дорівнює $\lg K$, а тангенс кута нахилу прямої до вісі абсцис $\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{n}$, як показано на Рис. 33 (а). При $\lg C = 1$; $\frac{1}{n} = \lg X - \lg K$. Визначити чисельні значення сталих K і $\frac{1}{n}$ можна за допомогою будь-яких концентрацій розчину, потім за рівнянням Фрейндліха розрахувати кількість адсорбованої речовини.

Питання для самоконтролю:

1. Дайте визначення поняттям: сорбція, адсорбція, хемосорбція, десорбція.
2. Адсорбція на поверхні твердих тіл. Рівняння адсорбції Фрейндліха. Область концентрацій, у якій застосовується дане рівняння. Як за допомогою графічного зображення рівняння Фрейндліха знайти значення констант K і $1/n$?
3. Розрахуйте, користуючись рівнянням Фрейндліха, кількість органічної кислоти, яку може поглинути 100 г ґрунту, якщо в ґрунтовому розчині встановилась рівноважна концентрація 2,3 ммоль/л, константи рівняння Фрейндліха дорівнюють: $K=2,7$; $1/n=0,3$.
4. Навести приклади адсорбційних процесів, що відбуваються в ґрунтах, рослинах і організмах. Чим відрізняється адсорбція від абсорбції?
5. За яким рівнянням можна розрахувати повну поверхневу енергію? Які дані для цього потрібні?
6. Адсорбція на твердих поверхнях. Представити рівняння Ленгмюра та проаналізувати його. Область концентрацій, у якій застосовується дане рівняння.
7. Напишіть адсорбційне рівняння Гіббса. Які речовини позитивно адсорбуються на поверхні розділення фаз «рідина-газ»? Поняття ПАР та ПНР.
8. Назвіть основні положення теорії адсорбції Ленгмюра, Поляні, БЕТ.
9. Особливості адсорбції електролітів. Які фактори впливають на вибірковість адсорбції?

10. Визначити поверхневий надлишок (кмоль/м²) при 15⁰С для водного розчину, що містить 29 г/л ацетону, якщо поверхневий натяг розчину $59,4 \cdot 10^{-3}$ н/м. Поверхневий натяг води $73,49 \cdot 10^{-3}$ н/м.

11. Визначити поверхневий надлишок (кмоль/м²) для водних розчинів фенолу при 20⁰С на основі приведених даних. Концентрація фенолу, кмоль/м³: 0,0156; 0,0625 Поверхневий натяг, н/м: $58,2 \cdot 10^{-3}$; $43,3 \cdot 10^{-3}$. Поверхневий натяг води $73,49 \cdot 10^{-3}$ н/м.

12. Визначити поверхневий надлишок (кмоль/м²) для 20 %-го розчину Н₂SO₄ при 18⁰С, якщо поверхневий натяг цього розчину $75,2 \cdot 10^{-3}$ н/м, а води $73,05 \cdot 10^{-3}$. Густина розчину Н₂SO₄ дорівнює 1,143 г/см³.

Список рекомендованої літератури:

1. Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2008. – С.246-255, 270-304.
2. Гомонай В., Гомонай О. Фізична хімія. – Ужгород, 2004. – С. 417-452.
3. Хмельницький Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 267-288.
4. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М. Высшая школа, 1988. – С. 349-355.
5. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2009. – С.192-211.

Лабораторна робота № 9.
***УТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ
РОЗЧИНІВ***

Мета роботи: набути навички отримання колоїдних розчинів різними методами та зробити розрахунки порогу коагуляції колоїду електролітами.

Прилади та матеріали:

1. Розчин FeCl_3 , 2%-й.
2. Розчин FeCl_3 , насичений.
3. Розчин NaCl , 2 М.
4. Розчин Na_2SO_4 , 0,01 М.
5. Розчин $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0,001М.
6. Колба конічна, 100 мл – 4 шт., 250 мл – 1 шт.
7. Вода дистильована.
8. Плитка електрична.
9. Піпетка мірна, 5 мл, 10 мл.
10. Циліндр мірний, 100 мл.
11. Баня водяна.
12. Папір фільтрувальний.
13. Бюретка для титрування, 25 мл.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1. Дисперсні системи, їх класифікація. До *дисперсних систем* відносять такі системи, в яких одна речовина у вигляді часток різної величини розподілена в іншій речовині. Ступінь подрібненості часток називається **ступенем дисперсності**. Середовище, в якому знаходиться подрібнена (диспергована) речовина – **дисперсійне середовище**, а подрібнена речовина у вигляді часток різних розмірів – **дисперсна фаза**.

У загальному випадку *дисперсні системи класифікують*:

- за розміром часток,
- за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища,

- за характером і інтенсивністю взаємодії частин дисперсійного середовища і дисперсної фази.

За розмірами частин дисперсної фази дисперсні системи поділяють на три види:

- *Істинні розчини* – це гомогенні однофазні дисперсні системи з розміром частин дисперсної фази від 10^{-8} см до 10^{-7} см. Розчинена речовина знаходиться у вигляді молекул або іонів, наприклад: розчини цукру, спирту, сечовини у воді, розчини електролітів та ін.

- *Колоїдні розчини* - високодисперсні системи з розміром частин від 10^{-7} до 10^{-5} см, з добре розвиненою поверхнею розділу фаз. Їх частки не осідають під дією сили тяжіння, проходять через паперові фільтри, але затримуються рослинними або тваринними мембранами (пергаментом, перетинкою з бичачого міхура та ін.)

- *Грубі дисперсії* – це системи з розміром частин більше 10^{-5} см. До них відносять суспензії і емульсії, наприклад: емульсія жиру у воді.

За агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища:

- Аерозолі – системи з газоподібним дисперсійним середовищем, в якому може бути диспергована тверда речовина (пил, дим) або речовина в рідкому стані (туман).

- Ліозолі – системи з рідким дисперсійним середовищем, в якому може бути диспергований газ (піна); рідина (емульсії) або речовина в твердому стані (суспензії).

- Системи з твердим дисперсійним середовищем.

За інтенсивністю взаємодії дисперсної фази з середовищем:

- **ліофобні**, що характеризуються слабкою взаємодією частин дисперсної фази з частинами дисперсійного середовища,

- **ліофільні**, що характеризуються сильною взаємодією частин дисперсної фази з частинами дисперсійного середовища.

На відміну від ліофільних колоїдів ліофобні колоїди характеризуються різко вираженою поверхнею розділу фаз, агрегативною і термодинамічною нестійкістю, необерненістю, існують тільки у присутності стабілізатора. Кількісна відмінність в

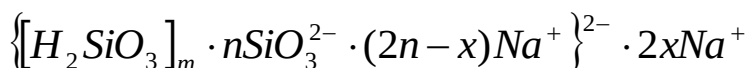
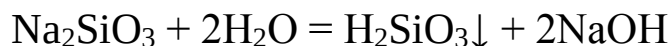
розмірах частин дисперсної фази колоїдних систем в порівнянні з грубими дисперсіями і істинними розчинами обумовлює не тільки кількісну, але і якісну відмінність в оптичних, молекулярно-кінетичних та електричних властивостях даних систем. *Від грубих дисперсій колоїди відрізняються* достатньо високою кінетичною стійкістю, самочинним розшаруванням, наявністю осмотичного тиску, своєрідністю оптичних і електричних властивостей. *Від істинних розчинів колоїди відрізняються* наявністю поверхні розділення фаз, малими швидкостями дифузії, невеликими значеннями осмотичного тиску, здатністю розсіювати світло і нездатністю проникати через мембрани тваринного і рослинного походження. Істинні розчини агрегативно стійкі, колоїдні – ні.

2. Методи отримання колоїдних систем та їх властивості.

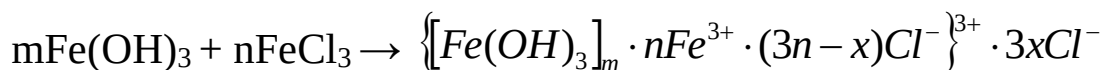
Існують три основні групи одержання колоїдних систем:

- **методи диспергування** – подрібнення великих частин грубодисперсних систем до колоїдного ступеня дисперсності (за допомогою колоїдного млина у присутності стабілізатора; метод електричного розпорошення; за допомогою ультразвуку);

- **методи конденсації** – об'єднання атомів, іонів або молекул в більші частинки – міцели (агрегати з багатьох молекул, атомів, іонів). Розрізняють: *методи фізичної конденсації* (наприклад, метод заміни розчинника) і *методи хімічної конденсації* (отримання нерозчинної сполуки шляхом реакцій обміну, гідролізу, окиснення-відновлення). Наприклад, отримання золя H_2SiO_3 за реакцією гідролізу Na_2SiO_3 :



- **методи пептизації** – не відбувається зміни ступеня дисперсності частин, а лише їх роз'єднання під дією пептизатора. Наприклад, роз'єднання студенистого осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при дії на нього пептизатора FeCl_3 :



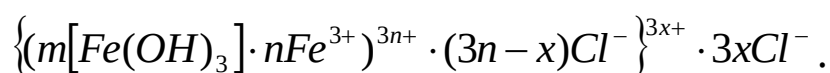
Розрізняють три способи пептизації:

- адсорбційну;

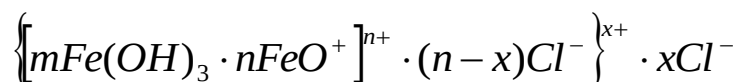
- дисолюційну;
- промивання осаду розчинником.

Адсорбційна пептизація – відбувається тоді, коли до промитого осаду додають електроліт, який містить іони, що можуть вибірково (за правилом Панета-Фаянса) адсорбуватись на частинках осаду, добудовуючи міцелу:

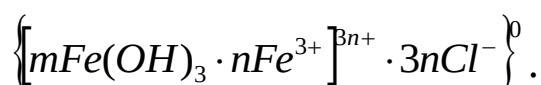
$FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl$ - утворюється осад бурого кольору, який фільтрують, промивають від електроліту. Додають $FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$



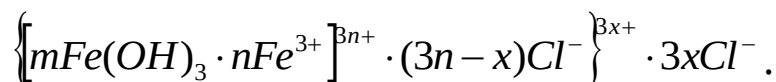
Дисолюційна пептизація – на частинках осаду адсорбуються не іони доданого електроліту, а продукти його взаємодії з поверхневими молекулами осаду:



Пептизація промиванням розчинником – піддають осади, які були одержані за умови значного надлишку одного з реагентів. Наприклад, будова міцели золя $Fe(OH)_3$, одержаного при значному надлишку $FeCl_3$ має вигляд:



Після промивання осаду водою міцела матиме вигляд:



Зменшення концентрації електроліту відбулося шляхом промивання розчинником.

3. Методи очищення колоїдних розчинів. Для одержання стійких колоїдних розчинів та вивчення їх властивостей необхідним є видалення із золів різних домішок і, в першу чергу, надлишку електролітів, які утворюються при одержанні колоїдних розчинів. Для цього використовують:

- **діаліз** – це метод очищення колоїдних розчинів від домішок, що можуть проникати через рослинні, тваринні і штучні мембрани.

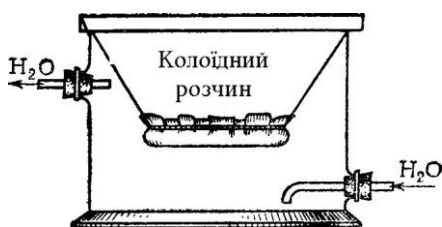


Рис. 33. Схема діалізатора. В неї на певну глибину занурюють іншу судину, дно якої виготовлене з мембрани. За допомогою діалізу поступово відбувається видалення речовин, які легко проникають крізь мембрану, наприклад, електролітів та інших кристалоїдів. Таке очищення колоїдних розчинів відбувається дуже повільно, і тому для прискорення діалізу запропоновано використовувати електричний струм.

Електродіаліз. Прискорений процес діалізу – електродіаліз. Прилад для електродіалізу - це судина, яка розділена двома мембранами М на три частини (Рис. 34). У середню частину А вносять колоїдний розчин, а зовнішні В і С, у які вмонтовані електроди, заповнюють розчином – проточною водою. При пропусканні електричного струму відбувається спрямований рух катіонів і аніонів до відповідних електродів. Катіони і аніони проникають через мембрану, а колоїдні частинки – ні. Таким чином вміст іонів у колоїдному розчині постійно зменшується, тобто, відбувається очищення колоїдного розчину.

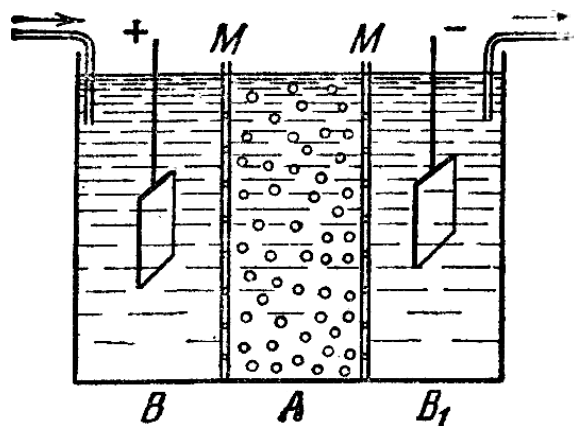


Рис. 34. Схема електродіалізатора.

- **ультрафільтрація** – метод очищення колоїдного розчину шляхом фільтрування його крізь напівпроникну мембрану, яка пропускає дисперсне середовище разом з низькомолекулярними домішками, але затримує частинки дисперсної фази. Для прискорення ультрафільтрації цей процес проводять при різниці тисків по обидва боки мембрани. Ультрафільтрація дає змогу швидше відокремити від колоїдного розчину електроліти та інші низькомолекулярні органічні сполуки, ніж це відбувається при діалізі.

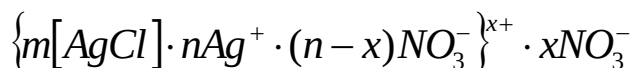
4. Будова колоїдної міцели. Найменша частинка колоїдної системи, яка здатна до самостійного існування і визначає всі її основні властивості, називається *міцелою*. Міцела має складну будову, яка залежить від складу дисперсної фази і умов отримання колоїдного розчину. Як приклад, розглянемо *схему будови міцели золя хлориду срібла*, одержаного внаслідок реакції обміну між нітратом срібла і хлоридом калію в сильно розбавлених розчинах:

$$AgNO_3 + KCl = AgCl \downarrow + KNO_3$$

Для отримання стійкого золя необхідно, щоб один з електролітів $AgNO_3$ або KCl був присутній в надлишку, як стабілізатор.

Основу міцели складає ядро, яке є асоціатом сотень і навіть сотень тисяч молекул. Згідно з **правилом Пєскова-Фаянса**, на поверхні ядра міцели адсорбуються іони, які є спільними з іонами ядра міцели, вони називаються *потенціалвизначальними*. Якщо в надлишку $AgNO_3$ - адсорбуються іони Ag^+ , якщо в надлишку KCl - іони Cl^- . Ядро і потенціалвизначальні іони створюють *адсорбційний шар*. До адсорбованих іонів з розчину притягуються іони протилежного знаку (протиіони), причому частина з них входить до адсорбційного шару, а частина - коливається на деякій відстані, утворюючи дифузний шар. Структурно побудований колоїдний агрегат з ядра і адсорбційного шару, називається *гранулою*. Гранула має певний заряд, який за величиною і знаком такий, як і потенціал визначальних іонів. Заряд гранули нейтралізується зарядом протиіонів дифузійного шару, тому, міцела – це електронейтральна частинка.

Схему будови міцели золя $AgCl$ з позитивно зарядженою гранулою можна представити: стабілізатор $AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$



де: $[AgCl]$ - ядро, m – кількість молекул в ядрі міцели;

Ag^+ - потенціалвизначальні іони, n – кількість потенціалвизначальних іонів;

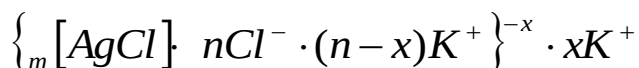
NO_3^- - протиіони, $(n-x) NO_3^-$ – частина протиіонів, що входить до

адсорбційного шару;

$x NO_3^-$ – кількість протиіонів, що утворюють зовнішній, дифузний шар.

$\{m[AgCl] \cdot nAg^+ \cdot (n-x)NO_3^-\}^{x+}$ - гранула, заряд якої визначається зарядом потенціалвизначальних іонів.

Схема будови міцели золя $AgCl$ з негативно зарядженою гранулою: стабілізатор $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$



5. Електричні властивості колоїдних систем. Стійкість колоїдних систем. У колоїдних системах за наявності подвійного електричного шару виникають певні електричні потенціали:

- Потенціалвизначальні іони, які фіксовані на твердій поверхні, створюють *електротермодинамічний потенціал*, який характеризує заряд ядра колоїдної частинки. На величину цього потенціалу впливають: природа ядра і потенціалвизначальних іонів, концентрація потенціалвизначальних іонів на твердій поверхні. Величина електротермодинамічного потенціалу може досягати значення 1 В.

- *Електрокінетичний або ξ (дзета) потенціал* - це потенціал, який виникає в подвійному електричному шарі на межі гранула-дифузійний шар, і який є частиною електротермодинамічного потенціалу.

Чим більше ξ -потенціал, тим стійкіша система, при зменшенні ξ - потенціалу стійкість системи падає. Величина ξ -потенціалу залежить від концентрації електроліту в розчині. Зміна концентрації електроліту впливає на перерозподіл протиіонів між адсорбційними і дифузними шарами, а отже, і на величину ξ -потенціалу. Може наступити ізоелектричний стан колоїдної частинки при якому товщина дифузного шару і величина ξ -потенціалу дорівнюють нулю.

В такому стані міцела стискається до гранули: $\{(mAgI) \cdot nI^-\}^{n-} \cdot nK^+\}^0$.

Величину ξ -потенціалу можна розрахувати, якщо відома швидкість руху колоїдних частин при електрофорезі, за формулою:

$$\xi = \frac{4\pi\eta u}{H \cdot D} \cdot 300$$

де: η - в'язкість дисперсійного середовища (пуазах);

u – швидкість руху частинок, см/с;

H – градієнт зовнішнього поля, В/см;

D – діелектрична проникність середовища.

Таким чином, величина ξ –потенціалу визначає швидкість руху частинок в електричному полі і може досягати значень 100 мВ.

6. Стійкість колоїдних систем. Колоїдні системи, на відміну від істинних розчинів, малостійкі. Стійкість колоїдної системи характеризується незмінністю в часі її основних характеристик: дисперсності і рівномірного розподілу частинок дисперсної фази у дисперсійному середовищі. Існує багато теорій стійкості і коагуляції золів (Фрейндрліха, Мюллера, Ребіндера, Оствальда). Всі вони були обмеженими. Сучасну теорію стійкості і коагуляції колоїдних систем розробили Б.Дерягін, Л.Ландау, Е. Фервей, Я. Овербек - теорія ДЛФО. Згідно цієї теорії стійкість колоїдної системи визначається балансом сил тяжіння і відштовхування, що виникають між частинками, які знаходяться в стані теплового руху, при їх зближенні.

Розрізняють два види стійкості колоїдних систем:

- кінетичну;
- агрегативну.

Кінетична стійкість характеризується здатністю дисперсних частинок утримуватися в зваженому стані (тобто протидіяти силам тяжіння). Високодисперсні системи (істинні розчини) характеризуються значною кінетичною стійкістю і, навпаки, грубодисперсні системи є кінетично нестійкими, оскільки їх частинки практично не можуть здійснювати тепловий рух. Колоїдні розчини займають між ними проміжне положення.

В колоїдних системах, з одного боку, відбувається злипання частинок і їх осідання під дією сили тяжіння. З іншого боку, сили дифузії та відштовхування протидіють зближенню частинок і їх об'єднанню, забезпечуючи рівномірний розподіл частинок по всьому об'єму системи. Процес осідання частинок дисперсної фази в рідині чи

газі під впливом гравітаційного поля або відцентрових сил називається *седиментацією*. Швидкість седиментації залежить від розмірів частин. Чим більші частинки, тим швидше вони осідають, а дифузія зі збільшенням розмірів уповільнюється – в такому випадку сили тяжіння переважають сили дифузії. При високому ступені дисперсності, внаслідок дифузії, відбувається вирівнювання концентрації по всьому об'єму розчину. Але, в достатньо товстих шарах, повного вирівнювання не відбувається. Тут встановлюється, так звана, седиментаційна рівновага. Вона характеризується однаковими швидкостями седиментації і дифузії, при яких через одиницю поверхні перерізу за одиницю часу осідає стільки частин, скільки піднімається вгору з потоком дифузії. Це явище спостерігається не лише в колоїдних розчинах, а і в молекулярно-дисперсних системах. Розподіл частин, в залежності від висоти, описується *барометричним законом П. Лапласа*:

$$h = \frac{RT \ln \frac{C_1}{C_2}}{M \cdot g},$$

де: C_1 – концентрація колоїдного розчину на початковому рівні;

C_2 – концентрація колоїдного розчину на висоті h ;

g – прискорення сили тяжіння;

M – маса моля речовини.

Закон дозволяє визначати, на яку висоту треба піднятися, щоб концентрація розчину зменшилась вдвічі.

Агрегативна стійкість характеризується здатністю частин дисперсної фази протидіяти їх злипанню (коагуляція) і злиттю (коалесценція) і тим утримувати певну дисперсність в цілому. Агрегативна стійкість обумовлюється, головним чином, наявністю електричного заряду і сольватацією частин колоїдів, що перешкоджає їх укрупненню при зближенні.

Коагуляція – це процес зменшення дисперсності системи за рахунок збільшення розмірів частин дисперсної фази. Спричинити коагуляцію може будь-який чинник, що порушує агрегативну стійкість:

- різка зміна температури (нагрівання або заморожування);
- перемішування;
- центрифугування;
- дія світла та різного типу випромінювань;
- дія електричного розряду;
- дія електролітів.

Всі ці чинники або зменшують сили відштовхування, або збільшують сили притягання між колоїдними частинками.

Методи коагуляції колоїдних систем. Найважливішим методом коагуляції колоїдів є **коагуляція електролітами**. Мінімальна концентрація електроліту в ммоль, яка здатна спричинити коагуляцію 1 л золю, називається *порогом коагуляції* (C_n) або критичною концентрацією (C_k). Початок явної коагуляції визначають за певними ознаками: зміною забарвлення, появою каламуті.

$$C_n = \frac{C_{ел.} \cdot V_{ел.} \cdot 1000}{V_z + V_{ел.}} \text{ (мг-екв / л)}$$

де C_n – поріг коагуляції;

V_z – об'єм золя;

$V_{ел.}$ – об'єм електроліту;

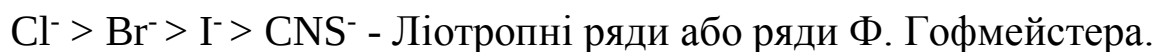
$C_{ел.}$ - концентрація розчину електроліту.

Величина, яка обернена порогу коагуляції, називається *коагулюючою здатністю* ($V = \frac{1}{C_n}$). Коагулююча здатність – це об'єм золю, для коагуляції якого потрібен 1 ммоль електроліту. Коагуляція колоїдних розчинів електролітами описується **правилом Шульце–Гарді**: коагуляцію колоїдних розчинів спричиняє той іон електроліту, який має заряд протилежний заряду гранули. Ці іони називають іонами-коагуляторами. При досягненні порогу коагуляції частинки об'єднуються в агрегати і випадають в осад. Мінімальне значення ξ –потенціалу, при якому золь стійкий, називається критичним ($\xi_{кр.}=30\text{мВ}$). Коагулююча дія іону залежить від його валентності. За **правилом Шульце-Гарді**, коагулююча здатність іона тим більша, чим

більший його заряд. Для одного, двох- і трьох- валентних іонів коагулююча дія приблизно відноситься як 1:10:500. Тому найменший C_n будуть мати електроліти, що містять багатозарядний іон-коагулятор:



Поріг коагуляції є оберненим до заряду іона (z): $C_m = \frac{1}{z^6}$. У неорганічних іонів однакового заряду коагулююча здатність зростає зі зменшенням ступеня гідратації та збільшенням радіуса іона:



Коагулююча здатність органічних іонів більша, ніж неорганічних іонів. За **правилом Траубе**: у гомологічних рядах коагулююча здатність збільшується зі зростанням довжини вуглецевого ланцюга.

Розрізняють два види коагуляції електролітами:

- *концентраційна коагуляція* – характерна для колоїдних систем з сильно зарядженими частинками при додаванні індиферентних електролітів, які не вступають у хімічну взаємодію з компонентами колоїдного розчину і не можуть специфічно адсорбуватись твердою поверхнею. При збільшенні концентрації електроліту відбувається стискування дифузної частини подвійного електричного шару і переходу частини протиіонів дифузного шару в адсорбційний шар. Внаслідок цього зменшується ξ -потенціал, починається порушення агрегативної стійкості і, при критичному значенні ξ -потенціалу (30 мВ), починається коагуляція. Б.Дерягін і Л.Ландау для розрахунку порогу концентраційної коагуляції запропонували рівняння:

$$C_n = K \frac{\varepsilon(kT)^2}{A^2 e^6 z^6} = \frac{const}{z^6},$$

де: z – заряд іона-коагулятора,

k – стала Больцмана.

• *Нейтралізаційна (адсорбційна) коагуляція* – відбувається в колоїдних системах зі слабо зарядженими частинками внаслідок зменшення потенціалу твердої поверхні. Це відбувається за умови додавання електролітів, які мають іони, заряджені протилежно до потенціалвизначальних і здатні специфічно адсорбуватись на поверхні частинок. Поріг нейтралізаційної коагуляції, згідно **правила Ейлерса-Корфа**, обернено пропорційний квадрату заряду іона-коагулятора: $C_n = \frac{const}{z^2}$.

До особливих явищ, що супроводжують процес коагуляції належать:

- Неправильні ряди;
- Звикання золів до дії електролітів;
- Взаємна коагуляція золів.

Неправильні ряди. Це явище спостерігається при введенні в колоїдний розчин багатовалентних іонів: Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+} і т. ін. Воно полягає в тому, що при додаванні до золю поетапно все зростаючих порцій електроліту, спочатку спостерігається: стійкість, потім коагуляція, далі знову стійкість і при надлишку електроліту – знову коагуляція. Аналогічні ефекти викликають великі органічні іони барвників або алкалоїди. Вплив різних концентрацій багатозарядних іонів отримав назву явища неправильних рядів. Чергування зон стійкості і нестійкості при додаванні багатозарядних іонів закономірне і поняття «неправильних рядів» - умовне.

Звикання золів. Іноді коагуляція залежить від способу додавання електроліту–коагулятора. Якщо електроліт додавати невеликими порціями через певні проміжки часу, то коагуляція настає при більшій сумарній концентрації, ніж за одноразового додавання. Це явище називають звиканням золів. Причиною звикання золів є підвищення заряду частинок внаслідок адсорбції іонів, заряджених однаково з частинкою. Через це ефективність дії електроліту знижується.

Взаємна коагуляція золів. Взаємна коагуляція відбувається при зливанні золів з протилежно зарядженими частинками. Один золь з

двох виконує роль іона-коагулятора, який зменшує величину ξ -потенціалу іншого золю. Золі виявляють максимальний вплив, якщо сумарний заряд їх частинок дорівнює нулю. Взаємна коагуляція відбувається і тоді, коли частинки обох золів мають однаковий заряд. Причиною втрати стійкості даного золю в присутності іншого є адсорбція стабілізатора даної системи (золя) поверхнею іншої системи (іншого золя) і зниження внаслідок цього концентрації стабілізатора в золі даної системи.

Коагуляція колоїдів сумішами електролітів. При цьому може спостерігатись одне з трьох явищ: послаблення коагуляції (антагонізм), посилення коагуляції (синергізм) і не спостерігатися змін (адитивність):

- *Адитивність*, виявляється у сумірованні коагулюючої здатності електроліту. Таке явище спостерігається, коли іони-коагулятори мають однакові заряди і близький ступінь гідратації (суміш KNO_3 і KCl , $NaCl$ і KCl);

- *Антагонізм*, полягає в тому, що в коагулюючій суміші вміст кожного електроліту значно перевищує його власну порогову концентрацію. Електроліти перешкоджають один одному і, для здійснення процесу коагуляції, їх необхідно брати в кількостях більших, ніж цього вимагає правило адитивності. Г.Фрейндліх вважав, що причиною антагонізму є здатність одного іону зменшувати адсорбційну здатність (коагулюючу силу) іншого іона. Наприклад, антагонізм спостерігається при коагуляції золю AgI сумішами $Al(NO_3)_3$ та K_2SO_4 ; $Ti(NO_3)_4$ та Na_2SO_4 .

- *Синергізм*, посилення коагулюючої дії електроліту іншими електролітами. Електроліти ніби сприяють один одному і тому, для коагуляції золю, суміші потрібно менше, ніж за правилом адитивності. Наприклад, синергізм спостерігається при коагуляції золю HgS сумішшю $LiCl$ $CaCl_2$.

Захист колоїдного розчину. Численними дослідженнями було встановлено, якщо розчини ВМС додати до ліофобних золів, це надасть їм підвищену стійкість до дії електролітів. Таке явище одержало назву *захисної дії*, а самі речовини, що підвищують

стійкість ліофобних золів, отримали назву захисних. Захисна дія ВМС, а також ліофільних колоїдів, пояснюється їх здатністю адсорбуватись на поверхні частин ліофобного колоїду, що заважає їх злипанню, тобто агрегації (Рис.35, а.).

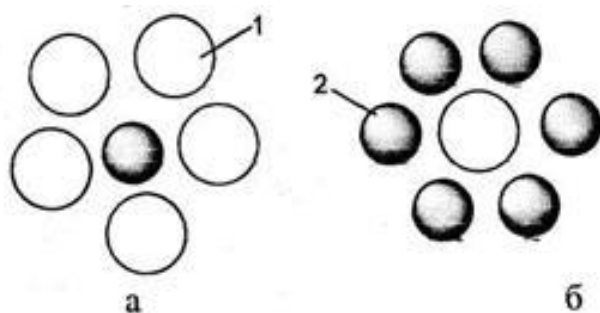


Рис. 35. Явище "захисту" (а) і астабілізації (б) колоїдної частинки; 1-поверхнево-активна речовина; 2 – золь

Якщо захисні речовини будуть знаходитися у колоїдному розчині в недостатній кількості (Рис. 35, б), то на них можуть адсорбуватися колоїдні частинки, утворюючи крупний агрегат, який має низьку стійкість (*астабілізація*).

До захисних речовин відносять ПАР, мила, синтетичні мийні засоби, ефіри целюлози, білки, декстрин, крохмаль тощо.

6. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем. За молекулярно-кінетичними властивостями, які залежать від величини, форми та інтенсивності руху колоїдних частинок, колоїдні розчини відрізняються від істинних розчинів та грубодисперсних систем.

Броунівський рух. Інтенсивність броунівського руху залежить від розмірів частин, внутрішнього тертя, в'язкості середовища, абсолютної температури, коефіцієнта дифузії та ін. Ця залежність виражається *рівнянням А. Ейнштейна*:

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{2D\tau},$$

де: $\Delta \bar{x}$ - зміщення частинок за час τ ,

D - коефіцієнт дифузії.

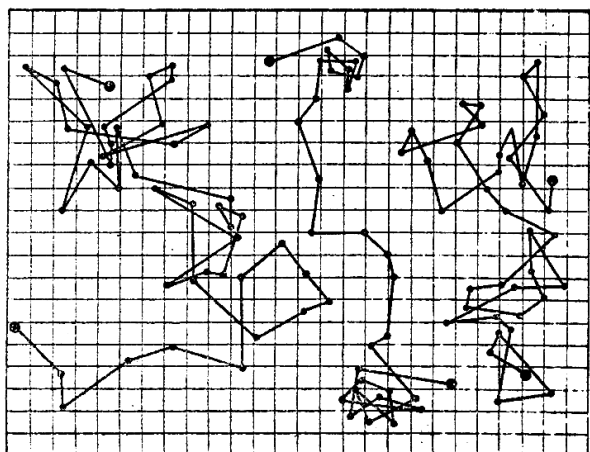


Рис. 36. Броунівський рух частинок.

Коефіцієнт дифузії для сферичних частинок, які мають значно більший розмір, ніж молекули розчинника, виражається рівнянням:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

Це рівняння дозволяє на основі визначення D розраховувати радіус колоїдних частинок, форму, а також величину молекул. Якщо ввести у рівняння для визначення $\Delta \bar{x}$ значення D , для середнього зміщення частинок за одиницю часу одержимо вираз:

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{\tau}{3\pi\eta r}}$$

де: $\Delta \bar{x}$ – середнє квадратичне зміщення частинок за час τ ;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура (К);

N_A – стала Авогадро;

τ – час спостереження (с);

η – коефіцієнт в'язкості середовища;

r – радіус частинок дисперсної фази (мкм).

Осмотичний тиск. Внаслідок великих розмірів частинок і малих концентрацій осмотичний тиск колоїдних розчинів дуже малий. Залежність осмотичного тиску колоїдних розчинів від величини дисперсності їх частин характеризується відповідними рівняннями. Так, якщо два колоїдних розчини мають однакову дисперсну фазу і концентрацію C , але різні розміри частинок, то кількість диспергованої речовини в одиниці об'єму дорівнює:

$$C = \frac{3}{4} \cdot 3\pi r^3 d n$$

де: d – густина розчину;

n – кількість частинок в одиниці об'єму;

r – радіус частинок.

У випадку, коли у двох колоїдних розчинах однакове дисперсійне середовище, то при однаковій температурі їх осмотичний тиск можна виразити рівнянням:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\frac{C}{4/3\pi r_1^3 d}}{\frac{C}{4/3\pi r_2^3 d}} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{D_1^3}{D_2^3}$$

Отже, осмотичний тиск колоїдних розчинів обернено пропорційний кубу радіуса їх частинок і прямо пропорційний кубу ступеня їх дисперсності.

7. Оптичні властивості колоїдних систем. Оптичні властивості будь-якої системи зумовлюються взаємними розмірами частин дисперсної фази і довжиною хвилі падаючого світла. При проходженні світла крізь дисперсну систему спостерігаються явища:

- заломлення,
- відбиття,
- розсіювання,
- поглинання.

В грубодисперсних системах розмір частинок перевищує довжину хвилі видимої частини спектра. Це зумовлює *відбиття* світла від поверхні частинок, тому такі системи каламутні, непрозорі. В колоїдних або ультрамікрогетерогенних системах розміри частинок менші за довжину хвилі падаючого світла і це зумовлює явище дифракції: світлові хвилі огинають частинки і змінюють свій початковий напрям, спостерігається світлорозсіювання. Дифракція є причиною матового світіння – опалесценції. Дифракційне розсіювання світла вперше було описане Дж.Тіндалем (1869) при пропусканні світлового променя через колоїдний розчин золота. Дж.Тіндаль виявив світловий конус, який виникав внаслідок розсіювання світла колоїдними частинками. Це явище одержало назву конуса Тіндаля, за яким легко відрізнити колоїдні розчини від істинних розчинів. Аналогічне явище – світіння пилинок у повітрі – можна спостерігати при проникненні тонкого світлового пучка у темне приміщення або ліхтарного променя на темному фоні неба.

Теорію світлорозсіювання (опалесценції) розвинув Д.Релей (1871). Загальна кількість світлової енергії, що розсіюється одиницею об'єму дисперсної системи, дорівнює:

$$I_P = I_0 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4}, \text{ якщо } K = I_0 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$$

то: $I_p = K \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4}$ - рівняння Д.Релея

де: I_0 – інтенсивність падаючого світла;

n_1 і n_0 – показники заломлення дисперсної фази і дисперсного середовища;

ν – кількість частинок в одиниці об'єму;

V – об'єм однієї частинки;

λ – довжина хвилі падаючого світла;

K – константа, яка залежить від показників заломлення дисперсного середовища і дисперсної фази.

З наведеного рівняння Релея можна зробити висновок, що розсіювання світла тим більше, чим більше показник заломлення дисперсної фази n_1 різниться від показника заломлення дисперсного середовища n_0 . При $n_1 = n_0$ світло не розсіюється. Закон Релея дозволяє розрахувати концентрацію частинок в суспензіях. На цьому принципі сконструйовані нефелометри, за допомогою яких визначають інтенсивність світла, що розсіюється дисперсною системою. В основі роботи нефелометра лежить явище опалесценції. За допомогою нефелометрів визначають концентрацію і середню величину колоїдних частинок. В рівнянні Релея добуток νV є загальним об'ємом дисперсної фази в одиниці об'єму розчину. Масова концентрація дисперсної фази:

$$C = \rho \nu V,$$

де ρ – густина дисперсної фази.

$$\text{Звідси: } \nu V = \frac{C}{\rho}, \text{ тоді } I_p = K \cdot \frac{CV}{\rho \lambda^4} -$$

інтенсивність розсіяного світла.

Дане рівняння є основою для розрахунків при нефелометричних вимірюваннях. Рівняння Релея виражає залежність інтенсивності розсіювання світла від об'єму частинок і довжини хвилі падаючого світла, тобто, інтенсивність розсіяного світла

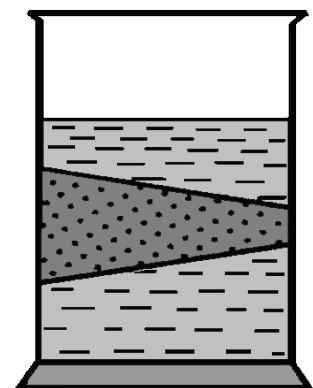


Рис. 37. Розсіювання світла колоїдними частинками (конус Тіндаля)

прямопропорційна довжині світлової хвилі у четвертому ступені. Отже, якщо джерело світла (наприклад, промінь видимого спектра), складається з хвиль різної довжини, то найкоротші (голубі), попадаючи на колоїдні частинки, будуть розсіюватися сильніше від інших. Тому цілий ряд колоїдних систем: гідрозолі каніфолі, сульфуру, хлориду срібла, дим у відбитому світлі (тобто при розгляді під кутом до напрямку падаючих променів), – будуть мати голубе забарвлення. Червоне або червоно-жовте забарвлення золів у падаючому світлі обумовлене тим, що короткохвильова частина спектра (синьо-фіолетова) розсіюється сильніше, ніж довгохвильова частина спектра (жовто-червона).

8. Методи вивчення колоїдних систем. Виділяють два основних методи:

- *Ультрамікроскопія*
- *Електронна мікроскопія.*

В основі методу *ультрамікроскопії* лежить дослідження об'єкта у звичайному мікроскопі з високою роздільною здатністю при боковому освітленні. Сильне джерело світла і система лінз створюють яскравий променевий пучок, який проходить крізь колоїдний розчин, не потрапляючи в око спостерігача. Завдяки світлорозсіюванню стають видимими окремі колоїдні частини у вигляді світлих точок на темному фоні.

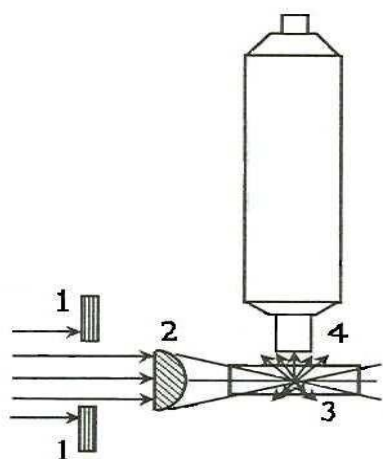


Рис. 38. Схема щілинного ультрамікроскопа: 1 – щілинна діафрагма; 2 – фокусуюча лінза; 3 – кювета; 4 – об'єктив мікроскопа

Ультрамікроскоп дає змогу бачити частинки у вигляді світлої точки з лінійними розмірами від 10 до 300 нм. Ним можна встановити: швидкість руху окремих частинок, концентрацію їх в об'ємі, спостерігати коагуляцію у вигляді злиття двох світлих частинок, робити висновки про їх форму.

Метод ультрамікроскопії дає можливість визначити середні розміри частинок в золі. Досліджуючи дисперсійне середовище, виділяють

певний оптичний об'єм, у якому підраховують число частинок. Якщо відома маса дисперсної фази в 1 л об'єму:

$$m = n \cdot V \cdot d,$$

де: n – кількість підрахованих частинок;

V – об'єм однієї частинки;

d – густина дисперсної фази.

Якщо частинки мають сферичну форму, то можна розрахувати радіус частинок – r . Розрахунок ведуть за формулами: $V = \frac{m}{n \cdot d}$; об'єм

сферичної частинки: $V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi nd}}$$

Електронна мікроскопія – один з сучасних досконалих методів визначення розмірів і форм частинок. Основною відмінністю електронного мікроскопа від оптичного є використання потоку електронів замість світлового променя, джерелом яких служить вольфрамова дротина, яка при сильному нагріванні випромінює потік електронів, а роль оптичних лінз відіграють електромагнітні лінзи. Цей прилад дозволяє бачити мікроби, структурні елементи клітини, деякі великі молекули.

9. Природні колоїди. До природних колоїдів належать молекули гумусових речовин, оскільки мають велику молекулярну масу. Колоїдні частинки утворюються у природному середовищі двома шляхами: дисперсійним (подрібненням мінеральних уламків до розмірів колоїдних часточок) і конденсаційним (сполученням, ущільненням іонів і молекул). У ґрунті колоїди знаходяться у двох станах: у вигляді золя (колоїдний розчин) та у вигляді геля (колоїдний осад). Гелі ґрунту здатні зв'язувати та склеювати більш великі механічні елементи (мул, пил) в окремі агрегати різної величини і форми, які називають агрегатами, або структурними утвореннями. У ґрунтах знаходиться понад 90% колоїдів, ядра яких представлені кристалічними уламками мінералів. Ядра колоїдів, що мають у потенціалвизначальному шарі аніони, називаються

ацидоїдами (у ґрунті більшість таких колоїдів). Якщо в потенціалвизначальному шарі є катіони, то такі колоїди називаються базойдами. Є ще третя група колоїдів, які називають амфолітоїдами. Вони здатні змінювати знак заряду (залежно від зміни реакції середовища).

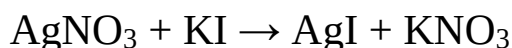
Ґрунтові колоїди бувають гідрофільними і гідрофобними, тобто, їхній стан зумовлюють дипольні властивості води. Гідрофільними називаються такі колоїди, які здатні притягувати до своєї поверхні молекули води, внаслідок чого утворюється багат шарова гідратна плівка (стан золя). Гідрофільність колоїдів посилюється при наявності в ґрунтовому розчині одновалентних катіонів, особливо катіонів натрію. Об'єднанню частин ґрунтових колоїдів протидіють гідратні оболонки разом з катіонами натрію. При зволоженні такої ґрунтової маси відбувається її запливання, що призводить до різкого погіршення умов росту і розвитку рослин. Гідрофобність ґрунтових колоїдів посилюється у присутності дво- і тривалентних катіонів, енергія взаємодії яких перевищує енергію диполя води. Наприклад, катіони кальцію легко відштовхують молекулу води від поверхні колоїдів, нейтралізують поверхневий заряд колоїдів. Звільнившись від гідратної плівки, такі нейтральні колоїди можуть випадати в осад. Відбувається явище коагуляції з утворенням геля (колоїдного осаду), яке супроводжується склеюванням механічних елементів ґрунту та агрегацією мінеральної маси, що призводить до поліпшення властивостей ґрунтів.

Внаслідок малих розмірів колоїди мають велику загальну поверхню. Велика загальна і питома поверхня колоїдів зумовлює значну реакційну здатність, що має назву вбирна здатність ґрунту. Вбирна здатність ґрунту - це властивість його поглинати (затримувати в собі) іони і молекули різних речовин, гази, рідини, сольові розчини, тверді часточки. Її величина визначається кількістю та якістю колоїдів ґрунту. Академік К. К. Гедройц створив вчення про вбирну здатність ґрунту. Сукупність ґрунтових колоїдів, частинок мулу і дрібного пилу разом з увібраними іонами він назвав ґрунтовим вбирним комплексом (ГВК).

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Для отримання золя йодиду срібла змішали 15 мл 0,03 н розчину калію йодиду з 160 мл 0,005 н розчину нітрату срібла. Скласти формулу міцели цього золя.

Запишемо рівняння хімічної реакції одержання золя:



Формула міцели і заряд гранули залежить від того, який розчин взятий в надлишку. У 15 мл 0,03 н розчину калію йодиду знаходиться:

$$\frac{166 \cdot 0,03 \cdot 15}{1000} = 0,0747 \text{ г KI, де } 166 - \text{молярна маса KI.}$$

У 160 мл 0,005 н розчину нітрату срібла знаходиться:

$$\frac{170 \cdot 0,005 \cdot 160}{1000} = 0,136 \text{ г AgNO}_3, \text{ де } 170 - \text{молярна маса AgNO}_3$$

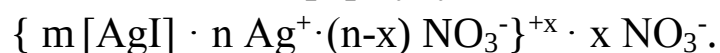
Розрахуємо, скільки грамів KI потрібно для взаємодії з 0,136 г AgNO₃. Знову використовуємо рівняння реакції:

$$170 - 166$$

$$0,136 - x \quad x = \frac{166 \cdot 0,136}{170} = 0,1329 \text{ г}$$

Необхідна кількість KI (0,1329 г) більше, ніж додано калію йодиду. Таким чином, в розчині - надлишок AgNO₃, тому ядро адсорбує на своїй поверхні з розчину, головним чином, іони Ag⁺ (потенціалвизначальні), які мають позитивний заряд і тому гранула матиме позитивний заряд.

Міцела матиме формулу:



Приклад 2. У 3 колбах було взято по 20 мл золя Fe(OH)₃. Для того, щоб відбулася коагуляція золя, потрібно було додати:

у 1 колбу - 2,1 мл 1 н розчину KCl,

у 2 колбу - 12,5 мл 0,01 н розчину Na₂SO₄,

у 3 колбу - 7,4 мл 0,001 н розчину Na₃PO₄,

Обчислити поріг коагуляції кожного електроліту і визначити знак заряду золя.

Визначимо, скільки грам-еквівалентів (міліграм еквівалентів) міститься в 2,1 мл 1 н розчину KCl: $\frac{2,1 \cdot 1}{1000} = 0,0021 \text{г} - \text{екв}$, або 2,1 мг-екв

Обчислимо загальний об'єм розчину (золь + розчин електроліту в колбі 1)

$$20 + 2,1 = 22,1 \text{ мл}$$

Обчислимо поріг коагуляції для KCl:

$$C_n(KCl) = \frac{2,1}{22,1} \cdot 1000 = 95,0 \text{мг} - \text{екв} / \text{л}$$

Аналогічно обчислюємо поріг коагуляції для Na₂SO₄ і Na₃PO₄:

$$\text{Для Na}_2\text{SO}_4 \quad \frac{12,5 \cdot 0,01}{1000} = 0,000125 \text{г} - \text{екв} = 125 \text{мг} - \text{екв}$$

Поріг коагуляції для Na₂SO₄:

$$C_m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{0,125 \cdot 1000}{20 + 12,5} = 3,8 \text{мг} - \text{екв} / \text{л}$$

$$\text{Для Na}_3\text{PO}_4 \quad \frac{7,4 \cdot 0,001}{1000} = 0,0000074 \text{г} - \text{екв} = 0,0074 \text{мг} - \text{екв}$$

Поріг коагуляції для Na₃PO₄:

$$C_n(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{0,0074 \cdot 1000}{20 + 7,4} = 0,27 \text{мг} - \text{екв} / \text{л}$$

Електроліти KCl, Na₃PO₄, Na₂SO₄ містять катіони однакової валентності, а аніони - різної валентності. Чим валентність аніона більша, тим поріг коагуляції менший. Найменший поріг коагуляції в даному прикладі для тривалентного іону PO_4^{3-} . Таким чином, золь Fe(OH)₃ має позитивний заряд.

Відповідь: золь Fe(OH)₃ має позитивний заряд.

Приклад 3. Обчислити величину ξ - потенціалу гідрозоля As₂S₃, якщо градієнт зовнішнього поля при електрофорезі дорівнює 3,5 В/см, а швидкість руху частин золя дорівнює 0,002 см/с.

Підставляємо у формулу: $\xi = \frac{4\pi\eta u}{H \cdot D} \cdot 300$ $\pi=3,14$, $\eta_{\text{вода}} = 0,01$

пуаз, $D_{\text{води}}=81$ і враховуючи множник 300, отримаємо:

$$\xi = 139,55 \text{ у/Н}$$

Підставляючи у формулу дані задачі, отримаємо: $\xi = 139,55 \cdot 0,002/3,5 = 0,0797 \text{ В}$.

Відповідь: величина ξ - потенціалу гідрозоля As_2S_3 дорівнює 0,0797 В.

Приклад 4. Обчисліть розподіл електроліту при мембранній рівновазі Доннана, якщо концентрація електроліту дорівнює 1 н, а концентрація колоїду 0,001 н.

$$C_1 = 0,001 \text{ н}, C_2 = 1 \text{ н}.$$

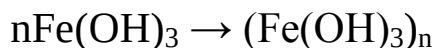
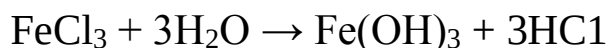
$$\frac{X}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}; \quad \frac{X}{1} = \frac{1}{0,001 + 2 \cdot 1} = \frac{1}{2};$$

Відповідь: в даному випадку $C_2 \gg C_1$, і електроліт розподіляється майже порівну.

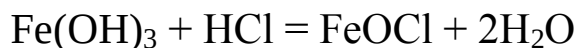
ХІД РОБОТИ:

1. Утворення золю гідроксиду заліза (+3) методом гідролізу (конденсаційний метод).

Реакція утворення гідроксиду заліза відбувається за схемою:



Частково молекули $\text{Fe}(\text{OH})_3$ взаємодіють з HCl :



Молекули FeOCl , внаслідок дисоціації, утворюють іони FeO^+ и Cl^- . Відповідно до правила Пескова-Фаянса, на поверхні колоїдних частин адсорбуються іони, які близькі за природою до складу ядра, тобто, іони FeO^+ . Будову частин золя гідроксиду заліза схематично можна зобразити:



Дослід. 100 мл дистильованої води нагрівають до кипіння. Потім у киплячу воду по краплям додають 5-10 мл 2%-го розчину FeCl_3 . Отримують колоїдний розчин гідроксиду заліза (+3) червоно-коричневого кольору.

2. Отримання золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ за методом пептизації (хімічне диспергування).

Речовини, що сприяють переходу коагелю в золь, називають пептизаторами. Так, FeCl_3 , AlCl_3 , HCl є пептизаторами коагелю гідроксиду заліза.

Дослід. До 5 мл 1М розчину $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в колбі на 250 мл додають 100 мл дистильованої води. Осаджують іони Fe^{+3} невеликим надлишком розчину амоніаку, потім додають воду до повного об'єму колби. Дають осад можливість відстоятись. Потім осад неодноразово промивають до знешкодження запаху NH_3 . Об'єм розчину довести до 100 мл, додати пептизатор - 15-20 крапель насиченого розчину FeCl_3 . Нагріти розчин на водяній бані при перемішуванні. Якщо осад залишиться, додати ще декілька крапель пептизатора, продовжуючи нагрівання.

3. Визначення знака заряду колоїдних частин.

В забарвлених золях знак заряду частин можна визначити методом капілярного аналізу. Він базується на тому, що целюлозні стінки капілярів фільтрувального паперу заряджаються негативно, а вода, що просочує папір - позитивно. На аркуш паперу нанести краплю досліджуваного золя. Після всмоктування краплі, золь з позитивно зарядженими частинами адсорбується на папері і дає забарвлену у центрі і безбарвну по краям пляму; золь з негативно зарядженими частинами не адсорбується папером і утворює рівномірно забарвлену пляму.

Дослід. Описаним вище способом визначити знак заряду колоїдних частин золя гідроксиду заліза (+3).

4. Коагуляція колоїдів електролітами.

Дослід. В чотири конічні колби на 100 мл налити по 20 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Одна колба із золем відіграє роль «свідка». В другу колбу із золем прилити по краплях з бюретки 2 М розчин NaCl , перемішуючи

рідину до появи каламуті. Записати об'єм розчину NaCl, який було витрачено на коагуляцію. Поставити поряд зі «свідком» третю колбу із зоєм і додати з бюретки 0,01 М розчин Na₂SO₄ до появи ознак каламуті. Знов записати об'єм витраченого розчину Na₂SO₄. В останню колбу з зоєм прилити з бюретки 0,001 М розчин K₃[Fe(CN)₆]. Для кожного з трьох електролітів розрахувати поріг коагуляції за формулою:

$$C_{\Pi} = \frac{C_E \cdot V_E \cdot 1000}{V_3 + V_E}$$

де: C_Π - поріг коагуляції,

C_E - концентрація розчину електроліту,

V_E - об'єм розчину електроліту, витрачений на коагуляцію,

V₃ - об'єм золя.

Шляхом ділення більш високого порога коагуляції на більш низький, розрахувати, у скільки разів коагулююча здатність двох- та трьохвалентного іону вища за коагулюючу здатність одновалентного іону. Порівнюючи між собою знайдені величини порогу коагуляції, зробити висновок щодо знаку заряду частин золя Fe(OH)₃ і відповідності висновку до правила Шульце-Гарді. Дані досліду представити у таблиці 18.

Таблиця 18.

№ п/п	Електроліти	C _E	V _E	C _Π	C _Π ^I : C _Π ^{II} : C _Π ^{III}
1.	NaCl				
2.	Na ₂ SO ₄				
3.	K ₃ [Fe(CN) ₆]				

Питання для самоконтролю:

1. Опишіть основні методи одержання та очищення колоїдних розчинів. Охарактеризуйте види стійкості колоїдних розчинів.
2. Охарактеризуйте процес пептизації. Які речовини є пептизаторами ґрунтових колоїдів?

3. Будова колоїдних частин. Які причини існування подвійного електричного шару міцели? Які стрибки потенціалів виділяють в міцелі?

4. Від яких факторів залежить висолююча дія іонів? Що таке ліотропний ряд? Порівняйте явище висолювання і коагуляції, у чому подібність і розходження цих явищ?

5. Сформулюйте правило, яке відображує вплив електролітів на процес коагуляції. Золь йодиду срібла, який одержали за реакцією: $KI + AgNO_3 \rightarrow Ag + KNO_3$ при деякому надлишку KI, коагулюють розчинами сульфату калію і хлориду кальцію. Коагулююча дія якого електроліту сильніша?

6. Представити будову міцели золя $Fe(OH)_3$, який було отримано за реакцією гідроліза $FeCl_3$. Розрахувати поріг коагуляції, якщо на 10 мл золю витрачено 5 мл 0,01н розчину K_2SO_4 .

7. Представте будову міцели золя силікатної кислоти. Яке значення має цей золь для утворення ґрунтових колоїдів?

8. Які фактори сприяють коагуляції колоїдів? Як змінюється величина ξ - потенціалу колоїдної частки при додаванні електроліту в розчин.

9. Який механізм коагуляції колоїдів електролітами? Сформулюйте правило Шульце-Гарді. Який взаємозв'язок між порогом коагуляції і коагулюючою дією електроліту?

10. В чому полягає сутність гіпсометричного закону розподілу частинок дисперсної фази по висоті? Як можна визначити радіус частинок методом їх підрахунку на двох рівнях за висотою?

Список рекомендованої літератури:

1. Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2008. – С.256-269, 322-416.
2. Хмельницький Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 292-340.
3. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія. - К: Центр учбової літератури, 2009. – С.235-244.

Лабораторна робота № 10.
ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРУ ЧАСТИНОК
ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ
СПЕКТРУ МУТНОСТІ

Мета роботи: Експериментальне визначення розмірів частинок жиру у молоці

Прилади та матеріали:

1. Мірна колба, 100 мл
2. Піпетка, 1 мл.
3. КФК-3.
4. Суцільне молоко

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Турбідиметрія. Під турбідиметрією розуміють методи, що засновані на вимірюванні інтенсивності світла, яке пройшло через каламутну систему, у той час як у методі нефелометрії вимірюється інтенсивність розсіяного світла ($I_{роз}$). Зовні метод турбідиметрії безбарвних мутних колоїдних розчинів виглядає як вимірювання поглинання світла консумптивно поглинаючих істинних розчинів. Значення мутності (τ) можна розрахувати зі значень поглинання світла (оптичної густини), виміряних за допомогою фотоелектроколориметра (Рис. 39) або стандартного

спектрофотометра СФ-46 (Рис. 40): $\tau = \frac{2,303 \cdot D}{\ell}$.

Дані про мутність, отримані як турбідиметрично, так і нефелометрично, використовуються для вирішення різних задач. Наприклад, мутність колоїдних розчинів $BaSO_4$ давно використовується в аналітичній практиці для визначення концентрації іонів Ba^{2+} або SO_4^{2-} . У цих вимірюваннях порівнюють значення D досліджуваного розчину зі значеннями поглинання світла для серії стандартних розчинів, причому для стійкості до дисперсних систем додають стабілізатор.

Дуже важливим є метод спектра мутності, у якому характер залежності мутності від довжини хвилі (λ) сам по собі дає інформацію про розміри частинок. Відомо, що для великих розсіюючих частинок рівняння Релея не виконується. Однак, для обмеженої області довжин хвиль, добре виконується рівняння, запропоноване А. Ангстремом у 1929 р.:

$$\tau = \text{const} \cdot \lambda^{-n}; \lg \tau = \text{const} \cdot (-n) \cdot \lg \lambda$$

з якого і випливає рівняння Хеллера $D = \text{const} \cdot \lambda^{-n}$

Параметр n менший за 4 (при $n = 4$ виникає співвідношення Релея) і залежить від розміру частинок дисперсної фази та від показників заломлення. Побудувавши за експериментальними даними залежності $\lg \tau$ (або $\lg D$) від $\lg \lambda$, можна пересвідчитися у виконанні співвідношення Ангстрема, а також визначити значення n . Маючи у своєму розпорядженні відомості про значення показників заломлення n і n_0 можна за спеціальними таблицями зрештою визначити розмір розсіюючих частинок (для полідисперсної системи середній розмір частинок) та їх концентрацію. Метод спектра мутності дуже корисний при дослідженні так званих «погано визначених» дисперсних систем, відомості про які дуже важливі для атмосферної оптики, океанології, бактеріології та інших областей. Під «поганою визначеністю» дисперсних систем мається на увазі відсутність надійних попередніх даних про розміри, форму, чисельну концентрацію і показник заломлення. Метод спектра мутності дозволяє отримати відомості про властивості (розподіл частинок за розмірами, концентрацією, показником заломлення) різноманітних дисперсій (наприклад, колоїдних ПАР, білків, ДНК, ліпосом, вірусів, мітохондрій).

Спектрофотометри та фотоелектроколориметри є найбільш поширеними у використанні для проведення фотометричних досліджень, завдання виконавця – підібрати найбільш придатний, виходячи з можливостей приладу і поставленої задачі.

Колориметр-нефелометр ФЭК-56 М. Призначений для вимірювань в діапазоні довжин хвиль 315-630 нм. Необхідний

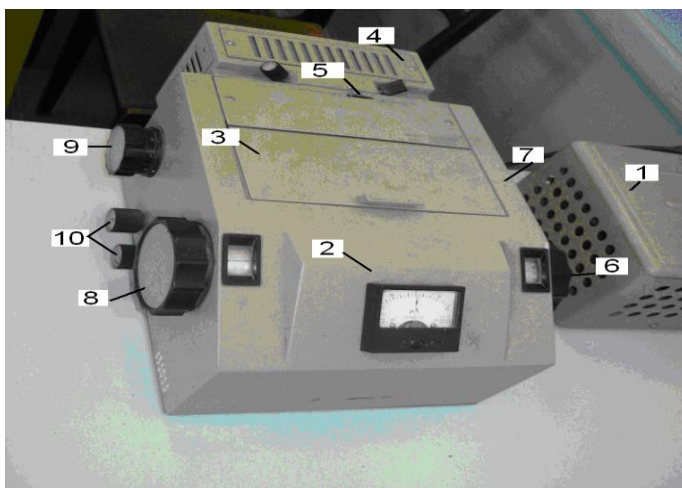


Рис. 39. Колориметр-нефелометр ФЭК-56М

спектральний діапазон виділяється за допомогою світлофільтрів. Прилад забезпечує вимірювання оптичної густини в межах від «0» до «3,0», але оптимальний інтервал для вимірів - від 0,2 до 0,7. Частина шкали оптичної густини від 1,3 до 3,0 служить для орієнтовних вимірювань. Вимірювальні

барабани мають дві шкали: чорна - для вимірювань коефіцієнтів пропускання і червона - для вимірювань оптичної густини.

Правила роботи:

1. Вимірювання на приладі можна починати через 30 хвилин після включення блоку живлення в електромережу. Ручка регулятора чутливості приладу завжди повинна знаходитися в одному положенні.

2. Встановити «електричний нуль» приладу. Для цього при закритій шторці рукояткою «нуль» привести стрілку мікроамперметра до «0».

3. Ввести в робочу камеру приладу кювети з дистильованою водою (контрольним розчином) в правий і лівий світловий потік.

4. Кювети встановлюються в робочій камері приладу на однаковій відстані від джерела світла. Робочі поверхні кювет необхідно ретельно протирати перед кожним вимірюванням.

5. Налаштувати прилад по контрольних розчинах. Для цього відкрити шторки і обертанням лівого барабана встановити стрілку мікроамперметра на «0». Правий барабан при цьому повинен знаходитись на нульовій позначці.

6. Ввести в лівий світловий потік кювету з вимірюваним розчином і, обертаючи правий барабан, вернути стрілку до нуля.

7. Показники оптичної густини зняти по червоній шкалі правого барабана.



Рис. 40. Спектрофотометр СФ-46

Спектрофотометр СФ-46.

Призначений для вимірювань коефіцієнта пропускання і оптичної густини в спектральному діапазоні 186-1100 нм. Діапазон вимірювань оптичної густини від 0 до 2.0. Конструктивною особливістю СФ-

46 є диспергуючий елемент - увігнута дифракційна решітка для отримання монохроматичного променя світла.

Правила роботи:

1. Встановити в робоче положення фотоелемент і джерело випромінювання, відповідно до обраного спектральному діапазону вимірювань.

2. При роботі в області спектра 186-340 нм встановити перемикач ламп на кожусі освітлювача в положення «Д», при роботі в області спектра 340-1100 нм - в положення « Н »; при роботі в області спектра 186-620 нм встановити рукоятку перемикача фотоелементів в положення «Ф», при роботі в області спектра 620-1100 нм - в положення «К».

3. Закрити фотоелемент, поставивши рукоятку 7 шторки в положення «закр.» і перемикачем 5 встановити ширину щілини 0,15 нм.

4. Натиснути кнопку «мережа», після чого загоряється індикаторна лампа «мережа», натиснути клавішу «пуск» на клавіатурі мікропроцесорної системи (МПС), при цьому повинна висвітлитися кома на табло МПС. Стабільна робота спектрофотометра забезпечується через 30 хвилин після його включення.

5. Встановити необхідну довжину хвилі, обертанням рукоятки 2 в бік збільшення довжин хвиль. Якщо при цьому шкала повернеться на більшу величину, то необхідно повернути її назад на 3-5 нм і знову підвести до необхідної поділки.

6. Помістити в кюветне відділення кювету з контрольним розчином і досліджуваними зразками.

7. Натиснути кнопку «Ш (0)», при цьому на фотометричному табло висвітлиться значення сигналу в вольтах, пропорційне значенню темпового струму в фотоелементах.

8. Встановити рукояткою 8 «нуль» на фотометричному табло числове значення в діапазоні від 0,05 до 0,1.

9. Ввести в світловий потік кювети з контрольним розчином, повертаючи каретку рукояткою 6.

10. Відкрити фотоелемент, встановивши рукоятку 7 шторки в положення «відкр.». При відкритому фотоелементі забороняється піднімати кришку кюветного відділення! Це призводить до засвічування фотоелемента і припинення роботи приладу на менш, ніж на 10 - 20 хвилин.

11. Натискаючи клавішу «К (1)», рукояткою «щілина» встановити на фотометричному табло показники в діапазоні від 0,5 до 5,0. Спостерігаючи за миготінням коми на фотометричному табло, відрахувати 10 секунд і натиснути клавішу «К (1)».

12. Після настройки приладу переходять до вимірювань оптичної густини.

13. Натиснути клавішу «Д (5)». При цьому на фотометричному табло має з'явитися показник $0,000 \pm 0,001$, а зліва індекс - «5».

14. Натиснути клавішу «ц/р», при цьому висвічується індикатор режиму «ц».

15. Встановити в світловий потік кювету з досліджуваним зразком.

16. Натиснути клавішу «Д (5)». Зняти показники оптичної густини з фотометричного табло.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. При ультрамікроскопічному дослідженні гідрозолу золота в об'ємі $V_0 = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ підраховано 70 частинок (n). Концентрація золю $C = 7 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$, густина золота $d = 19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Визначити середній радіус (м) частин дисперсної фази, прийнявши їх форму за сферичну.

Знаючи певний оптичний об'єм V_0 , в якому підраховано середнє число частинок n , масову концентрацію золю C і густину дисперсної фази d , знаходимо об'єм однієї частинки:

$$V = \frac{m}{n \cdot d} = \frac{C \cdot V_0}{n \cdot d}$$

З іншого боку, об'єм частинки сферичної форми дорівнює:

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3.$$

Отже: $V = \frac{C \cdot V_0}{n \cdot d} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^2$. Розраховуємо середній радіус частинок:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3C \cdot V_0}{4\pi \cdot n \cdot d}}; r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 7 \cdot 10^{-6} \cdot 1,6 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 3,14 \cdot 70 \cdot 19,3 \cdot 10^3}} = \sqrt[3]{19,801 \cdot 10^{-24}} = 2,705 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

Відповідь: середній радіус частинок дисперсної фази $2,705 \cdot 10^{-8}$ м.

Приклад 2. За допомогою нефелометра порівнювали каламутність двох гідрозолів мастики однакових концентрацій. Отримали такі експериментальні дані: каламутність стандартного і досліджуваного золів однакові при висоті освітленої частини стандартного золю $h_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ м і при висоті освітленої частини досліджуваного золю $h_1 = 19 \cdot 10^{-3}$ м. Середній радіус частинок стандартного золю $r_0 = 120 \cdot 10^{-9}$ м. Визначити радіус частинок досліджуваного золю.

При роботі з нефелометром в кювети наливають досліджуваний і стандартний розчин, при цьому інтенсивність світла, розсіяного досліджуваним розчином $I_p^I = I_p^0$, тобто виконується рівність:

$I_p^I \cdot K \cdot V^I \cdot C \cdot h = I_p^0 \cdot K \cdot V^0 \cdot C \cdot h^0$, оскільки інтенсивність світла, розсіяного кожною кюветою, пропорційна висоті її освітленої частини. В результаті одержуємо:

$$\frac{V^0}{V^I} = \frac{h^I}{h^0},$$

де: V^0 - об'єм частинки стандартного розчину,

V^I - об'єм частинки досліджуваного розчину.

Оскільки об'єм сфери $V = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$, то $\frac{r_0^3}{r_1^3} = \frac{h^I}{h^0}$, звідки

$$r_1 = \sqrt[3]{\frac{r_0^3 \cdot h_0}{h_1}} = \sqrt[3]{\frac{(120 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{19 \cdot 10^{-3}}} = 76,89 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

Відповідь: радіус частинок досліджуваного золю дорівнює $76,89 \cdot 10^{-9}$ м.

ХІД РОБОТИ:

1. Приготування розчину молока. Для приготування розчину для дослідження, суцільне молоко розбавляють у 400-500 разів. Для цього в мірну колбу об'ємом 100 мл піпеткою відбирають 0,25 або 0,2 мл молока і доводять до мітки дистильованою водою.

2. Вимірювання оптичної густини (D) розчину молока при різних довжинах хвиль.

Оптичну густину розчину вимірюють на спектрофотометрі СФ-46 (вимірювання можна також провести за допомогою фотоелектроколориметра ФЕК-56М). Для вимірювань використовують кювети $\ell = 1$ см. В кюветотримач кюветної камери вмішують дві кювети: одну з дистильованою водою, яку використовують як дисперсійне середовище, іншу - з досліджуваним розчином. Вимірювання проводять при закритій кришці кюветної камери. Вимірюють оптичну густину в інтервалі довжин хвиль 400-900 нм. Результати заносять в таблицю 19.

3. Розрахунок мутності τ .

Для кожної довжини хвилі λ знаходять значення мутності τ за співвідношенням:

$$\tau = 2,303 \cdot \frac{D}{\ell}$$

де: ℓ - товщина шару, яка дорівнює товщині кювети. Результати заносять в таблицю 19.

Таблиця 19.

λ , нм	$\lg \lambda$	D	$\lg D$	τ	$\lg \tau$

4. Побудувати залежність $\lg D = f(\lg \lambda)$ або $\lg \tau = f(\lg \lambda)$ і визначити величину n .

Будують графіки в координатах $\lg D = f(\lg \lambda)$ або $\lg \tau = f(\lg \lambda)$, які згідно з рівняннями

$$\lg D = \text{const} \cdot (-n) \lg \lambda, \text{ і } \lg \tau = \text{const} \cdot -\lg \lambda$$

є прямими лініями. За графіком або аналітично, за методом найменших квадратів, знаходять тангенс кута нахилу прямої, який за абсолютним значенням дорівнює коефіцієнту n у наведених рівняннях. У діапазоні $2,2 < n < 4$ величина n не залежить від співвідношення показників заломлення дисперсійного середовища і дисперсної фази.

5. Розрахувати радіус частинок дисперсної фази. Для цього по таблиці 20 при відомому значенні n визначають параметр a , який пов'язаний з розміром частинки r , довжиною хвилі λ і показником заломлення середовища n_0 співвідношенням: $a = \frac{2\pi \cdot n_0 \cdot r}{\lambda_{\text{сер.}}}$

де: $\lambda_{\text{сер.}}$ - середнє значення довжин хвиль, яке розраховують як середнє геометричне значення максимальної і мінімальної довжин хвиль у дослідному інтервалі: $\lambda_{\text{сер.}} = (\lambda_{\text{min}} \cdot \lambda_{\text{max}})^{1/2}$.

Якщо $n < 2,2$, то на величину n впливає співвідношення показників заломлення дисперсної фази (n_ϕ) і дисперсійного середовища (n_0). У цьому випадку, при відомих значеннях n та a , визначають параметр ρ :

$$\rho = 2a \left(\frac{n_\phi}{n_0} - 1 \right), \text{ звідки: } r = \frac{\lambda_{\text{сер.}} \cdot \rho}{4\pi(n_\phi - n_0)}$$

При кімнатній температурі показник заломлення частинок жиру в молоці та показник заломлення води дорівнюють відповідно 1,45 (n_{ϕ}) та 1,33 (n_0).

Таблиця 20.

n	a	n	a	n	a
3,341	1,0	2,428	2,8	2,090	4,6
3,056	1,2	2,297	3,0	2,064	4,8
2,766	1,4	2,217	3,2	2,049	5,0
2,531	1,6	2,200	3,4	2,045	5,2
2,409	1,8	2,214	3,6	2,046	5,4
2,422	2,0	2,218	3,8	2,036	5,6
2,512	2,2	2,196	4,0	2,007	5,8
2,575	2,4	2,158	4,2	1,969	6,0
2,543	2,6	2,121	4,6	1,944	6,2

Питання для самоконтролю:

1. Пояснити сутність методу турбідиметрії, які можливості методу?
2. Представити формулу для визначення мутності.
3. Суть методу спектра мутності.
4. Що визначають за допомогою методу спектра мутності?
5. Визначення розмірів і маси колоїдної частки за оптичними властивостями (ультрамікроскопія, нефелометрія, електронна мікроскопія).
6. Як розраховують концентрацію золів за результатами турбідиметричних вимірювань?
7. Виходячи з формули Релея, показати, як розраховують радіус колоїдних частинок?
8. Що таке каламутність? Які параметри дисперсних систем можна визначити за результатами вимірювання інтенсивності розсіяного світла?
9. Яка принципова схема нефелометра? В чому полягає відмінність між нефелометром та фотоелектроколориметром?

10. Методом ультрамікроскопії в оптичному об'ємі $2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ підраховано 100 частинок золю сірки. Масова концентрація золю $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, густина сірки $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Розрахувати середній радіус частинок дисперсної фази (в м), вважаючи їх форму сферичною.

11. Розрахувати товщину δ гідратних оболонок золю Al_2O_3 , якщо реологічними вимірами встановлено, що при концентрації 12% (за масою) золь з ньютонівською рідиною з в'язкістю $\eta = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Радіус частинок золю $r = 10 \text{ нм}$. Густина частинок дисперсної фази $\rho = 4 \text{ г/см}^3$, дисперсійного середовища $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$. В'язкість дисперсійного середовища $\eta_0 = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Коефіцієнт форми частинок $\alpha = 3,5$.

12. Розрахувати середній радіус частинок гідро золю латексу полістиролу, користуючись даними, отриманими за допомогою нефелометра: висота освітленої частини стандартного золю $h_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, середній радіус його частинок $r_2 = 88 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, висота освітленої частини невідомого золю $h_2 = 18 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Концентрації стандартного і невідомого золів однакові.

Список рекомендованої літератури:

1. Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2008. – С.359-370.
2. Хмельницький Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 312-316.
3. Скоробогатий Я.П., Федорко В.Ф. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження. – Львів: Компакт-ЛВ, 2005. – С.99-103.

Лабораторна робота № 11.
ВИЗНАЧЕННЯ ІЗОЕЛЕКТРИЧНОЇ ТОЧКИ
ЖЕЛАТИНУ МЕТОДОМ НАБУХАННЯ

Мета роботи: набути навички приготування розчинів високомолекулярних сполук та визначення ізоелектричної точки.

Прилади і матеріали:

1. Розчин оцтової кислоти (CH_3COOH), 0,2 М.
2. Розчин натрію ацетату (CH_3COONa), 0,2 М.
3. Розчин амонію сульфату ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) перенасичений.
4. Спирт етиловий, 96%.
5. Желатин харчовий.
6. Вода дистильована.
7. Ступка фарфорова.
8. Пробірки мірні, 10 мл - 8 шт.
9. Піпетки мірна, 2 мл.
10. Бюретка, 25 мл.
11. Терези торсійні.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1. Природа і специфічні особливості розчинів ВМС. До високомолекулярних сполук (ВМС) відносять речовини з молекулярною вагою від декількох тисяч до декількох мільйонів. Молекули таких речовин складаються з сотень і тисяч окремих атомів, які зв'язані хімічними зв'язками, і називаються макромолекулами. Наприклад, довжина молекул каучуку і целюлози вимірюється від 4000 – 8000 Å, а поперечні розміри 3 - 7,5 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ см}$).

Всі високомолекулярні сполуки поділяють на дві групи:

- природні (натуральний каучук, природні смоли, целюлоза, крохмаль, білки),
- штучні (синтетичний каучук і смоли, пластичні маси, похідні целюлози і т. ін.)

Великі розміри молекул високомолекулярних сполук (ВМС) і взаємодія між ними при великих концентраціях додають їх розчинам

деяких властивостей, які є загальними з властивостями колоїдних систем: в'язкість, здатність до набухання, тиксотропія, мала швидкість дифузії частин і нездатність їх проникати через напівпроникні перегородки і т. ін.).

Однак за рядом ознак розчини ВМС відрізняються від колоїдних розчинів.

Характерні відмінності колоїдних розчинів та розчинів ВМС:

1. Розчинення ВМС відбувається самочинно, при цьому утворюються термодинамічно стійкі обернені системи. Для одержання типових колоїдних розчинів у більшості випадків необхідні спеціальні методи (диспергування, конденсації, пептизації).

2. Колоїдні розчини термодинамічно нестійкі, для них характерні тенденції до збільшення розмірів частин, тобто вони прагнуть перейти в більш стійкий стан з меншою поверхневою енергією. Розчини ВМС – термодинамічно стійкі обернені системи.

3. Будь-який колоїдний розчин є гетерогенною системою. Розчини ВМС у відповідних розчинниках і при не дуже високих концентраціях - системи гомогенні.

Процес розчинення ВМС відбувається після процесу його набухання. *Набухання* – це збільшення об'єму полімеру в результаті вибіркового поглинання низькомолекулярного розчинника. Розрізняють дві стадії набухання:

I стадія – невелика кількість молекул розчинника дифундує у ВМС, заповнює проміжки між макроланцюгами і сольватує певні групи полімеру. Стадія сольватації супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H < 0$), яку називають теплотою набухання. В цілому відбувається ущільнення системи (сума об'ємів полімеру до набухання і поглинутої рідини є більшою за об'єм одержаної системи) – зменшення об'єму системи в цілому називається *контракцією*. Таким чином, на першій стадії взаємодії ВМС з розчинником утворюється гетерогенна система, яка складається із сольватованого частково полімеру і розчинника ($\Delta H < 0$; $\Delta H > T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$ – процес самочинний).

II стадія – характеризується значним збільшенням маси і об'єму полімеру внаслідок осмотичного всмоктування великої кількості розчинника. Слабшають зв'язки між окремими макромолекулами, розпушування сіток ВМС зменшує упорядкованість системи, тобто, веде до зростання ентропії ($\Delta S > 0$). Таким чином, II стадія характеризується: $\Delta H = 0$; $T\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$. При цьому система є двофазною і складається із набряклого полімеру і розчину полімеру у низькомолекулярній рідині.

Розрізняють *необмежене й обмежене* набухання:

- *Необмежене набухання* - це набухання, яке наприкінці призводить до повного розчинення ВМС з утворенням однофазної системи. Як приклад необмеженого набухання можна назвати розчинення білка у воді або каучуку в бензині.

- *Обмежене набухання* - це набухання, яке не доходить до стадії розчинення і закінчується однією із стадій набухання (утворення еластичних драглів). ВМС поглинає низькомолекулярну рідину, але сама у ній не розчиняється або розчиняється дуже мало. Прикладом обмеженого набухання може бути набухання желатину у воді при кімнатній температурі.

За зміни зовнішніх умов обмежене набухання може перейти у необмежене і навпаки, але, якщо полімер має сітчасту структуру, утворену хімічними зв'язками, то при високих температурах не можна відділити ланцюги один від одного. Тому сітчасті полімери набухають обмежено. Кількісними характеристиками процесу набухання є:

- Ступінь набухання;
- Швидкість набухання.

Ступінь набухання:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{m_p}{m_0}; \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{V_p}{V_0},$$

де: m, V – маса і об'єм після набухання;

m_p, V_p – маса і об'єм розчинника, що поглинув досліджуваний зразок полімеру.

Величину α можна визначити тільки для полімерів, які набухають обмежено тому, що за необмеженого набухання зразок полімеру починає розчинятись і маса його зменшується.

На процес набухання впливають:

- температура,
- рН середовища,
- електроліти та ін.

Зміна рН середовища у кислу чи лужну зони від ізоелектричної точки колоїду збільшує ступінь набухання. Це пояснюється появою позитивних чи негативних зарядів у колоїдних частинок і, отже, підвищенням ступеня гідратації. Підвищення гідратації зумовлює розділення високомолекулярних частин і в простір між ними починає проникати вода; підвищення величини заряду частин збільшує електростатичні сили відштовхування між ними і також порушує цілісність структури полімеру. Процеси набухання і розчинення можна розглядати як сукупність двох різних явищ: інтенсивне проникнення молекул розчинника в середовище ВМС і утворення в ній сольватів. Набухання звичайно супроводжується збільшенням об'єму ВМС.

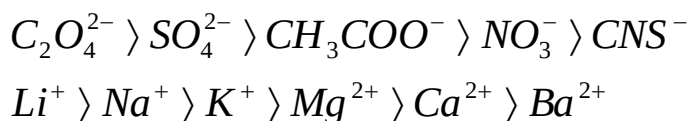
Набухання має дуже велике значення не тільки в природі, але і в життєдіяльності людини, а також у багатьох виробництвах. Так, проростанню зерна завжди передує його набухання, кулінарна обробка більшої частини продуктів харчування – борошна, круп, овочів, м'яса і т. ін. зводиться в основному до процесу набухання.

4. Колоїдні розчини мають дуже малу концентрацію, низький осмотичний тиск, в'язкість їх мало відрізняється від в'язкості дисперсного середовища. Розчини ВМС можуть бути більш концентрованими, мати значний осмотичний тиск і їхня в'язкість завжди значно вища в'язкості розчинника.

5. Ступінь дисперсності частин дисперсної фази для розчинів ВМС дорівнює 10^{-6} - 10^{-7} см, для золів 10^{-5} – 10^{-7} см. Високомолекулярні речовини можна отримати і в колоїдному стані, якщо дисперсійним середовищем буде рідина, в якій ВМС молекулярно не розчиняється

або розчиняється погано. Такі дисперсні системи майже не відрізняються від звичайних золів.

Таким чином, подібність між розчинами ВМС і золями обумовлена, головним чином, близькістю розмірів молекул ВМС і колоїдних частин. За основними ознаками вони сильно відрізняються один від одного. Оскільки розчини ВМС утворюються самочинно і мають високу термодинамічну стійкість, їх можна віднести, в більшості випадків, до істинних молекулярних розчинів. *Стойкість розчинів ВМС.* Головним фактором стійкості розчинів ВМС є наявність на поверхні частин сольватної (гідратної) оболонки. При додаванні електролітів у розчини ВМС відбувається десольватація (дегідратація) частин, при цьому розчин втрачає стійкість - починається відокремлення розчиненої ВМС від розчинника з наступним випаданням її в осад. Цей процес зовні нагадує коагуляцію колоїдного розчину електролітами. Явище випадіння осаду розчиненої ВМС під дією концентрованих розчинів електролітів отримало назву *висолювання*. До висолювання не застосовне *правило Шульце-Гарді*. При висолюванні головну роль відіграє здатність іонів до сольватації (гідратації), а не їх валентність, як у випадку коагуляції колоїдів. За силою висолюючої дії аніони і катіони розташували в *ліотропні ряди*:



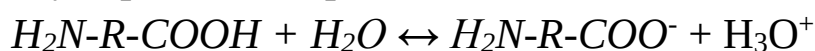
Високомолекулярні речовини, які виділені з розчину висолюванням, після відмивання їх від електролітів можуть бути знову переведені в розчин (явище *обернене*). Однак, деякі ВМС можуть за певних умов осаджуватися і необернено. Таке необернене осадження ВМС, зокрема білків, при дії концентрованих кислот і лугів або під впливом температури, променевої енергії, ультразвуку, називається *денатурацією*. При денатурації відбувається не тільки осадження ВМС але і зміна їхньої хімічної природи. Білки, внаслідок денатурації, стають нерозчинними і у більшості випадків втрачають здатність до набухання.

При зміні рН, температури або додаванні до розчинів ВМС електролітів у кількості, що не вистачає для дегідратації (десольватації) макромолекул, спостерігається явище *коацервації* - розшарування розчину ВМС на два шари: з більшим вмістом ВМС і з меншим. Розчин, що містить більше високомолекулярної речовини, спочатку виділяється у виді дрібних крапель, а потім утворюється суцільний шар. Коацервація від висолювання відрізняється тим, що речовина дисперсної фази (ВМС) при коацервації не відокремлюється від розчинника повністю. Коацервація відіграє величезну роль у біологічних процесах, що відбуваються в клітинній речовині.

Поліамфоліти. Ізoeлектричний стан та ізoeлектрична точка білка. Численні ВМС містять іоногенні групи: білки, іонообмінні смоли, барвники, розчинний крохмаль, агар-агар і т. ін. Такі сполуки називаються *поліелектролітами*. Поліелектроліти в розчинах здатні розпадатися на іони. За характером утворюваних іонів поліелектроліти поділяють на три групи:

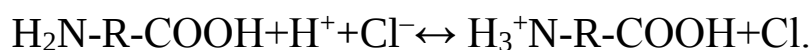
- Поліелектроліти кислотного типу, що містять групи $-\text{COO}^-$ (розчинний крохмаль) або $-\text{OSO}_3^-$ (агар-агар).
- Поліелектроліти основного типу, які містять, наприклад, групу $-\text{NH}_3^+$. Такі полімери одержують синтетичним шляхом.
- Поліамфоліти – ВМС, які містять і кислотні і основні групи (білки з групами $-\text{COO}^-$ і $-\text{NH}_3^+$).

Білки побудовані із залишків амінокислот, які з'єднані між собою пептидними зв'язками (Рис. 41). Будучи амфолітами, білки у водному середовищі проявляють кислотні:

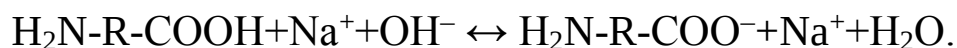


або основні властивості: $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HOH} \leftrightarrow {}^+\text{H}_3\text{N}-\text{R}-\text{COOH} + \text{OH}^-$.

Якщо до розчину білка додати розчин сильної кислоти, то дисоціація карбоксильних груп буде зменшуватися і макромолекула набуде позитивного заряду:

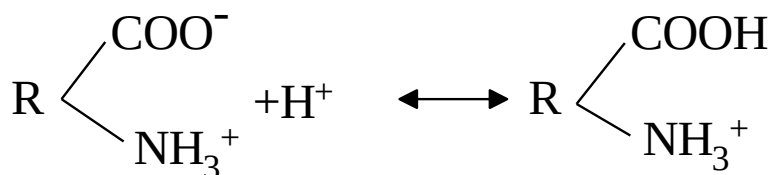


Якщо в розчин білка додати основу, то білок буде проявляти властивості кислоти:

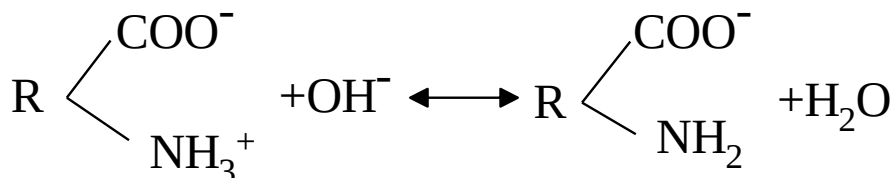


Ізоелектрична точка білків. Заряд білкової молекули у нейтральному середовищі визначається співвідношенням кількості вільних $-\text{COOH}$ і $-\text{NH}_2$ груп та ступенем їх дисоціації. Чим більше карбоксильних груп $-\text{COOH}$, тим вищий негативний заряд, і білок буде проявляти властивості слабкої кислоти. Перевага амінних груп надає білку основних властивостей і позитивного заряду.

У кислому середовищі білок заряджається позитивно:



У лужному середовищі – негативно:



Таким чином, заряд білкової молекули залежить від реакції середовища і від співвідношення кількості карбоксильних і амінних груп та їх ступеня дисоціації. Значення рН, при якому білок знаходиться в **ізоелектричному стані**, тобто, у такому стані, при якому кількість різноіменних зарядів однакова і його загальний заряд дорівнює нулю, називається **ізоелектричною точкою** цього білка. Більшість білків містить 25-30% дикарбонових амінокислот (глутамінової і аспарагінової) і, звичайно,

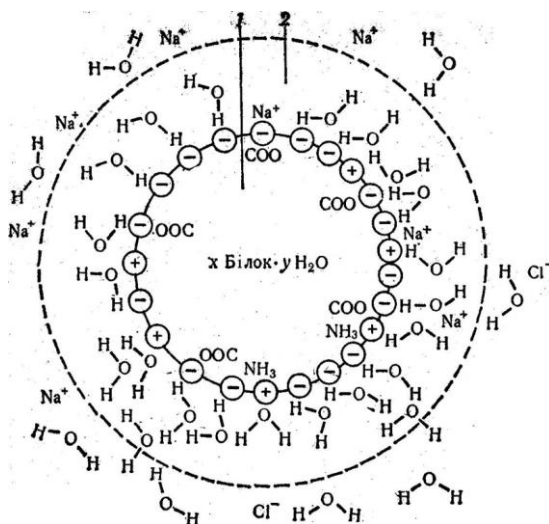


Рис. 41. Схема будови молекули білка у водному розчині, стабілізованому розчином NaCl: 1 – молекула білка; 2 – гідратна оболонка

належать до кислих білків. Існує невелика група основних білків, з домінуванням вільних $-NH_2$ груп за рахунок підвищеного (до 80%) вмісту діамінових амінокислот (аргініну, лізину, орнітину, цитруліну). Ізоелектрична точка кислих білків лежить у слабокислому, основних – у слаболужному середовищі.

Зміна форми макромолекули в залежності від реакції середовища визначає властивості білків. Якщо:

$pH < IET$ – макромолекула набуває позитивного заряду і при електрофорезі рухається до негативного електроду;

$pH > IET$ – макромолекула негативна і при електрофорезі рухається до позитивного електроду;

$pH = IET$ – макромолекула не рухлива.

В ізоелектричній точці розчин білків (як і розчини інших поліамфолітів) має мінімальне значення в'язкості, ступінь набухання, розчинність і заряд. Це дозволяє використовувати залежність даних властивостей від pH розчину для визначення IET . В умовах ізоелектричного стану білки не рухаються при електрофорезі, характеризуються мінімальною стійкістю, розчинністю, гідратацією, в'язкістю, осмотичним тиском, електропровідністю, ступенем набухання.

Гелі. Розчини ВМС і золі деяких гідрофобних колоїдів здатні за певних умов змінюватись, це може призвести до втрати плинності – застуднюванню з утворенням **гелів**. Гелі можна представити як розчини ВМС або колоїдні системи, що втратили плинність внаслідок виникнення в них внутрішніх структур за рахунок утворення зв'язків (хімічні зв'язки, електростатичне притягання і т. ін.) між молекулами ВМС або колоїдними частинками. Гелі відіграють важливу роль у практичній діяльності людини та в біологічних процесах, особливо в процесах ґрунтоутворення тому, що в ґрунті колоїди знаходяться переважно в стані гелю. До гелів належать каучук, тісто, хліб, шкіра, тканини рослинного і тваринного походження. Перехід розчинів ВМС і золів у структуровані системи - гелі є оберненим процесом, він називається **тиксотропією**.

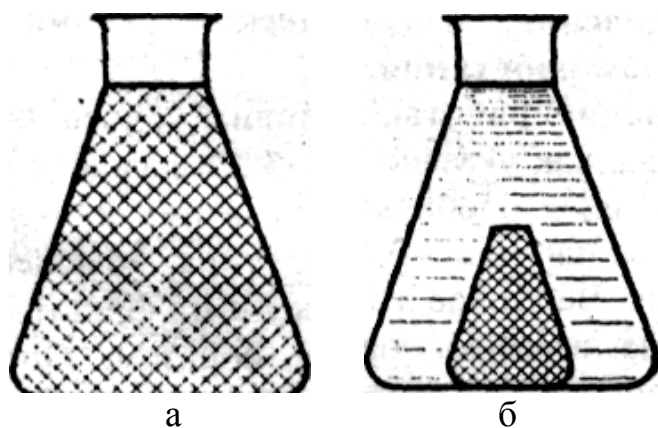


Рис. 42. Явище синерезису:
а - гель до синерезису;
б - розшарування гелю на дві фази.

Тиксотронія - явище достатньо розповсюджене. Наприклад, властивість деяких ґрунтів розм'якшуватися внаслідок механічних дій, обумовлене їх тиксотропністю. Такі ґрунти називають **плавунами**. (При механічному втручанні зв'язки між частинками ґрунту руйнуються і система

набуває плинності. З часом ці зв'язки відновлюються і знову утворюється гель). Гелям властиве **старіння**, яке супроводжується, внаслідок збільшення числа зв'язків між частинками дисперсної фази, стискуванням структурної сітки і виділенням деякої частини рідини. Таке явище зветься **синерезисом**. Відокремлення з гелю частини рідини при синерезисі супроводжується зменшенням розмірів при збереженні загальної форми системи, що представлено на Рис. 42. **Синерезис** – досить розповсюджене явище. Він є однією з причин появи в біологічних тканин (зі збільшенням віку організму) нових якостей - більшої твердості і меншої еластичності. В процесі старіння організму відбувається ущільнення тканин. Це, в свою чергу, впливає на проникність клітинних мембран і цитоплазми. Зниження проникності може порушити обмін речовин між клітиною і навколишнім середовищем. В більшості випадків синерезис - небажане явище. Так, основною причиною черствіння хліба вважають синерезис крохмалю, який клейстеризувався в процесі випічки. Небажаний синерезис і при одержанні мармеладу. У мармеладі в результаті синерезису може відокремлюватися рідка фаза, мармелад мокне і втрачає свої цінні якісні властивості.

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ:

Приклад 1. До якого полюса будуть рухатися молекули альбуміну під час електрофорезу в буферному розчині з

концентрацією іонів гідрогену $[H^+] = 1,32 \cdot 10^{-6}$ моль/л, якщо ізоелектричний стан цього білка настає при рН= 4,8?

Розраховуємо рН буферного розчину:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(1,32 \cdot 10^{-6}) = 6 - 0,12 = 5,88$$

Оскільки рН буферного розчину більший від ізоелектричної точки альбуміну ($pH > IET$), то частинки альбуміну будуть заряджені негативно (внаслідок іонізації груп $-COOH$) і будуть рухатися до позитивно зарядженого електрода.

Відповідь: частинки білка альбуміну з ізоелектричною точкою 4,8 у буферному розчині з $[H^+] = 1,32 \cdot 10^{-6}$ моль/л будуть рухатися до позитивного електрода.

Приклад 2. Побудуйте криву кінетики набухання каучуку в CCl_4 у координатах α – τ за такими експериментальними результатами:

τ , хв.	5	30	90	150	210	240	270	300
α_τ	0,33	1,15	2,33	2,91	3,25	3,41	3,58	3,58

Визначте графічним способом константу швидкості набухання k .

Скористаємось рівняннями для швидкості обмеженого

набухання:
$$\frac{d\alpha_\tau}{d\tau} = k \cdot (\alpha_{\text{макс.}} - \alpha_\tau); \quad \ln \frac{\alpha_{\text{макс.}}}{\alpha_{\text{макс.}} - \alpha_\tau} = k \cdot \tau$$

(α_τ - ступінь набухання полімеру в момент часу τ , $\alpha_{\text{макс.}}$ - максимальний ступінь набухання, k – константа швидкості набухання).

Залежність $\frac{\alpha_{\text{макс.}}}{\alpha_{\text{макс.}} - \alpha_\tau}$ від τ є лінійною. Згідно з умовою $\alpha_{\text{макс.}} = 3,58$. Обчислимо параметри для побудови графіка цієї залежності:

τ , хв.	5	30	90	150	210	240
$\frac{\alpha_{\text{макс.}}}{\alpha_{\text{макс.}} - \alpha_\tau}$	1,1	1,47	2,86	5,34	10,85	21,06
$\ln \frac{\alpha_{\text{макс.}}}{\alpha_{\text{макс.}} - \alpha_\tau}$	0,097	0,387	1,052	1,676	2,38	3,047

З отриманого графіка визначаємо, $k = \operatorname{tg} \alpha = 0,012 \text{ хв}^{-1}$ (k – тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис).

Відповідь: константа швидкості набухання k дорівнює $0,012 \text{ хв}^{-1}$.

ХІД РОБОТИ

1. Желатин ретельно подрібнити у ступці. У 7 мірних пробірок внести наважки желатину 0,2-0,3 г. Приготувати буферні розчини, склад яких зазначено в таблиці 21. Об'єм кожного розчину 10 мл. Налити розчини у пробірки. Залишити пробірки з желатином для набухання. Через годину желатин висушити фільтрувальним папером і знову зважити. Визначити приріст ваги і розрахувати ступінь набухання. Результати представити за формою, наведеною в таблиці 21.

Таблиця 21.

1	2	3	4	5	6	7	8
0,2М розчин CH_3COONa , мл	1,8	2,65	3,7	4,9	6,0	7,05	7,9
0,2М розчин CH_3COOH , мл	8,2	7,35	6,3	5,1	4,0	2,95	2,1
pH суміші	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2
Маса желатину до набухання, г							
Маса желатину після набухання, г							
Ступінь набухання, %							

Ступінь набухання α розраховують за рівнянням:

$$\alpha = \frac{a_2 - a_1}{a_1} \cdot 100$$

де: a_1 і a_2 – маса або об'єм речовини до і після набухання.

2. Побудувати графік у координатах: ступінь набухання - pH розчину. За мінімумом набухання визначити ІЕТ желатину.

2. Висолювання желатину з водного розчину і дегідратація його спиртом.

Приготувати 50 мл 0,5%-го водного розчину желатину. У дві пробірки налити по 2 мл 0,5%-го розчину желатину і долити з бюретки по краплях до появи каламуті: в одну - перенасичений розчин амонію сульфату, а в іншу - етиловий спирт. Потім в обидві пробірки з коагелем желатину додати дистильованої води, спостерігається зникнення каламуті, що вказує на оберненість процесу висолювання. Висновок.

Питання для самоконтролю:

1. Опишіть процес утворення розчинів ВМС. У чому подібність і розходження між розчинами ВМС і розчинами низькомолекулярних сполук.

2. Особливості розчинів ВМС: термодинамічна і агрегативна стійкість, самочинність утворення, оборотність.

3. Принципи структуроутворення в дисперсних системах і розчинах ВМС. Як виникає коагуляційна структура в розчинах полімерів?

4. В'язкість розчинів ВМС, залежність в'язкості від рН середовища. Ізоелектричний стан. Порушення стійкості розчинів ВМС.

5. Висолювання, коацервація, розшарування, у чому подібність і розходження цих явищ?

6. Ізоелектричний стан білка. Ізоелектрична точка. Визначити знак заряду молекули білка альбуміну в розчині з рН=6, якщо ізоелектрична точка білка дорівнює 4,8.

7. Чи може пройти розчинення ВМС, якщо процес розчинення ендотермічний (екзотермічний)?

8. Набухання і розчинення ВМС. Види, ступінь і швидкість набухання. Опишіть процес набухання високомолекулярних сполук. Вкажіть види набухання. Тиксотропія. Синерезис.

9. Як зміниться ступінь набухання полівінілу у воді при додаванні: а) натрію хлориду; б) калію роданіду; в) калію сульфату? Відповідь обґрунтувати.

10. У розчині міститься суміш білків – казеїн, гліадин і глобулін – з ІЕТ, які дорівнюють відповідно 4,6; 9,8; 5,4. До яких електродів будуть рухатися молекули амінокислот при електрофорезі в нейтральному середовищі (рН=7)?

11. Визначити графічним методом граничний ступінь набухання, використовуючи дані набухання полімеру в толуолі:

Час набухання τ , хв.	4	30	100	150	220	270
Ступінь набухання	0,30	1,20	3,2	3,4	3,58	3,58

12. У розчині міститься суміш білків – желатин і глобулін – з ізоелектричними точками 4,7 і 5,4, відповідно. Визначте знак заряду частинок білка в розчині з рН=5. До якого електрода при електрофорезі будуть рухатися молекули амінокислот?

Список рекомендованої літератури:

1. Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2008. – С.440-455.
2. Хмельницький Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 351-374.
3. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2009. – С.246-253.

Лабораторна робота № 12
ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІМЕРУ
ЗА МЕТОДОМ ВІСКОЗИМЕТРІЇ

Мета роботи: освоїти методику визначення молекулярної маси полімеру методом віскозиметрії.

Прилади і матеріали:

1. Віскозиметр.
2. Секундомір.
3. Терези технічні ВТ-200.
4. Фарфорова чашка, 100 мл.
5. Баня водяна.
6. Піпетки 1 мл, 2 мл, 5 мл, 10 мл - 5 шт.
7. Розчин полімеру.
8. Розчинник.

I. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Молекули високомолекулярних сполук (ВМС) надзвичайно великі і носять назву макромолекул. Природні ВМС (біополімери) характеризуються постійним значенням молекулярної маси. На відміну від них синтетичні полімери завжди є полідисперсними системами, бо складаються із суміші макромолекул, різних за довжиною і масою. Тому молекулярна маса таких полімерів являє собою середнє значення молекулярної маси M . Кількісна зміна молекулярної маси призводить до якісних змін – появи нових властивостей полімеру, яких не було в низькомолекулярного полімеру: високої пластичності та еластичності. Розрізняють три основних типи структури ланцюгів: лінійний, розгалужений і просторовий. Лінійні полімери (натуральний каучук) побудовані з довгих ланцюгів одномірних елементів. Розгалужені полімери мають ланцюги з бічними розгалуженнями. Так побудовані молекули крохмалю. Просторові полімери являють собою тримірну сітку, яка утворюється при сполученні відрізків ланцюгів хімічними зв'язками (наприклад, фенолформальдегідні смоли). З просторових полімерів в

особливу групу виділяють полімери зі зшитою структурою, ланцюги яких зшиті короткими містковими хімічними зв'язками через атоми сірки або кисню. Таку структуру має, наприклад, гума.

Фазові стани ВМС. Фазовий стан полімеру означає певну його структуру і характер взаємного розташування молекул. У полімерів відсутній газоподібний стан у зв'язку зі значними розмірами молекул, які не можуть випаровуватися. Тверді полімери існують у кристалічному або аморфному стані. Аморфний фазовий стан лінійного полімеру залежить від температури, має три фізичних стани: природнотвердий (склоподібний), вискоеластичний (каучукоподібний) і пластичний (в'язкотекучий). Взаємні переходи цих станів супроводжуються зміною механічних властивостей полімеру і зображуються у вигляді термомеханічних кривих (Рис.43).

У стані **I** полімер є жорстким і майже не деформується. Ланки не мають обертального руху. Стан **II** – обертання ланок навколо С-С зв'язку. Ланцюги гнучкі. Стан **II** характеризується еластичністю.

Еластичність – здатність до оборотної деформації. Ця властивість пов'язана з тим, що між ланцюгами полімеру зберігаються міжмолекулярні зв'язки по всій його довжині. Гнучкість зумовлена рухливістю окремих ділянок ланцюга. Для різних полімерів інтервал T_c - T_m і абсолютні значення T_c і T_m неоднакові. Між тим температура склування характеризує таку властивість, як морозостійкість. Для натурального каучука $T_c = -73^\circ\text{C}$, для нейлону $T_c = 47^\circ\text{C}$.

При подальшому нагріванні зразка полімеру він досягає температури текучості T_m , яка означає перехід у в'язкотекучий стан (область **III**). Це зумовлено ослабленням міжмолекулярної взаємодії ланцюгів у результаті підвищення їх кінетичної енергії. Під впливом навантаження макромолекули взаємно зміщуються

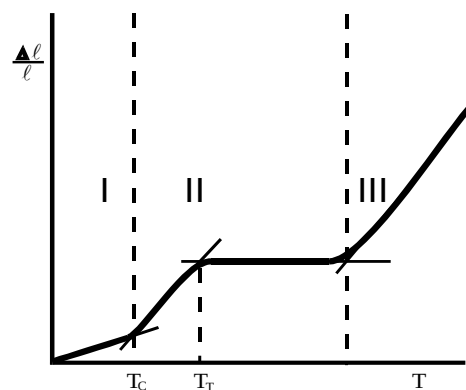


Рис. 43. Фазові стани ВМС:
I – склоподібний; II – вискоеластичний; III – в'язкотекучий.

і після зняття навантаження не повертаються в вихідний стан. Полімер деформується необоротно. Здатність полімеру до необоротної деформації називають *пластичністю*. Необоротну деформацію, яка полягає в поступовому переміщенні ланцюгів окремими ділянками відносно один одного, називають *пластичною текучістю*.

Характер термомеханічних кривих залежить не тільки від природи полімеру, але і від його молекулярної маси, тобто від числа ланок у макромолекулі. Температура склування майже не залежить від довжини ланцюга. Проте від числа ланок у макромолекулі залежить температура текучості.

Осмотичний тиск розчинів ВМС. На відміну від золів осмотичний тиск розчинів ВМС досить значний. Вимірювання осмотичного тиску використовують для визначення молекулярної маси ВМС. При однаковій масовій концентрації осмотичний тиск ($P_{осм.} = cRT/M$) змінюється обернено пропорційно кубу радіуса частинки:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$$

З підвищенням концентрації ВМС їх осмотичний тиск перестає підкорятися закону Вант-Гоффа і зростає швидше. Причиною відхилень від закону Вант-Гоффа є гнучкість ланцюгів ВМС, які поведуть себе як декілька коротких молекул. У зв'язку з цим було запропоновано більш загальне рівняння для осмотичного тиску реальних розчинів (Галер):

$$P_{осм.} = \frac{cRT}{M} + b \cdot c^2$$

де b – константа, яка характеризує відхилення від закону Вант-Гоффа і залежить від природи розчинника і полімеру.

Отримаємо рівняння прямої лінії шляхом ділення рівняння Галера на концентрацію (c):

$$\frac{P_{осм.}}{c} = \frac{RT}{M} + b \cdot C$$

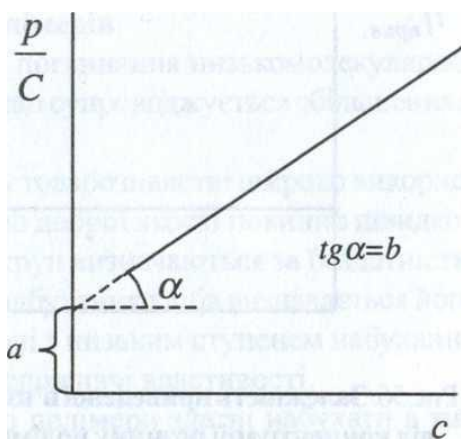


Рис. 44. Графічна залежність P/C від концентрації (c) полімеру.

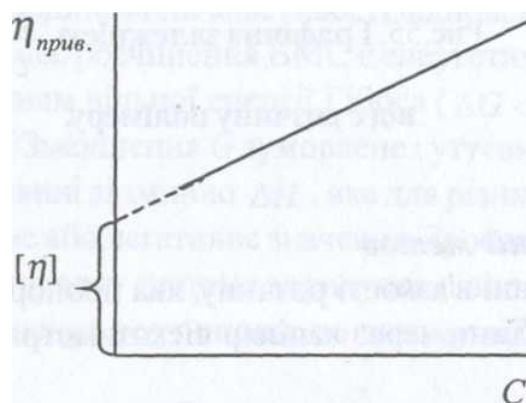


Рис. 45. Залежність приведеної в'язкості від концентрації полімеру

Відрізок a , що відсікається прямою на осі ординат, дорівнює $\frac{RT}{M}$, тобто $a = \frac{RT}{M}$ (Рис.44). Звідси молекулярна маса полімеру дорівнює: $M = \frac{RT}{a}$.

Метод осмометрії є найбільш точним і широко застосовується для визначення середньої молекулярної маси полімерів-неелектролітів..

В'язкість розчинів ВМС. Для виміру в'язкості користуються приладами, які називаються *віскозиметрами*. Широко поширені капілярні віскозиметри (капілярний віскозиметр Оствальда), у яких в'язкість визначається за часом витікання визначеного об'єму рідини через капіляр (Рис.46). Для розрахунку в'язкості застосовують

формулу Пуазейля: $\eta = \frac{\pi \cdot r^2}{8 \cdot V \cdot \ell} \cdot pt$,

де: r - радіус капіляра; ℓ - довжина капіляра; V - об'єм рідини, що виливається з капіляру; p - тиск, під яким рідина протікає через капіляр; t - час витікання.

На практиці звичайно визначають *відносну в'язкість*, тобто відношення в'язкості досліджуваної рідини η до відомої в'язкості будь-якої іншої рідини η_0 . Тоді, для того самого віскозиметра, з рівняння Пуазейля можна одержати відношення:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{pt}{p_0 t_0}.$$

Якщо обидві рідини протікають через капіляр під тиском власної ваги, то відношення $\frac{\rho}{\rho_0}$ можна замінити відношенням їхньої

щільності $\frac{\rho}{\rho_0}$, тоді $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} \Rightarrow \eta = \eta_0 \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0}$.

В'язкість можна визначити і за швидкості вільного падіння в рідині кульки відомого об'єму і маси. У цьому випадку коефіцієнт в'язкості обчислюють за **рівнянням Стокса**:

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho - \rho_0)}{\nu} \cdot g$$

де: r - радіус кульки;

ρ, ρ_0 – щільність матеріалу кульки і рідини відповідно;

ν - швидкість падіння кульки;

g - прискорення вільного падіння.

Полімери з довгими лінійними макромолекулами (каучук) мають високу в'язкість. Розчини полімерів з тією ж молекулярною масою, але сферичною формою молекул (глобулярні ВМС) мають меншу в'язкість. Звідси випливає, що в'язкість розчинів полімерів зростає пропорційно асиметрії їх молекул. Розрізняють такі види в'язкості полімерів:

- Відносна в'язкість, $\eta_{відн.} = \frac{t_p \cdot \rho_p}{t_0 \cdot \rho_0} = \frac{\eta_p}{\eta_0}$;
- Питома в'язкість, $\eta_{пит.} = \frac{\eta_p - \eta_0}{\eta_0}$;
- Приведена в'язкість, $\eta_{прив} = \frac{\eta_{пит.}}{C}$, де C – концентрація, яка

виражена в «основних молях» на літр. «Основний моль» - це число грамів, яке дорівнює молекулярній масі мономера.

Штаудінгер встановив, що $\eta_{пит.} = k \cdot M \cdot C$; $\frac{\eta_{пит.}}{C} = k \cdot M$, де k – константа для кожного полімергомологічного ряду. Дане рівняння придатне для полімерів, у яких відсутня міжмолекулярна взаємодія.

Для полімерів, молекули яких взаємодіють між собою, використовують *рівняння Марка-Хувінка-Куна*:

$$[\eta] = k \cdot M^{\alpha},$$

де: $[\eta]$ – характеристична в'язкість; k – константа, яка залежить від природи полімеру та розчинника, α – параметр, який характеризує форму макромолекули в розчині та гнучкість ланцюгів і також залежить від природи розчинника ($\alpha \rightarrow 1$, коли молекула жорстка, згортається в клубок; $\alpha \rightarrow 0$, коли молекула розгорнута).

Віскозиметричний метод – найпростіший і найдоступніший метод визначення молекулярних мас полімерів, який базується на здатності макромолекул підвищувати в'язкість розчину тим більше, чим вища молекулярна маса розчиненої речовини. Цей метод непрямий і вимагає попереднього знання констант у рівнянні, що виражає залежність в'язкості від молекулярної маси. Для визначення в'язкості розчину полімеру вимірюють час витікання рівних об'ємів розчину (τ) та розчинника (τ_0) через капіляр віскозиметра при заданій постійній температурі (Рис.46). Зазвичай, *віскозиметр* – це судина з резервуарами, які з'єднані циліндричним капіляром. Процедура вимірювання зводиться до фіксації часу τ витікання досліджуваної рідини між рисками 1 і 2. У ретельно вимитий віскозиметр Оствальда наливають певний об'єм води, занурюють віскозиметр у термостат, повільно засмоктують воду у верхню кульку вище мітки 1 і витримують 5-7 хв., вийнявши грушу, дають рідині вільно витікати. Під час проходження рідини через верхню позначку вмикають секундомір, під час проходження її через нижню позначку секундомір вимикають. Проводять вимірювання декілька разів, намагаючись, щоб розходження в паралельних вимірюваннях становили не більше 0,5 с. Потім, вимірюють час витікання розчинів полімерів описаним вище методом, починаючи з найбільш розбавленого розчину.. Переходячи до розчину з вищою концентрацією, необхідно якомога ретельніше за допомогою груші видалити з віскозиметра попередній розчин та сполоснути піпетку і віскозиметр розчином наступної концентрації.

Поділивши час витікання розчину полімеру на час витікання розчинника, одержують відносну в'язкість: $\eta_{відн.} = \frac{\tau}{\tau_0}$.

Питому в'язкість розраховують за формулою:

$$\eta_{пит.} = \eta_{відн.} - 1 = \frac{\tau}{\tau_0} - 1.$$

Характеристичною в'язкістю $[\eta]$ називається граничне відношення η/c при концентрації розчину, що прямує до нуля. Визначають $[\eta]$ шляхом екстраполяції залежності приведеної в'язкості від концентрації $\eta_{прив.} = f(c)$ на вісь ординат, як це показано на Рис. 45.

Молекулярну масу ВМС визначають за рівнянням Марка-Хувінка-Куна: $[\eta] = k \cdot M^\alpha$. Значення K і α визначені для багатьох систем полімерів і характеризують природу і фракційний склад полімеру та природу розчинника. Значення констант K і α для деяких систем наведені в таблиці 22.

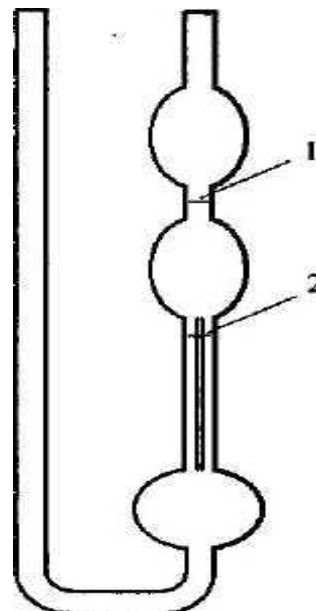


Рис.46. Капілярний віскозиметр Оствальда

Таблиця 22.

Константи K і α для деяких систем

Полімер	α	Розчинник	T, K	$K \cdot 10^4$, дл/г
Полівініловий спирт	0,53	Вода	298	5,95
Полістирол	0,72	Толуен	298	2,40
Полістирол	0,72	Бензен	293	1,23
Полівінілацетат	0,72	Ацетон	308	1,02
Поліметилметакрилат	0,73	Толуен	298	0,71
Поліакрилонітрил	0,767	Диметилформаїд	308	3,0

II. ПРИКЛАДИ РІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. При вимірі в'язкості розчинів полістиролу в толуені за допомогою капілярного віскозиметра отримані такі дані:

Концентрація розчину, г/л	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
Час витікання розчину τ , с	97,6	115,6	120,2	124,5	129,8	134,9

Розрахувати значення відносної, питомої, приведеної в'язкості розчинів полімерів і побудувати залежності $\eta_{num} / C = f(C)$. Визначити характеристичну в'язкість $[\eta]$.

Відносна в'язкість визначається як відношення в'язкості розчину до в'язкості чистого розчинника: $\eta_{відн.} = \frac{\eta}{\eta_0}$. Питома в'язкість розчину є збільшенням в'язкості за рахунок розчиненої речовини, віднесеним до в'язкості розчинника: $\eta_{num.} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{відн.} - 1$.

Згідно з рівнянням Пуазейля, можна записати:

$$\eta_{відн.} = \frac{\rho \cdot \tau}{\rho_0 \cdot \tau_0} = \frac{\tau}{\tau_0}; \quad \eta_{num.} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1,$$

де: ρ, ρ_0 - густина розчину і розчинника відповідно;

τ, τ_0 - час витікання розчину і розчинника відповідно.

Приведена в'язкість $\eta_{пр.} = \frac{\eta_{num.}}{C}$. Результати розрахунків наведені нижче:

C, г/л	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
$\eta_{відн.}$	1,184	1,231	1,276	1,330	1,382
$\eta_{num.}$	0,184	0,231	0,276	0,330	0,382
$\eta_{num.} / C$, л/г	0,108	0,109	0,110	0,111	0,112

За даними таблиці будуюмо графік у координатах $\eta_{num.} / C = f(C)$. Екстраполюючи залежність на нульову концентрацію, визначаємо значення характеристичної в'язкості:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{num.}}{C} \right) = 0,104 \text{ л/г.}$$

Відповідь: характеристична в'язкість дорівнює 0,104 л/г.

Приклад 2. Для визначення молекулярних мас ВМС методом віскозиметрії потрібно, щоб час витікання був не менше 100 с. Об'єм рідини, що витікає з капіляра, становить 10 см^3 , довжина капіляра дорівнює 0,2 м. Рідина, в'язкість якої 1 мПа·с протікає під дією власної ваги, причому висота стовпа рідини дорівнює 0,27 м, а густина – 10^3 кг/м^3 . Який радіус повинен мати капіляр?

Скористаємось рівнянням Пуазейля, перетворивши таким

чином:
$$r = \sqrt[4]{\frac{8\eta\ell}{\pi\Delta P} \cdot V}$$

Розрахуємо об'ємну швидкість рідини з урахуванням вимог умови задачі:

$$V = \frac{10 \cdot 10^{-6}}{100} = 10^{-7} \text{ (м}^3\text{/с)}.$$

Тиск стовпа рідини визначається за формулою:

$P = h \cdot \rho \cdot g = 0,27 \cdot 10^3 \cdot 9,8 = 2,65 \cdot 10^3 \text{ (Па)}$. Підставляючи отримані результати в розрахункову формулу, отримаємо:

$$r \leq \sqrt[4]{\frac{8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2}{3,14 \cdot 2,65 \cdot 10^3} \cdot 10^7} = 3,83 \cdot 10^{-4} \text{ (м)}.$$

Відповідь: радіус капіляра повинен бути $3,83 \cdot 10^{-4} \text{ м}$.

ХІД РОБОТИ

1. Приготування розчинів полімеру різної концентрації. Виготовити за допомогою піпеток п'ять розчинів полімеру шляхом розведення вихідного розчину вдвоє, втриє, в п'ять і десять разів (об'єм розчинів має бути не меншим 20 мл).

2. За допомогою гумової груші зтягнути розчинник у віскозиметр трохи вище верхньої поділки. Грушу зняти і визначити час витікання розчинника від верхньої поділки до нижньої з точністю до 1 с (вимірювання повторити 2-3 рази і розрахувати середнє значення).

3. Після цього у віскозиметр зтягнути найбільш розведений розчин полімеру і визначити час витікання розчину від верхньої поділки до нижньої з точністю до 0,2 с (вимірювання повторити 2-3

рази і вибрати середнє значення). Аналогічно виміряти час витікання більш концентрованих розчинів полімеру.

4. Після проведення всіх вимірювань віскозиметр декілька разів промивають розчинником. Експериментальні дані записують у таблицю 23. Молекулярну масу M визначають за формулою Марка-Хувінка-Куна. Значення K і α знаходять з таблиці 22.

Таблиця 23

№ п/п	$C_{\text{полім.}}, \text{ г/л}$	$\tau, \text{ с}$	$\eta_{\text{відн.}}$	η	η / c
1.					
2.	0,10				
3.	0,20				
4.	0,33				
5.	0,50				
6.	1,00				

Значення $[\eta]$ знаходять із графічної залежності, наведеної на Рис. 45.

Питання для самоконтролю:

1. Охарактеризувати фазові стани ВМР. Термомеханічні криві.
2. Осмотичний тиск розчинів ВМС, фактори, які на нього впливають. Осмометричний метод визначення молекулярної маси.
3. Охарактеризувати види в'язкості розчинів ВМС, надати математичні формули для їх визначення.
4. Віскозиметричний метод визначення молекулярної маси полімерів. Рівняння Марка–Хувінка–Куна.
5. Яке рівняння показує залежність в'язкості рідких агрегативно стійких дисперсних систем від концентрації дисперсної фази? За яких умов воно застосовується?
6. Наведіть рівняння Штаундінгера для концентраційної залежності в'язкості розчинів.
7. Обчислити молярну масу полістиролу, якщо характеристична в'язкість його розчину в толуолі при 20 °С становить 0,12 дл/моль.
8. При зміні в'язкості поліізопрену в толуолі отримані за допомогою капілярного віскозиметра такі дані:

C, г/л	0	1,94	3,24
τ витікання, с	171,5	234,0	282,6

Розрахувати значення відносної, питомої і приведеної в'язкості. Побудувати графік залежності приведеної в'язкості від концентрації. Визначити характеристичну в'язкість і константу Хагінса.

9. Визначити графічно константи в рівнянні Марка-Куна-Хаувінка, якщо для розчину каучуку:

M, а.о.м.	100,000	380,000
$[\eta]$, м ³ /кг	0,71	1,76

10. Розрахуйте масову частку золю SiO₂, якщо відомо, що його в'язкість на 10% більша за в'язкість дисперсійного середовища. Частинки SiO₂ мають сферичну форму, їх густина дорівнює 2,7 г/см³, густина дисперсійного середовища – 1 г/см³.

11. Використовуючи рівняння Ейнштейна, визначте в'язкість золю аргентуму(I) хлориду, якщо концентрація дисперсної фази дорівнює: а) 10% (мас.); б) 10% (об.). Частинки золю мають сферичну форму. Густина AgCl дорівнює 5,56 г/см³. Дисперсійне середовище має в'язкість 1 мПа·с, густину 1 г/см³.

12. Розрахувати молекулярну масу нітроцелюлози за даними характеристичної в'язкості розчину в ацетоні: $[\eta] = 0,204$; $K = 0,89 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,9$.

Список рекомендованої літератури:

1. Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2008. – С.440-452.
2. Хмельницький Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. – С. 356-360.
3. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія. – К.: Центр учбової літератури, 2009. – С.246-255.
4. Скоробогатий Я.П., Федорко В.Ф. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження. – Львів: Компакт-ЛВ, 2005. – С.120-122.

ЛІТЕРАТУРА ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПІДГОТОВКИ:

1. Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. Фізична і колоїдна хімія. – К: Центр учбової літератури, 2008. - 495 с.
2. Гомонай В., Гомонай О. Фізична хімія. – Ужгород, 2004. - 710 с.
3. Хмельницький Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988. - 400 с.
4. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия.- М: Высшая школа, 1988. 408 с.
5. Галинкер И.С., Медведев П.И. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1972. - 304 с.
6. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. - К.: Либідь, 1993. - 544 с.
7. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. - М.: Химия, 1975. - 584 с.
8. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М: Химия, 1978. - 620 с.
9. Скоробогатий Я.П., Федорко В.Ф. Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження. – Львів, 2005. – 245 с.
10. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. - М: Высшая школа, 1988. 383 с.
11. Білий О.В. Фізична хімія. – К.: Центр учбової літератури, 2002. – 364 с.
12. Галяс В.Л., Колотницький А.Г. Фізична і колоїдна хімія. – Львів: Стрийська міська друкарня, 2004. – 272 с.
13. Фізична і колоїдна хімія /О.А. Стрельцов та ін. – Львів: Ліга-Прес, 2002. – 455 с.
14. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1983. – 408 с.

ЗМІСТ

ВСТУП

1. Лабораторна робота № 1. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РОЗЧИНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ РЕЧОВИНИ.	8
2. Лабораторна робота № 2. ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РОЗКЛАДАННЯ ТІОСУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ.	28
3. Лабораторна робота № 3. ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ХРОМУ В ГРУНТОВОМУ РОЗЧИНІ.	45
4. Лабораторна робота № 4. ВИМІРЮВАННЯ ІНТЕНСИВНОСТІ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ РОЗЧИНУ РИБОФЛАВІНУ.	63
5. Лабораторна робота № 5. ВИЗНАЧЕННЯ БУФЕРНОЇ ЕМНОСТІ ГРУНТОВОГО РОЗЧИНУ.	78
6. Лабораторна робота № 6. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.	91
7. Лабораторна робота № 7. ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ І КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ЗА МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ.	101
8. Лабораторна робота № 8. ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ГРУНТОМ.	114
9. Лабораторна робота № 9. УТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ.	130
10. Лабораторна робота № 10. ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРУ ЧАСТИНОК ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ЗА МЕТОДОМ СПЕКТРУ МУТНОСТІ.	156
11. Лабораторна робота № 11. ВИЗНАЧЕННЯ ІЗОЕЛЕКТРИЧНОЇ ТОЧКИ ЖЕЛАТИНУ ЗА МЕТОДОМ НАБУХАННЯ.	166
12. Лабораторна робота № 12. ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ПОЛІМЕРУ ЗА МЕТОДОМ ВІСКОЗИМЕТРІЇ.	179