

Міністерство освіти і науки України
Національний університет водного господарства
та природокористування
Кафедра хімії та фізики

05-06-75

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни
«Фізична та колоїдна хімія, фізико-хімічні методи аналізу» для
здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського рівня) за
освітньо-професійною програмою «Екологія» спеціальності 101
«Екологія» денної та заочної форм навчання

Рекомендовано
науково-методичною радою з
якості ННІАЗ
Протокол № 9 від 18.05.2020 р.

Рівне – 2020

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни «Фізична та колоїдна хімія, фізико-хімічні методи аналізу» для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського рівня) за освітньо-професійною програмою програмою «Екологія» спеціальності 101 «Екологія» денної та заочної форм навчання [Електронне видання] / Буденкова Н. М., Мисіна О. І. – Рівне : НУВГП, 2020. – 70 с.

Укладачі: Буденкова Н. М., к.х.н., доцент кафедри хімії та фізики;
Мисіна О. І., ст. викладач кафедри хімії та фізики.

Відповідальний за випуск: Гарашенко В. І., канд.техн.наук, доцент, завідувач кафедри хімії та фізики.

Керівник групи забезпечення спеціальності 101 «Екологія» _____ (Буденкова О. О.)

© Буденкова Н. М.
Мисіна О. І., 2020
© НУВГП, 2020

ЗМІСТ

Стор.

Передмова	4
Лабораторна робота №1. Вивчення кінетики гомогенної хімічної реакції.....	5
Лабораторна робота №2. Вивчення рівноваги гомогенної реакції.....	9
Лабораторна робота №3. Вивчення адсорбції ацетатної кислоти активованим вугіллям.....	14
Лабораторна робота №4. Добування і вивчення властивостей колоїдних розчинів.....	19
Лабораторна робота №5. Одержання та властивості золю та драглів силікатної кислоти.....	23
Лабораторна робота №6. Визначення порогу електролітичної коагуляції золю ферум(III) гідроксиду. Стійкість і коагуляція колоїдних систем.....	28
Лабораторна робота №7. Одержання емульсій та Визначення їх типу. Добування пін та їх стабілізація.....	33
Лабораторна робота №8. Визначення ізоелектричної точки розчину желатини.....	38
Лабораторна робота №9. Фотоколориметричне визначення феруму(III) тіоціанатним методом.....	41
Лабораторна робота №10. Визначення масової частки калію дихромату в реактиві фотоколориметричним методом.....	47
Лабораторна робота №11. Фотоколориметричне визначення йонів Cu^{2+} в розчині	50
Лабораторна робота №12. Визначення концентрації розчину за показником заломлення.....	53
Лабораторна робота №13. Визначення концентрації кальцію хлориду і натрію бромиду в суміші сполученням об'ємного та рефрактометричного методів.....	57
Лабораторна робота №14. Потенціометричне визначення рН природних вод та ґрунтів.....	59
Лабораторна робота №15. Визначення концентрації Ni^{2+} методом паперової хроматографії.....	64
ЛІТЕРАТУРА	70

ПЕРЕДМОВА

Приєднання України до Болонської конвенції та інтеграція до єдиного європейського простору вищої освіти передбачає реформування школи шляхом впровадження кредитно-трансферної системи організації навчального процесу. Така система включає значний обсяг самостійної роботи, яка повинна мати відповідне методичне забезпечення.

Лабораторні роботи з навчальної дисципліни „Фізична та колоїдна хмія, фізико-хімічні методи аналізу” для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського рівня) за освітньо-професійною програмою "Екологія" спеціальності 101 "Екологія" максимально наближені до майбутньої спеціальності студентів, охоплюють основні розділи фізичної та колоїдної хімії, фізико-хімічних методів аналізу і спрямовані на більш поглиблене засвоєння знань.

В процесі виконання лабораторної роботи студенти повинні закріпити теоретичні знання з даного розділу програми, навчитися працювати з лабораторним посудом та приладами. Робота в лабораторії вимагає осмислення теоретичного матеріалу, з якими пов'язані досліди, тому студент повинен вивчити теоретичний матеріал з теми лабораторної роботи, який наведений у теоретичному вступі до кожної роботи. Обов'язкові знання студентів з правил техніки безпеки при роботі з приладами і відповідними реактивами, без чого не можна починати практичну частину роботи. При виконанні лабораторних робіт, які пов'язані з інструментальними методами аналізу, спочатку студент повинен ознайомитися з принципом роботи приладу та інструкцією по його використанню. Для знаходження концентрації досліджуваного розчину по аналітичному сигналу, заміряному приладом, треба використовувати метод калібрувального графіку. Тому в усіх роботах готують серію з 4-6 розчинів досліджуваної речовини з відомою концентрацією та вимірюють інструментально відповідний аналітичний сигнал. Будують калібрувальний графік в координатах: величина аналітичного сигналу (y) – концентрація (c). Отримують у викладача розчин з невідомою концентрацією та замірюють відповідний аналітичний сигнал цього розчину (Y_x). За калібрувальним графіком знаходять концентрацію невідомого розчину (C_x).

Лабораторна робота з відповідним оформленням в зошиті подається у вигляді звіту для захисту.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1. ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ГОМОГЕННОЇ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Хімічна кінетика вивчає швидкість хімічних процесів та залежність такої швидкості від різних факторів.

Швидкістю хімічної реакції називається зміна концентрації будь-якої речовини, що бере участь у реакції, за одиницю часу. Швидкість реакції на даний момент дорівнює

$$v = \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau} = \frac{\Delta C_M}{\Delta \tau} = \frac{dC_M}{d\tau}$$

Ця похідна береться за знаком „-“, якщо C – концентрація вихідної речовини, і зі знаком „+“, якщо C – концентрація продукту реакції.

На швидкість реакції впливають: природа реагуючих речовин, їх концентрація, температура, наявність каталізатора.

За законом діючих мас швидкість реакції пропорційна до добутку концентрації реагентів, взятих в степенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

Для реакції $aA + bB = eE + fF$ швидкість прямої реакції дорівнює

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

де v – швидкість хімічної реакції; C_A і C_B – концентрації реагуючих речовин; a і b – їх стехіометричні коефіцієнти; k – константа швидкості реакції, яка залежить від природи реагуючих речовин, від температури і від присутності каталізаторів, але не залежить від концентрації речовин.

У загальному випадку $V = kC_A^m \cdot C_B^n$, тобто показники степеня при концентраціях не обов'язково дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

Рівняння для швидкості реакції називається **кінетичним рівнянням реакції**. Стала k називається **константою швидкості реакції**. Вона дорівнює швидкості реакції при концентраціях реагентів, що дорівнюють одиниці.

Розрізняють молекулярність і порядок реакції. **Молекулярність реакції** визначається кількістю частинок, які беруть участь у кожному елементарному акті реакції. Існують моно-, бі-, тримолекулярні реакції. Схематично їх можна подати рівняннями:

$A = B + C$ – мономолекулярна реакція;

$A + B = C + E$ або $2A = B + C$ – бімолекулярна реакція.

Порядком реакції називають суму показників ступенів при концентраціях компонентів у кінетичному рівнянні реакції.

Для наведеної реакції порядок дорівнює $m + n$. Порядок реакції може бути цілим, дробовим або нульовим. Молекулярність і порядок реакції часто не збігаються внаслідок того, що реакція, як правило, складається з низки послідовних стадій, які мають різну швидкість. При цьому швидкість реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії.

Згідно з наближеним правилом Вант-Гоффа, підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції у 2-4 рази

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\left(\frac{t_2 - t_1}{10}\right)},$$

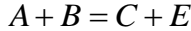
де γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, постійний у невеликому інтервалі температур.

У загальному випадку температурний коефіцієнт швидкості реакції можна розраховувати за константами швидкості для двох будь-яких температур

$$\gamma = \frac{v_{t+10}}{v_t} = \frac{k_{t+10}}{k_t}.$$

Порядок реакції можна встановити лише експериментально, вивчаючи зміну концентрації реагентів у часі. Здобуті дані підставляють у формули констант швидкості реакції першого, другого, третього порядку. Рівняння, яке дає постійне значення константи, відповідає порядку реакції.

Порядок однієї й тієї самої реакції може бути різним залежно від співвідношення концентрацій компонентів. Так, швидкість реакції



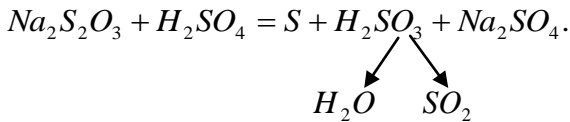
подається рівнянням $v = kC_A C_B$ (другий порядок).

Але якщо одну з речовин (наприклад, B) взяти у великому надлишку, то концентрація її практично не буде змінюватися, тому концентрацію C_B можна включити в константу, і тоді швидкість реакції $v = kC_A$ (перший порядок).

Прилади та реактиви. Сухі пробірки – 8 шт., секундомір, 2н розчин H_2SO_4 , розчин $Na_2S_2O_3$, дистильована вода.

Методика виконання роботи

Класичним прикладом гомогенної реакції є взаємодія між розчинами натрій тіосульфату і сульфатної кислоти, яка відбувається за рівнянням



Сірка утворює з водою колоїдний розчин – з’являється ледь помітна каламуть.

Для визначення швидкості реакції необхідно виміряти секундоміром час від моменту зливання розчинів до появи каламуті. Знаючи час перебігу реакції τ , легко визначити відносну швидкість реакції, яка є величиною, оберненою часу: $v = 1/\tau$.

На стінках восьми сухих пробірок проставте восковим олівцем номери: 1, 2, 3, 4, 1а, 2а, 3а, 4а. В перші чотири пробірки налейте з бюретки (відлік за нижнім меніском) по 6 мл 2н розчину сульфатної кислоти. В інші чотири пробірки налейте з бюреток вказане в таблиці (див. табл. 1) число мілілітрів розчину натрій тіосульфату і води. Наведену таблицю переписіть в лабораторний журнал.

Влийте вміст пробірки 1а в пробірку 1 та в той же час увімкніть секундомір, перемішайте розчини в пробірці, затуливши отвір її великим пальцем і перевертаючи дном

доверху і назад. Як тільки помітите слабку каламуть, вимкніть секундомір. Запишіть результат в таблицю.

Зробіть аналогічні досліди з розчинами в усіх інших пробірках. За одержаними даними побудуйте на міліметровому папері графік залежності між швидкістю реакції (вісь ординат) і концентрацією (вісь абсцис). Зручний масштаб: максимальна концентрація 9 см, максимальна швидкість 8 см. Графік вклейте в журнал.

Таблиця 1

№ пробірки	Об'єм, мл		Відносна концентрація $Na_2S_2O_3$ $\frac{a}{a+b}$	Час (за секундоміром), τ	Швидкість реакції $\times 100$ $v = \frac{100}{\tau}$
	розчину $Na_2S_2O_3$ a	H_2O b			
1а	6	0	1		
2а	4	2	2/3		
3а	3	3	1/2		
4а	2	4	1/3		

Перелік питань вхідного контролю знань

1. Що вивчає хімічна кінетика і яке вона має теоретичне і практичне значення?

2. Від яких чинників залежить швидкість реакцій у гомогенних і гетерогенних системах?

3. Що таке кінетичне рівняння? Напишіть кінетичні рівняння таких реакцій:

а) окиснення сульфур(IV) оксиду;

б) синтезу амоніаку;

в) взаємодії заліза з хлором.

4. Що таке порядок і молекулярність хімічних реакцій? Наведіть приклади реакцій, в яких порядок і молекулярність чисельно збігаються і в яких не збігаються.

5. Який фізичний зміст константи швидкості реакції? Запишіть рівняння для визначення констант швидкості реакцій нульового, першого і другого порядків.

6. Чому температура істотно впливає на швидкість хімічних реакцій і якими рівняннями описують цю залежність?

7. Що таке температурний коефіцієнт швидкості реакції і яке його чисельне значення?

8. Що таке активні молекули, енергія активації реакцій, проміжний комплекс?

9. Що таке каталіз? Яка роль каталізу в хімічній технології?

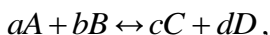
10. Які речовини називаються каталізаторами, інгібіторами? Наведіть приклади таких речовин.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2. ВИВЧЕННЯ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ ГОМОГЕННОЇ РЕАКЦІЇ

Більшість хімічних реакцій відбуваються не до повного зникнення вихідних речовин, а до певного стану хімічної рівноваги, при якому в реакційній суміші присутні як продукти реакції, так і вихідні речовини. У стані хімічної рівноваги концентрації всіх учасників реакції залишаються незмінними в часі за незмінних зовнішніх умов. Склад рівноважної суміші характеризується тим, що в ній концентрації вихідних речовин і концентрації кінцевих продуктів перебувають між собою в певному співвідношенні, яке визначається константою рівноваги.

Хімічні реакції, усі реагенти яких перебувають в одній фазі, називаються **гомогенними**. Прикладом гомогенних хімічних реакцій можуть бути реакції в розчинах.

Для хімічної реакції, записаної в загальному вигляді рівнянням



константа рівноваги задається рівнянням

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b},$$

де C – рівноважні концентрації учасників реакції.

Константа рівноваги для даної реакції залежить тільки від температури і не залежить від концентрації учасників реакції. Залежність константи рівноваги від температури виражається рівнянням ізохори хімічної реакції

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2},$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії внаслідок реакції (тепловий ефект реакції).

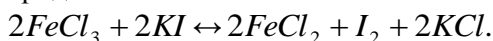
Інтегрування цього рівняння в невеликому інтервалі температури приводить до виразу

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1},$$

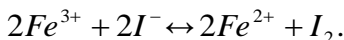
де K_1 і K_2 – константи рівноваги реакції при температурі відповідно T_1 і T_2 .

Коли відомі константи рівноваги для двох температур, за допомогою цього рівняння можна розрахувати тепловий ефект хімічної реакції.

У роботі досліджується реакція окиснення калій йодиду ферум(III) хлоридом



Оскільки реакція відбувається у розчині і речовини, що реагують, є сильними електролітами, то в йонній формі рівняння реакції має вигляд



Константа рівноваги цієї реакції виражається рівнянням

$$K_c = \frac{C_{Fe^{2+}}^2 \cdot C_{I_2}}{C_{Fe^{3+}}^2 \cdot C_{I^-}^2}.$$

Мета роботи. Дослідження рівноваги гомогенної реакції окиснення калій йодиду ферум(III) хлоридом, яка відбувається у водному розчині, при двох температурах; розрахунок константи рівноваги та теплового ефекту реакції.

Прилади і реактиви. Термостат, термометр, конічні колби з притертими пробками місткістю 100 мл – 2 од.,

місткістю 200 мл – 5 од., піпетки на 50 мл, 10 мл, бюретка на 25 мл, 0,03М розчин $FeCl_3$, 0,03М розчину KI , 0,01М розчин натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3$, розчин крохмалю, вода дистильована, лід.

Методика виконання роботи

В одну колбу з притертою пробкою місткістю 100 мл наливають за допомогою піпетки 50 мл 0,03М розчину $FeCl_3$, в другу – 50 мл 0,03М розчину KI . Колби ставлять в термостат з температурою за вказівкою викладача і витримують протягом 10-15 хв. Потім зливають розчини, колбу з реакційною сумішшю залишають в термостаті, фіксують час початку реакції (момент зливання розчинів).

Готують конічні колби місткістю 200 мл для титрування, вливають у кожену колбу 50 мл холодної води і ставлять їх охолоджувати на лід.

Періодично (через 10-20 хв.) з колби з реакційною сумішшю, не виймаючи її з термостата, відбирають піпеткою 10 мл проби і вливають її в колбу для титрування. При вливанні в холодну воду проба розбавляється й охолоджується, реакція при цьому різко гальмується, тому часом відбору проби вважається момент вливання її в воду. Відразу після відбору проби йод, який виділився в результаті реакції, швидко титрують 0,01М розчином натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3$ до блідо-рожевого забарвлення розчину, потім додають кілька краплин розчину крохмалю і продовжують титрування до зникнення синього забарвлення.

Проби для аналізу відбирають доти, доки кількість розчину натрій тіосульфату, яка пішла на титрування двох-трьох послідовно взятих проб, не буде практично однаковою, що свідчить про постійну концентрацію йоду, тобто про досягнення при перебігу реакції стану рівноваги.

Аналогічно проводять дослід за іншої температури (за вказівкою викладача).

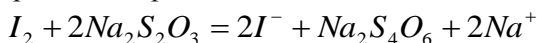
Обробка експериментальних даних

1. Для розрахунку константи рівноваги при кожній температурі необхідно визначити концентрації всіх учасників реакції в стані рівноваги, моль/л:

1) концентрація йоду C_{I_2} розраховується за результатами титрування

$$C_{I_2} = C_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot 0,5,$$

де $C_{Na_2S_2O_3}$ – молярність розчину натрій тіосульфату $Na_2S_2O_3$; V_1 – об'єм розчину натрій тіосульфату, який пішов на титрування йоду у стані рівноваги, мл; V_2 – об'єм проби, який відбирали для титрування, мл; 0,5 – коефіцієнт, який враховує, що згідно з рівнянням реакції



молярність йоду при титруванні вдвічі менша за молярність натрій тіосульфату;

2) концентрація йонів феруму Fe^{2+} ($C_{Fe^{2+}}$) згідно з рівнянням реакції вдвічі більша за концентрацію йоду C_{I_2}

$$C_{Fe^{2+}} = 2C_{I_2};$$

3) концентрація йонів феруму Fe^{3+} ($C_{Fe^{3+}}$) дорівнює різниці початкової концентрації $FeCl_3$ (C_{FeCl_3}) і рівноважної концентрації Fe^{2+}

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - C_{Fe^{2+}},$$

де початкова концентрація $FeCl_3$ розраховується з огляду на концентрацію вихідного розчину $FeCl_3$ ($C_{FeCl_3}^0$) та ступеня його розведення при змішуванні з розчином KI

$$C_{FeCl_3} = C_{FeCl_3}^0 \cdot \frac{a}{a+b},$$

де a і b – об'єми вихідних розчинів відповідно $FeCl_3$ та KI ;

4) концентрація йонів I^- (C_{I^-}) дорівнює різниці початкової концентрації KI (C_{KI}) та рівноважної концентрації I_2 (C_{I_2})

$$C_{I^-} = C_{KI} - 2C_{I_2},$$

де за аналогією з попереднім початкова концентрація KI розраховується з огляду на концентрацію вихідного розчину KI (C_{KI}^0) та ступеня його розведення при змішуванні з розчином $FeCl_3$

$$C_{KI} = C_{KI}^0 \cdot \frac{b}{a+b}.$$

2. При кожній температурі розраховують константу рівноваги за рівнянням

$$K_C = \frac{C_{Fe^{2+}}^2 \cdot C_{I_2}}{C_{Fe^{3+}}^2 \cdot C_{I^-}^2}.$$

3. Тепловий ефект реакції (Дж/моль) розраховують за значенням константи рівноваги для двох температур, виходячи з рівняння ізохори хімічної реакції

$$\Delta U = \frac{(\ln K_2 - \ln K_1)RT_2T_1}{T_2 - T_1}.$$

Перелік питань вхідного контролю знань

1. Що розуміють під поняттям „стан хімічної рівноваги“?
2. Назвіть критерії самочинного перебігу хімічних реакцій.
3. Наведіть математичний запис закону діючих мас.
4. Яке існує співвідношення між K_p і K_c для оборотних хімічних реакцій?
5. У якому випадку $K_p = K_c$?
6. У чому полягає суть принципу Ле Шательє?
7. Які чинники впливають на стан хімічної рівноваги?
8. На перебіг яких реакцій впливає тиск і як саме?
9. Поясніть вплив температури на стан хімічної рівноваги.

10. Як впливає зміна концентрації реагенту та продукту реакції на хімічну рівновагу?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3. ВИВЧЕННЯ АДСОРБЦІЇ АЦЕТАТНОЇ КИСЛОТИ АКТИВОВАНИМ ВУГІЛЛЯМ

Поверхня поділу фаз завжди є місцем виникнення силового поля внаслідок некомпенсованості молекулярних сил у міжфазному поверхневому шарі. Виникнення поверхні поділу між двома фазами супроводжується збільшенням вільної енергії (енергії Гіббса) на поверхні поділу.

Високодисперсні колоїдні системи через значну величину питомої поверхні, $S_{\text{плт}}$, мають значну поверхневу енергію Гіббса σ . Для сферичних часточок $S_{\text{плт}} = 6/d$, (d – діаметр частинки). Часто питому поверхню, $S_{\text{плт}}$, відносять до маси, m , дисперсної фази (дисперсійного середовища), тоді необхідно враховувати густину речовини, ρ . Для сферичних часточок $S_{\text{плт}} = 6/(d \cdot \rho)$.

Більшість явищ, які вивчаються в колоїдній хімії (капілярні явища, адсорбція, змочування, розтікання), є наслідком існування надлишкової поверхневої енергії. Відповідно до другого закону термодинаміки самовільно відбуваються процеси, спрямовані в напрямку зменшення величини G^S (G^S – надлишкова вільна енергія поверхні в ізобарно-ізотермічних умовах).

Адсорбцією називають самовільну зміну концентрації компонента в поверхневому шарі в порівнянні з об'ємною фазою, віднесена до одиниці площі поверхні (на латині *sorbeo* означає „поглинаю”, а *ad* означає „на”). Звичайно адсорбцію виражають у моль/м². Термін „адсорбція” об'єднує широке коло таких різних явищ, як адсорбція газів на твердій поверхні силікагелю або активованого вугілля (зокрема, це явище використовується у протигаззах), адсорбція барвників на волокні (фарбування тканин) тощо. У деяких випадках адсорбція може викривляти результати досліджень, що проводяться без її

врахування (через адсорбцію речовин на стінках посуду, на поверхні осадів тощо).

Розчинену речовину або газ, що адсорбується, називають **адсорбтивом**, речовину, що їх адсорбує – **адсорбентом**, а адсорбовану речовину – **адсорбатом** (за термінологією М.П.Пескова, адсорбат має назву „адсорбційний комплекс”). Про **позитивну адсорбцію** компонента говорять, якщо його концентрація в поверхневому шарі більша, ніж в об’ємній фазі, якщо ж концентрація цього ж компонента в поверхневому шарі менша, мова йде про **негативну адсорбцію**.

Процес, що є зворотним до адсорбції, називається **десорбцією**. В однокомпонентній системі можлива автоадсорбція. Можна дати ще одне визначення: **адсорбція** – це згущення розчиненої або газоподібної речовини на поверхні твердого тіла або рідини. Розрізняють **фізичну** (молекулярну, ван-дер-ваальсову) адсорбцію і **хімічну** (хемосорбцію). Йонний обмін є ще одним різновидом адсорбції. **Фізична адсорбція** завжди оборотна і вона відбувається самовільно. Рушійною силою фізичної адсорбції є спрямування системи до зменшення надлишкової поверхневої енергії шляхом зниження поверхневого натягу σ .

Хемосорбція необоротна. Іноді відбувається навіть зростання G^S , але для процесу утворення адсорбату в цілому: $\Delta G < 0$. Фактично мова йде про хімічну реакцію на поверхні. Отже, хемосорбція – це двовимірна хімічна реакція, що не виходить за межі поверхневого шару. Наприклад, внаслідок хемосорбції кисню на поверхні заліза продукти взаємодії (оксиди) утворюють плівку, непроникну для агресивних газів.

Завдяки явищу адсорбції можливе прискорення хімічних реакцій (гетерогенний каталіз). Адсорбент, згущуючи та орієнтуючи на своїй поверхні молекули одного або декількох учасників реакції, сприяє перебігу реакції, але сам до неї не вступає.

Величина адсорбції залежить від поверхні адсорбенту, природи адсорбтиву і його концентрації (тиску у випадку газів), температури тощо. Адсорбат прагне зайняти всю поверхню адсорбенту. Але цьому перешкоджає зворотний процес –

десорбція, викликана прагненням до рівномірного розподілу речовини. Для кожної концентрації адсорбтиву в середовищі, що оточує адсорбент, існує стан **адсорбційної рівноваги**.

Однією з особливостей адсорбції є **селективність (вибірковість)**, яка полягає в неоднаковій здатності компонентів розчину до адсорбції на поверхні. Кількісно це явище характеризується **коефіцієнтом розділення** – відношенням коефіцієнтів розподілу компонентів, що адсорбуються, який показує, у скільки разів відношення величин адсорбції компонентів, що розділяються, більше відношення їх рівноважних концентрацій в об'ємі розчину. Але коефіцієнти розподілу і розділення не залежать від співвідношення між кількостями адсорбенту (його поверхні) й розчину і тому не можуть характеризувати розподіл маси речовини між цими двома фазами.

Розподіл маси речовини характеризується **ступенем витягання і ступенем розділення**. **Ступінь витягання** – це відношення кількості речовини в одній з рівноважних фаз (в об'ємі розчину або в поверхневому шарі) до загальної її кількості; виражається в частках і процентах. **Ступінь розділення** визначається відношенням ступенів витягання компонентів, що розділяються.

Найбільш істотним чинником, який впливає на селективність адсорбції, є спорідненість компонентів до поверхні адсорбенту і до розчинника. Для прогнозування адсорбції речовин широко використовується правило зрівнювання полярності, запропоноване П.О. Ребіндером, згідно з яким речовина може адсорбуватися на поверхні поділу фаз, якщо внаслідок її адсорбції буде зрівнюватися полярність цих фаз. Інакше кажучи, адсорбція речовини C на межі поділу фаз, утворених речовинами A і B , буде відбуватися, якщо полярність речовини C лежить між значеннями полярності речовин A і B . Оскільки полярність речовини можна охарактеризувати за допомогою величини діелектричної проникності ϵ , то умовою для адсорбції сполуки C є

$$\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B \text{ або } \epsilon_B > \epsilon_C > \epsilon_A.$$

Саме на цьому засноване практичне застосування полярних адсорбентів (силікагель) для адсорбції поверхнево-активних речовин з неполярних середовищ, а неполярних адсорбентів (вугілля) – для адсорбції з полярних середовищ. Як приклад можна навести адсорбцію масляної кислоти з її розчину в бензені на силікагелі та адсорбцію масляної кислоти на вугіллі з її водного розчину. Причому діелектрична проникність цих речовин зменшується в ряду: силікагель > вода > масляна кислота > бензен > вугілля, а адсорбція відбувається відповідно до рядів: вода > масляна кислота > вугілля; силікагель > масляна кислота > бензен.

Мета роботи. Вивчення адсорбційної рівноваги на межі поділу твердий адсорбент-розчин.

Прилади та реактиви. Мірна колби на 100 мл, конічні колби на 250 мл, лійки, фільтрувальний папір, механічна мішалка, бюретки. 0,1 н розчин $NaOH$, фенолфталеїн, 0,5 н розчин ацетатної кислоти, активоване вугілля.

Методика виконання роботи

Для вивчення адсорбції ацетатної кислоти на активованому вугіллі з вихідного розчину CH_3COOH методом послідовного розведення готують шість розчинів кислоти по 100 мл (концентрації вказує викладач). Активоване вугілля ретельно розтирають у ступці, а потім зважують шість порцій по 1,0 г.

До 100 мл кожного з приготованих розчинів ацетатної кислоти додають по 1,0 г вугілля, після чого закриті колби з вмістом збовтують на механічній мішалці протягом 30 хв. Потім розчини відфільтровують, а в отриманому фільтраті визначають концентрації кислоти після адсорбції.

Концентрацію вихідного розчину ацетатної кислоти і розчинів після адсорбції та фільтрації визначають титруванням розчином $NaOH$ з відомою концентрацією в присутності фенолфталеїну до появи стійкого слабо-рожевого забарвлення

розчину, що досліджується. Концентрацію кислоти розраховують за співвідношенням

$$C_K V_K = C_L V_L,$$

де C_K і C_L – концентрації розчинів ацетатної кислоти і $NaOH$ (моль/л); V_K – об'єм кислоти, що був взятий для титрування; V_L – об'єм лугу, що пішов на титрування. Для титрування беруть три порції розчину, що аналізується. Концентрацію розраховують як середнє арифметичне результатів титрування трьох порцій.

Величина адсорбції A визначається за різницею концентрацій розчину ацетатної кислоти до (C_0) і після (C) адсорбції

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V,$$

де m – маса вугілля; V – об'єм розчину кислоти, що був взятий для досліджу.

Будують ізотерму адсорбції в координатах $1/A$ від $1/C$ і визначають A_∞ і K . Усі результати заносяться до таблиці 2.

Таблиця 2

№ колби	V_K	V_L	C_0	C	$\Delta C = C_0 - C$	A	$1/A$	$1/C$	A_∞	K

За рівнянням $S_{\text{пит.}} = A_\infty \cdot N_A \cdot S_M$ (S_M – площа, яку займає одна молекула адсорбенту в насиченому адсорбційному шарі; N_A – число Авогадро), розраховують питому поверхню адсорбенту, $S_{\text{пит.}}$, вважаючи, що площа, яку займає одна молекула, S_M , для багатьох одноосновних жирних кислот становить $0,2 \text{ нм}^2$.

Обробка експериментальних даних

1. Занести в таблицю експериментальні дані.
2. Побудувати залежність у координатах $1/A-1/C$ і визначити A .

3. Розрахувати константу адсорбційної рівноваги K .
4. Розрахувати питому концентрацію адсорбенту.

Перелік питань вхідного контролю знань

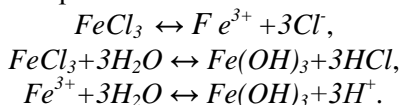
1. Дати визначення процесу адсорбції. Що таке адсорбтив, адсорбент, адсорбат?
2. Як класифікують речовини за їх впливом на поверхневий натяг розчинів? Чому молекули ПАВ у водних розчинах адсорбуються на межі поділу фаз?
3. Процес фізичної адсорбції оборотний. Для яких видів адсорбції він може бути необоротним?
4. Від яких чинників залежить адсорбція на межі поділу тверде тіло-розчин?
5. Від яких чинників залежить сорбція газу на твердій поверхні?
6. У чому полягає теорія адсорбції Ленгмюра?
7. Найважливіші адсорбенти.
8. Що таке катіоніти і аніоніти та як їх класифікують?
9. Як за допомогою йоннообмінної адсорбції одержати знесолену воду?
10. Які фізико-хімічні принципи покладені в основу хроматографії?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4. ДОБУВАННЯ І ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ

Гетерогенними дисперсними системами називаються системи, які складаються з дисперсної фази та дисперсійного середовища, які є взаємно розчинними. **Колоїдними розчинами** або **золями** називають гетерогенні дисперсні системи, де діаметр частинок дисперсної фази знаходиться в межах $10^{-9} < d < 10^{-7}$ м. **Колоїди** поділяють на **ліофобні** та **ліофільні**. Характерною особливістю ліофобних колоїдів є те, що між часточками дисперсної фази і дисперсійним середовищем немає взаємодії (Ag_2S , $AgCl$, колоїдна сірка), тоді як ліофільні

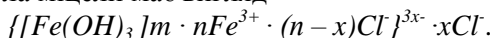
колоїди характеризуються взаємодією, наприклад, розчин крохмалю, білки. Добувають колоїдні розчини методом диспергування, конденсації та в результаті гідролізу солей багатозарядних залишків слабких електролітів, таких, як $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, в результаті реакції обміну між солями.

Внаслідок електролітичної дисоціації реагентів і гідролізу солі в розчині спостерігається наявність таких йонів



Всередині міцели утворюється агрегат, який складається з m молекул $Fe(OH)_3$. Згідно з правилом Панета-Фаянса, n йонів Fe^{3+} адсорбуються на поверхні агрегату, утворюючи шар потенціал утворюючих йонів, які, в свою чергу наближують (притягують) до себе частину протийонів $x \cdot Cl^-$. Агрегат разом з адсорбованими на ньому потенціал-йонами називається **ядром міцели**. Ядро і адсорбований шар протийонів складають колоїдну часточку або гранулу. Колоїдна часточка має величину заряду, який складається з суми потенціалутворюючих йонів і протийонів адсорбційного шару. Знак заряду колоїдної часточки завжди такий самий, який має потенціал-йон. Заряд гранули компенсується зарядами йонів протилежного знаку дифузного шару, тому в цілому міцела є електронейтральною часточкою. Отже, у міцели розрізняють агрегат, ядро, адсорбційний шар, колоїдну часточку і дифузний шар протийонів.

Формула міцели має вигляд



На межі різнойменно заряджених адсорбційного і дифузного шарів міцели виникає подвійний електричний шар, потенціал якого називається **електрокінетичним** або дзета (ζ -) **потенціалом**.

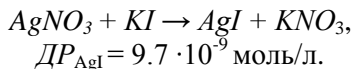
Мета роботи. Вивчення способів добування колоїдних розчинів, визначення знаку заряду одержаних золів.

Прилади та реактиви. Конічна колба на 100 мл, мірні циліндри, фільтрувальний папір, стакани, 0,05 н KI , 0,05 н $AgNO_3$, 2% $FeCl_3$, розчин $K_4[Fe(CN)_6]$.

Методика виконання роботи

1. Одержання золів аргентум йодиду.

Щоб приготувати колоїдний розчин аргентум йодиду необхідно змішати малокоцентровані розчини аргентум нітрату і калій йодиду. При цьому утворюється аргентум йодид за рівнянням



При змішуванні відносно концентрованих розчинів калій йодиду і аргентум нітрату випадає осад аргентум йодиду. При змішуванні мало концентрованих розчинів утворюються кристали аргентум йодиду колоїдного ступеня дисперсності.

Залежно від того, надлишок якого реагенту буде взято – аргентум нітрату чи калій йодиду, колоїдні часточки аргентум йодиду набувають позитивного або негативного заряду. При надлишку аргентум нітрату в розчині після реакції зберігається певна частина йонів Ag^+ , які адсорбуються кристалами AgI . В цьому випадку часточки AgI набувають позитивного заряду. Якщо буде надлишок калій йодиду то в розчині після реакції з аргентум нітратом залишиться певна кількість йонів I^- , які адсорбуються часточками AgI . Відповідно часточки набувають негативного заряду.

В пробірку піпеткою наливають 20 мл 0,05 н розчину калій йодиду і дають з бюретки, енергійно перемішуючи або збовтуючи, 16 мл 0,05 н розчин аргентум нітрату.

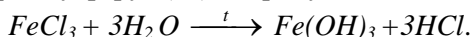
Видозмінюють дослід: в іншу пробірку наливають 20 мл 0,05 н розчину аргентум нітрату і додають 16 мл 0,05 н розчину KI . Визначають заряд часточок у кожному розчині (див. розділ 4 Капілярний аналіз).

Скласти формули міцел у I і II випадку.

2. Приготування золю ферум(III) гідроксиду.

В конічну колбу ($V = 100$) наливають 50 мл дистильованої води і нагрівають до кипіння. В киплячу воду по краплях приливають 15 мл 2%-го розчину ферум(III) хлориду. Через декілька хвилин утворюється вишнево-червоний золь ферум(III)

гідроксиду. Золь ферум(III) гідроксиду утворюється внаслідок швидкого гідролізу ферум(III) хлориду



Ступінь гідролізу тим вищий, чим вища температура і менша концентрація солі. При кипінні, в результаті інтенсивного перемішування розчину, ферум(III) хлорид з швидкістю, яка перевищує швидкість гідролізу, рівномірно розподіляється по всьому об'єму води. Це виключає можливість місцевого утворення відносно великих концентрацій ферум(III) гідроксиду і відповідно утворення кристалів, які за величиною перевищують колоїдні часточки. Скласти формулу міцели золю $Fe(OH)_3$.

3. Приготування золю берлінської блакиті.

До 40 мл розбавленого розчину калій гексаціаноферату(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ по краплях добавляють 1-2 мл 2%-го розчину ферум(III) хлориду.

Для порівняння готують 40 мл концентрованого розчину калій гексаціаноферату(II) концентрації 20 г/л і добавляють 10-20 мл 2%-го розчину ферум(III) хлориду. Скласти формулу міцели золю берлінської блакиті.

4. Капілярний аналіз.

Знак електричного заряду колоїдних часточок або макромолекул можна визначити за допомогою капілярного аналізу. Для цього використовують фільтрувальний папір, в якому пори мають достатню ширину.

При зануренні паперу у воду целюлозні стінки капілярів, внаслідок вибіркової адсорбції йонів OH^- , набувають негативного заряду, вода відповідно заряджується позитивно.

Якщо смужку паперу не повністю занурити, то вода під дією капілярних сил (поверхневого натягу) підніматиметься по капілярах паперу. Негативно заряджені колоїдні часточки підніматимуться разом з водою, не піддаючись силам притягання. Позитивно заряджені часточки притягуються до негативно заряджених стінок капілярів, тому висота підйому їх значно менша. Істотну різницю у висоті підйому золів можна

використовувати для визначення знака заряду або для розділення забарвлених золів.

Виконання роботи

Розчини двох золів аргентум йодиду, ферум(III) гідроксиду і берлінської блакиті наливають у маленькі стакани на однакову висоту і занурюють у них однаково вузькі смужки фільтрованого паперу. Верхні краї смужок паперу приклеюють до планки, яку закріплюють у горизонтальному положенні в штативі. Через 20-30 хв. вимірюють висоту підйому і роблять висновок про знак заряду золю.

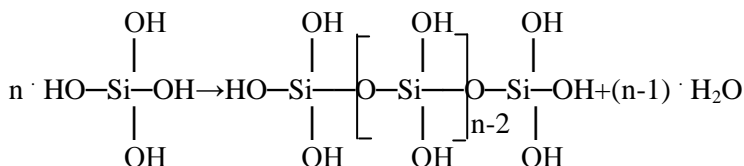
Перелік питань вхідного контролю знань

1. Які розчини називаються колоїдними, як їх класифікують?
2. Що таке ліофільні золі?
3. Що таке ліофобні золі?
4. Які є методи одержання колоїдних розчинів?
5. З чого складається міцела?
6. Що визначає знак колоїдної часточки?
7. Що таке коагуляція? Які фактори впливають на процес коагуляції?
8. Скласти формулу міцели золю аргентум хлориду, який одержують при взаємодії аргентум нітрату та калій хлориду.
9. Що таке електрокінетичний потенціал?
10. Чим відрізняється адсорбційний шар від дифузного шару?

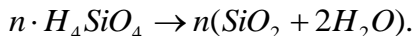
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5. ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЗОЛЮ ТА ДРАГЛІВ СИЛКАТНОЇ КИСЛОТИ

Силікатні кислоти добувають з їх солей. Загальна формула силікатних кислот $nSiO_2 \cdot mH_2O$, де n і m набувають різних значень. Якщо $n=m=1$, кислоті відповідає формула

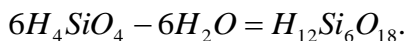
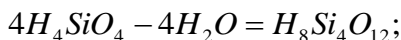
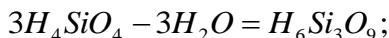
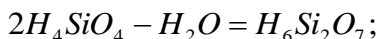
H_2SiO_3 (метасилікатна кислота). При інших значеннях n і m утворюються ізополікислоти (похідні ортосилікатної кислоти H_4SiO_4 , $H_6Si_2O_7$, $H_8Si_3O_9$, $H_{12}Si_4O_{12}$, $H_{12}Si_6O_{18}$ (ди-, три-, тетра- і гексаметасилікатні кислоти)



або в загальному вигляді



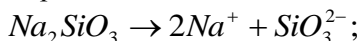
Вважається, що ізополікислоти відповідають ступеням полімеризаційного зневоднення ортосилікатної кислоти

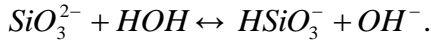


Разом з тим більшість природних силікатів можна розглядати як солі поліметасилікатної кислоти (H_2SiO_3) $_n$.

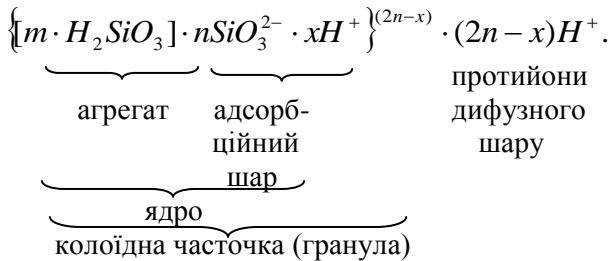
В розчині тверді частинки силікатних кислот шляхом агрегації укрупнюються до колоїдних розмірів (1-100 нм). Окремі колоїдні частинки мають складну будову і називаються міцелами.

Внаслідок електролітичної дисоціації реагентів і гідролізу солі в розчині спостерігається наявність таких йонів

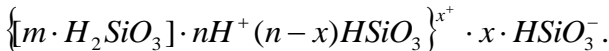




В середині міцели утворюється агрегат, який складається з m молекул H_2SiO_3 . Згідно з правилом Панета-Фаянса, n йонів SiO_3^{2-} – адсорбуються на поверхні агрегату, утворюючи шар потенціал- визначальних йонів, які, в свою чергу, притягують до себе частину протийонів xH^+ . Агрегат разом з адсорбованими на ньому потенціалвизначальними йонами називається ядром міцели. Ядро і адсорбований шар протийонів складають колоїдну часточку або гранулу. Колоїдна часточка має величину заряду, який складається з суми зарядів потенціалвизначальних йонів і протийонів адсорбційного шару. Знак заряду колоїдної часточки завжди такий самий, який має потенціалвизначальний йон. Заряд гранули компенсується зарядами йонів протилежного знаку дифузійного шару, тому в цілому міцела є електронейтральною часточкою. Отже, у міцели розрізняють агрегат, ядро, адсорбційний шар, колоїдну часточку і дифузійний шар протийонів:



За певних умов (надлишкова концентрація H^+) формула міцели може бути такою



Прилади та реактиви. Пробірки, стакани на 100, 200 мл. Розчин натрій силікату ($\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$, 15%-ий); розчин CH_3COOH (50%-ий); хлоридна кислота ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$); розчин $Pb(CH_3COO)_2$ (насич.); Zn – металічний (паличка); кристали солей $FeCl_3$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$. Силікагель і алюміній

оксид. 0,1%-ні розчини созину та метиленової сині, розведені розчини $FeCl_3$, $CuSO_4$; концентрований розчин KOH; кристалічний натрій фторид.

Методика виконання роботи

Мета роботи. Дослідити експериментально колоїдні властивості силікатної кислоти.

1. Одержання золю силікатної кислоти. До розчину розведеної (1:5) хлоридної кислоти (1/3 пробірки) додати при перемішуванні 8-10 крапель розчину натрій силікату ($\rho = 1,16$ г/мл). Написати молекулярне та йонно-молекулярне рівняння реакції. Скласти схему будови міцели, визначити заряд колоїдної часточки.

2. Одержання гелю силікатної кислоти. В пробірку налити 2-4 мл концентрованого розчину натрій силікату і по краплям додавати розчин хлоридної кислоти, струшуючи пробірку до утворення драглистого осаду силікатної кислоти. Скласти рівняння реакції. Чим відрізняються гелі від золів?

3. Дослідження швидкості поширення кристалізації в драглях. До 10-20 мл 15%-го розчину натрій силікату додавати 50%-ий розчин ацетатної кислоти до кислої реакції розчину, потім додати 10 мл насиченого розчину плюмбум(II) ацетату. Через деякий час розчин твердіє. В одержаний драгель вставити цинкову паличку. В другу пробірку налити насичений розчин плюмбум(II) ацетату і також вставити цинкову паличку. Спостерігати утворення в драглях голок і кристалів свинцю, тоді як у розчині солі свинець виділяється у вигляді губки. Причиною цього є те, що в драглях швидкість утворення зародків невелика. Тому окремі зародки ростуть до великих кристалів. Замалювати їх.

4. Дослідження явища осмосу при утворенні силікатів металів. В стакан ємністю 200 мл наливають розчин натрій силікату ($\rho = 1,16-1,17$ г/см³) і кидають в нього кристали ферум(III), купрум(II), цинк, нікол(II), кобальт(II) хлоридів. Через деякий час кристали починають рости.

Суть явища, що відбувається полягає у наступному. При взаємодії кристалу солі з натрій силікатом утворюється плівка

з нерозчинного силікату у вигляді комірки. Ця комірка має властивості мембрани. Через неї відбувається дифузія молекул води із зовнішнього, більш розведеного розчину, в комірку, яка містить більш концентрований розчин солі. Внаслідок цього комірка розширюється і плівка, не втримуючи осмотичного тиску, лопається. На місці розриву утворюється нова плівка і процес проникнення води крізь плівку повторюється. Знову відбувається розрив плівки і т.д. таким чином відбувається ріст деревоподібних утворень. Подібні осмотичні процеси відбуваються в рослинних клітинах, ґрунті, при затворенні в'язучих матеріалів, тому їх вивчення має велике практичне значення.

5. Залежність адсорбції від хімічної природи адсорбенту. Гетерополярні адсорбенти кислотного характеру добре адсорбують з розчинів основні фарбники і, навпаки, основні адсорбенти добре адсорбують кислотні фарбники.

Прикладом адсорбенту кислотного характеру є силікагель, а основного – алюміній оксид.

В дві пробірки насипають по 0,5-1,0 г силікагелю, а в інші дві – таку саму кількість алюміній оксиду. В першу пробірку з силікагелем наливають 10 мл 0,1%-го розчину созини, а в другу – такий самий об'єм 0,1%-го розчину метиленової сині. Такі ж розчини фарбників додають до алюміній оксиду. Після збовтування пробірок порівняти кольори адсорбентів. Записати спостереження на висновки.

6. Гідроліз солі силікатної кислоти. В пробірку налити 1-2 мл розчину натрій силікату, додати 1-2 краплі фенолфталеїну. Що спостерігається? Скласти йонно-молекулярне рівняння реакції.

7. Спільний гідроліз солей. В дві окремі пробірки налити по 2-4 мл розчинів ферум(III) хлориду і купрум(II) сульфату, а потім в кожен пробірку додати таку ж кількість теплового розчину натрій силікату. Записати спостереження. Написати йонно-молекулярні рівняння реакцій.

Перелік питань вхідного контролю знань

1. Що таке осмос і осмотичний тиск?

2. Сформулюйте закон Вант-Гоффа і напишіть його математичний вираз для розведених розчинів неелектролітів.
3. Дайте визначення поняття золь, гель, тиксотропія.
4. Якими методами одержують золі?
5. Якими методами одержують гелі?
6. Які речовини є стабілізаторами золів та який механізм їх дії?
7. Яка будова колоїдних часточок? Назвіть складові частини міцели.
8. Сформулюйте правило Панета-Фаянса.
9. Наведіть приклад золю, який одержано за допомогою реакції обміну. Напишіть формулу його міцели.
10. Охарактеризуйте селікагель як адсорбент.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6 **ВИЗНАЧЕННЯ ПОРОГУ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ** **КОАГУЛЯЦІЇ ЗОЛЮ ФЕРУМ(III) ГІДРОКСИДУ.** **СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ**

Маючи величезну поверхню поділу фаз, велику вільну поверхневу енергію, колоїдні системи принципово термодинамічно нестійкі і тому в таких системах підвищується ймовірність зворотнього процесу зчеплення часточок в агрегати коагуляції.

Коагуляція – процес укрупнення колоїдної системи за рахунок зчеплення, виникає внаслідок агрегативної стійкості систем.

Коагуляція відбувається під впливом різних факторів: введення електролітів, неелектролітів, заморожування, кипіння, довготривалого перемішування, дії сонячного світла, введення сторонньої твердої фази.

Мінімальна концентрація електроліту, що зумовлює повну коагуляцію золю, називається **порогом коагуляції (П_к)** і виражається в ммоль/л.

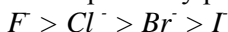
За правилом Шульце-Гарді коагулюючу дію має йон протилежного знаку по відношенню до заряду поверхні колоїдних часточок.

Пороги коагуляції електролітів з однозарядними коагулюючими йонами в 50-80 разів більші порівняно з двозарядними, і в 500-800 разів більші порівняно з тризарядними.

Пороги коагуляції солей лужних металів по відношенню до негативно заряджених золів, як правило, збільшуються в ліотропному ряду



Однозарядні аніони за їх впливом на позитивно заряджені золі також розміщуються в ліотропному ряду



за порядком зменшення порогів коагуляції.

Критеріями стійкості для двох граничних випадків коагуляції є нейтралізаційна і концентраційна коагуляція.

Концентраційна коагуляція характерна для сильно заряджених золів і суспензій. Дерягін і Ландау встановили критерій стійкості сильно заряджених золів при концентраційній коагуляції

$$П_K = C \frac{\varepsilon(kT)^5}{A^6 e^6 z^6},$$

де $П_K$ – поріг концентраційної коагуляції електроліту; C – константа, яка залежить від заряду катіона і аніона; ε – діелектрична проникність; A – константа сил притягання; e – заряд електрона; z – заряд йона-коагулятора.

Поріг нейтралізаційної коагуляції ($П_H$) обернено пропорційний квадрату величини заряду йона-коагулятора (правило Ейлера-Кофа)

$$П_H = \frac{k}{z^2},$$

де k – константа швидкості коагуляції.

Теоретичним обґрунтуванням правила Шульце-Гарді для концентраційної коагуляції є закон шостого степеня – z^6 – Дерягіна

$$P_H = kz^{-6},$$

де z – заряд йона, що зумовлює коагуляцію, тобто протийона.

В реальних системах концентраційний і нейтралізаційний механізми коагуляції діють спільно.

Коагуляція колоїдних систем відбувається з різною швидкістю. **Швидкістю коагуляції** ν називається зменшення чисельної концентрації ν часточок системи за одиницю часу τ

$$\nu = -\frac{d\nu}{d\tau}.$$

Згідно з теорією швидкості коагуляції М. Смолуховського процес коагуляції описується кінетичним рівнянням хімічної реакції другого порядку

$$\sum \nu = \frac{\nu_0}{1 + K\nu_0\tau},$$

де ν_0 – початкова кількість часточок; K – константа швидкості коагуляції, яка дорівнює

$$K = 4\pi DR,$$

де D – коефіцієнт дифузії; R – радіус сфери притягання часточок (критична відстань, на яку повинні наближатися часточки, щоб відбулося злипання).

Поріг швидкої коагуляції визначають за пороговим об'ємом електроліта (V_K), при якому оптична густина золю досягає максимального значення і при подальшому додаванні електроліта не змінюється. Значення C_K обчислюються за формулою

$$C_K = \frac{C_{EL} V_K}{V(\text{золю})},$$

де C_{EL} – концентрація введеного електроліта, ммоль екв/л, V – об'єм золю, мл.

Мета роботи. Дослідження процесу коагуляції золю ферум (III) гідроксиду; експериментальним шляхом визначення порогу коагуляції.

Прилади та реактиви. Колба на 250 мл, 6 пробірок, КФК, розчин ферум(III)хлориду (2 %), розчин натрій ацетату, натрій сульфату.

Методика виконання роботи

1. Приготування золю ферум(III) гідроксиду.

В колбу на 250 мл наливаємо 200 мл дистильованої води і нагріваємо до кипіння. В киплячу воду додаємо 10 мл розчину ферум(III) хлориду до одержання золю $Fe(OH)_3$, який забарвлюється в червоно-коричневий колір. Розчин охолоджується до кімнатної температури.

2. Коагуляція золю $Fe(OH)_3$ розчином CH_3COONa .

В 6 пробірок відміряємо по 10 мл золю, а потім в кожену пробірку додають відповідний об'єм води і розчину CH_3COONa , згідно таблиці 3.

Таблиця 3

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6
Об'єм золю, мл	10	10	10	10	10	10
Об'єм води, мл	10	9	8	7	6	5
Об'єм електrolіта, мл	0	1	2	3	4	5
<i>D</i>						

Для кожного розчину вимірюють значення оптичної густини (D), використовуючи КФК, при довжині хвилі $\lambda = 480$ і товщині кювети $l = 50$ мм. Значення оптичної густини записують в таблицю 4.

3. Коагуляція золю $Fe(OH)_3$ розчином Na_2SO_4 .

В 6 пробірок наливають по 10 мл золю додають відповідний об'єм води і розчину електrolіта згідно таблиці 5 і вимірюють оптичну густину кожного розчину, записуючи значення в таблицю 4.

Таблиця 4

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6
Об'єм золю, мл	10	10	10	10	10	10
Об'єм води, мл	10	9	8	7	6	5
Об'єм електроліта, мл	0	1	2	3	4	5
D						

За одержаними даними будують графіки залежності $D = f(V_{\text{елект}})$, за якими знаходять порогові об'єми електроліту (V_K), які викликають швидку коагуляцію золю. За формулою визначають значення C_K кожного електроліта. Порівняти знайдені значення C_K для обох електролітів і пояснити їх відповідності з правилом Шульце-Гарді.

Перелік питань вхідного контролю знань

1. Що таке процес коагуляції?
2. Що впливає на процес коагуляції?
3. Що таке поріг коагуляції?
4. Які з розчинників електролітів будуть посилювати процес коагуляції золю $Fe(OH)_3$: а) Na_2SO_4 ; б) Na_3PO_4 ; в) Na_2CO_3 ; г) $NaCl$.
5. Що таке швидкість коагуляції? Які фактори впливають на швидкість коагуляції?
6. Які речовини називають коагулянтами?
7. За якими рівняннями визначається поріг коагуляції, записати математичний вираз цього рівняння.
8. Що таке поріг нейтралізації? Чим він відрізняється від порогу коагуляції?
9. Що таке пороговий об'єм електроліта?
10. Як впливає зміна концентрації коагулятора на швидкість коагуляції?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7. ОДЕРЖАННЯ ЕМУЛЬСІЙ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ ТИПУ. ДОБУВАННЯ ПІН ТА ЇХ СТАБІЛІЗАЦІЯ

Емульсіями називаються дисперсії рідин в рідких дисперсійних середовищах, які взаємно нерозчинні. У зв'язку з цим часточки дисперсної фази і дисперсійного середовища повинні різко відрізнитися за полярністю. Тому особливістю емульсій є можливість утворення емульсій двох типів: прямої і зворотної. Більш полярною рідиною звичайно є вода (*B*), малополярну рідину прийнято називати „масло” (*M*). В зв'язку з цим пряму емульсію позначають *M/B* (емульсії I роду), а обернену – *B/M* (емульсії II роду). Можливі також так звані „множинні емульсії”, в яких дисперсійне середовище частково дисперговане в краплинах дисперсної фази.

Емульсії за концентрацією дисперсної фази поділяють на три групи: 1) розведені (з концентрацією дисперсної фази не вище 0,1% об'єму емульсії); 2) концентровані (з концентрацією дисперсної фази 0,1-70% об'єму); 3) висококонцентровані (з вмістом дисперсної фази вище 70% об'єму емульсії).

Щоб визначити тип емульсії застосовують різні методи. Так, додавання до емульсії фарби, яка розчиняється тільки в одній з рідин (водорозчинної або маслорозчинної) відповідне забарвлення має можливість визначити тип емульсій. Інколи застосовують метод розбавлення. Якщо емульсія легко розбавляється водою, то вода є дисперсійним середовищем, тобто це емульсія типу *M/B* і навпаки емульсія типу *B/M* легко розбавляється „маслом”.

Тип емульсії можна встановити також кондуктометричним методом. Якщо дисперсійним середовищем є вода, електропровідність якої висока, то це емульсія типу *M/B*. В той же час електрична провідність емульсій типу *B/M* дуже низька.

Під дією ультрафіолетового випромінювання в темряві емульсії *B/M* флуоресціюють на відміну емульсій типу *M/B*, які забарвлення звичайно не набувають.

Легко встановити тип емульсії нанесенням краплини емульсії на фільтруваний папір. Якщо пляма швидко розпливається, а в центрі залишається невелика краплинка („масло”), то це емульсія типу *M/B*.

Піна – дисперсія газу або повітря в рідкому або твердому середовищі. Тому існують як рідкі так і тверді піни. Піни це типові ліофобні системи. Розрізняють розбавлені дисперсії газу в рідині, які називаються газовими емульсіями. Такі піни містять більше 70% газової фази в об’ємі піни. У концентрованих пінах газоподібна фаза є основною (до 99% об’єму) частиною системи. Піни поділяються на розбавлені і концентровані.

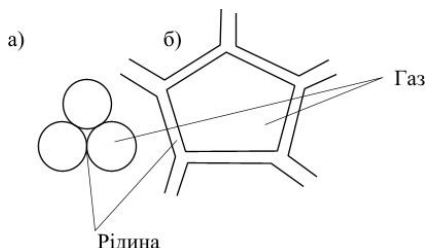


Рис. 1. Схеми будови комірок піни: а – сферичної; б – п’ятикутної

В пінах комірки, які заповнені газовою фазою (повітрям) розділені тонкими плівками дисперсійного середовища (рис 1). Комірки можуть мати правильну сферичну форму (рис. 1 а), а при стикуванні комірок вони набувають форму багатогранників (рис. 1 б). Характерною коміркою піни є пентагональний додекаедр. Це дванадцятигранник з п’ятикутними гранями, що має 30 ребер і 20 вершин (рис. 2).

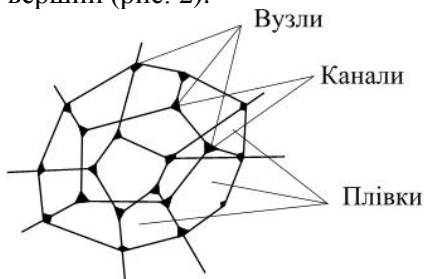


Рис. 2. Комірка пентагонального додекаедру

Як і всі дисперсні системи, які володіють надлишковою поверхневою вільною енергією, піни є термодинамічно нестійкими. Тому газові бульбашки в рідині швидко коалесціюють або лопаються і піна руйнується.

Утворення стійких пін можливе тільки при наявності стабілізаторів-піноутворювачів. Піноутворювачами є ПАР, які поділяють на два типи: 1) першого роду – зменшують величину поверхневого натягу (нижчі спирти і кислоти); 2) другого роду – на поверхні розподілу утворюють міцні адсорбційні драглеподібні плівки (мила, алкалоїди, таніни, деякі барвники, білки, карбометилцелюлоза тощо).

Піни, що утворюються за допомогою піноутворювачів, мають велику механічну міцність структурованих адсорбційних шарів. Стінки комірок таких пін можна розглядати як такі, що утворені двома двомірними конденсованими (твердими) плівками. Рідини, які здатні тверднути, утворюють тверді піни (пемза, пінопласт, пінополістирол тощо).

Мета роботи.

1. Добування емульсії, визначення її типу, стабільності; добування зворотної емульсії.
2. Добування піни і вивчення впливу ПАР і електролітів на її стійкість.

Прилади і реактиви. Стакан на 250 мл, пробірки, циліндри, 0,5 М розчин $MgCl_2$, олія, 15 % розчин Na_2CO_3 , 20 % розчин $CaCl$, метиленовий синій, судан I, розчин желатини 8г/л.

Методика виконання роботи

1. Добування емульсії М/В і визначення її стабільності.

Готують розчини ПАР об'ємом 40 мл шляхом розбавлення вихідного розчину (0,1 М розчин натрій олеату) згідно з даними таблиці 5.

Таблиця 5

Номер колби	1	2	3	4
Об'єм розчину ПАР	10	20	30	40
Об'єм води	30	20	10	-

Потім добувають емульсію за допомогою мішалки. Для цього в стакан ємністю 250 мл наливають 12,5 мл розчину ПАР і при перемішуванні додають з бюретки 37,5 мл вазелінового масла протягом 10 хв. Після введення масла продовжують перемішування ще 10 хв. Таким же чином готують емульсії з іншими розчинами ПАР.

Після добування емульсії 10 мл її переливають з циліндра у пробірку і визначають час її розшарування на дві макрофаги.

Решту частину емульсії переносять у стакан і визначають її тип таким чином:

1. Краплину емульсії і краплину води розмішують на предметному склі і скло нахилиють так, щоб краплини злилися. Якщо краплини зіллються, то дисперсною фазою є вода, а якщо ні – масло.

2. На фільтруваний папір наносять краплину емульсії. Якщо середовищем є вода, то краплина відразу всмоктується папером, на якому залишається жирна пляма. Краплина емульсії типу *В/М* не всмоктується.

3. Емульсію розливають на дві пробірки. В першу пробірку додають декілька краплин барвника метиленового синього, розчиненого у воді, а в другу декілька краплин судану I, розчиненого у маслі. Емульсія *М/В* забарвлюється у синій колір (судан I в ній не розчиняється). Емульсія *В/М* забарвлюється у червоний колір (метиленовий синій в ній не розчиняється).

Отримані дані заносять у таблицю 6.

Таблиця 6

Експериментальні дані визначення емульсії та її типу

Концентрація ПАР, моль/л	Концентрація емульсії, % об	Час розшарування, хв	Тип емульсії

2. Добування емульсії зворотного типу.

До 30 мл емульсії добутої у досліді I при перемішуванні додають 5 мл 0,5 М розчину магній хлориду і продовжують перемішувати ще 5 хв. Переносять 10 мл емульсії у пробірку і визначають час розшарування її на дві фази. Решту емульсії

використавують для визначення її типу. Отримані дані записують у таблицю 6.

3. Добування і дослідження емульсії типу *V/M* і *M/V*.

Під час струшування води з соняшниковою олією залежно від характеру емульгатора утворюється емульсія типу *V/M* (емульгатор – кальцієві солі жирних кислот) або *M/V* (емульгатор – олеї і стеарати натрію).

В три пробірки наливають по 3 мл соняшникової олії і дистильованої води. Потім у пробірку №2 наливають 1 мл 15%-го розчину натрій карбонату, а у пробірку №3 – 1 мл 20%-го розчину кальцій хлориду. Всі три пробірки енергійно струшують і спостерігають за утворенням нестійкої емульсії (пробірка 1), стійкої емульсії олії у воді білого кольору (пробірка №2) та емульсії води у олії жовтуватого кольору (пробірка №3).

Одночасно тип емульсії визначають методом забарвлення. Для цього на предметне скло наносять краплю емульсії, насипають кілька кристаликів бавника метиленового синього і перемішують емульсію за допомогою піпетки.

4. Добування пін та дослідження їх стійкості.

У шість циліндрів на 100 мл наливають по 30 мл водного розчину желатини концентрацією 8 г/л. Один з розчинів залишають без змін, в інші розчини додають 30% розчин натрій йодиду, щоб концентрація його була 0,5 М, розчини натрій сульфату, щоб концентрації їх складали відповідно 0,5 М, 0,75 М, 1,0 М, 1,5 М. Циліндри струшують, спостерігають стійкість пін, відмічаючи висоту стовпа піни в кожному циліндрі через 2, 3, 5, 10, 20, 30 хв.

Результати досліджень стійкості піни заносять в таблицю 7.

За отриманими даними будують графік залежності ступеня стійкості піни від концентрації.

Таблиця 7

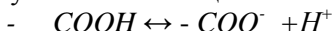
Результати дослідів (розчин желатини концентрацією 8 г/л)						
Концентрація добавки в досліджуваному розчині	Висота піни (см) через певні проміжки часу, хв					
	2	3	5	10	20	30
Без добавки						
0,5 М NaJ						
0,5 М Na ₂ SO ₄						
0,75 М Na ₂ SO ₄						
1,0 М Na ₂ SO ₄						
1,5 М Na ₂ SO ₄						

Перелік питань вхідного контролю знань

1. У чому полягає відмінність вільнодисперсних систем від в'язанодисперсних?
2. Що таке прямі і зворотні емульсії?
3. Що являють собою піни? Поясніть їх будову.
4. Що таке кратність піни? Поясніть правило Плато.
5. Наведіть приклади застосування пін.
6. Поясніть дію піноутворювачів і піногасників. Наведіть приклади.
7. Що є основним фактором піноутворення?
8. Що використовують для стабілізації пін?
9. Які є види пін?
10. Які є типи пін?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8. ВИЗНАЧЕННЯ ІЗОЕЛЕКТРИЧНОЇ ТОЧКИ РОЗЧИНУ ЖЕЛАТИНИ

В водних розчинах желатини проявляються властивості, які характерні для амфотерних поліелектролітів, тобто відбувається йонізація кислотних і основних груп





Отже, знак зарядів амфотерних молекул білка залежить від реакції у розчині. Тому поступовою зміною концентрації водневих йонів можна зрушити рівновагу дисоціації молекул білка як у бік утворення позитивно заряджених катіонів, так і в бік утворення негативно заряджених аніонів. При певній концентрації йонів гідрогену молекули білка перебувають в ізоелектричному стані. Значення рН, при якому білок набирає ізоелектричного стану, називається **ізоелектричною точкою білка**. В електронейтральному стані білкові молекули можуть бути не лише внаслідок утворення недисоційованих груп $-\text{NH}_3\text{OH}$ і $-\text{COOH}$, а також і за рахунок внутрішньої нейтралізації основних і карбоксильних груп з переходом в амфолітичний стан, тобто коли молекули електроліту внаслідок електролітичної дисоціації одночасно утворюють катіони і аніони



Під час переходу в ізоелектричний стан відбувається зміна гідратації білків, яка проходить або як гідратація груп, які мають не йоногенний характер / $-\text{CO}$, $-\text{NH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3\text{O}$ тощо або як гідратація йонів $-\text{NH}_3^+$ і COO^- , що виникають під час дисоціації білків у кислому середовищі. Гідратація може відбуватися у середовищах з рН більшим або меншим від ізоелектричної точки. Відхилення реакції розчину білка від ізоелектричної точки приводить до переходу його з амфійонного стону в йонний. Внаслідок йонізації разом із збільшенням ξ -потенціалу зростає товща дифузійного шару і йонна гідратація молекул. Для кожного білка йонна гідратація набирає максимального значення при певних значеннях рН, які знаходяться у вузькому інтервалі від ізоелектричної точки. При цих значеннях рН білки мають максимальну стійкість. В цьому інтервалі рН також спостерігається максимальне світлорозсіювання і набухання, найбільший осмотичний тиск, найменша в'язкість їх розчинів. Тому знання ізоелектричної точки має важливе значення для вивчення властивостей білків.

В роботі ізоелектричну точку визначають шляхом вимірювань значень оптичної густини розчинів желатини.

Мета роботи. Експериментальним шляхом визначити ізоелектричну точку розчину желатини.

Прилади та реактиви. Розчин желатини, розчин HCl , KOH , колби, мірні пробірки.

Методика виконання роботи

В пронумеровані колби (1-9) вносять по 10 мл відфільтрованого розчину желатини і потім додають розчин хлоридної кислоти, лугу і води в таких об'ємах:

Таблиця 8

Номер колби	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Об'єм(HCl), мл	10	4	1	0,5	-	-	-	-	-
Об'єм р-ну KOH , мл	-	-	-	-	-	1	3	6	10
Об'єм води, мл	-	6	9	9,5	10	9	7	4	-

Виміряють pH приготуваних розчинів, як вказано в варіанті I роботи. Потім визначають оптичну густину D розчинів за допомогою приладу ФЕК-56М з світлофільтром F2 ($\lambda=364nm$). Розчини з кювет після вимірювань виливають знову у колби. Після того, як закінчили вимірювання, збільшують кислотність в колбах 1 і 2, для чого в колбу 1 додають одну краплю концентрованої HCl , а в 2 – дві краплі кислоти і знову вимірюють значення pH і D цих розчинів.

Результати значень pH і оптичних густин розчину желатини для визначення ізоелектричної точки заносимо в таблицю 9.

Таблиця 9

Номер колби №	pH розчину	Оптична густина D

Перелік питань вхідного контролю знань

1. Які сполуки називають амфолітами?
2. Чому білки та амінокислоти проявляють амфолітні властивості?
3. Що таке біполярний йон?
4. Що таке ізоелектричний стан?
5. Що таке ізоелектрична точка, які властивості проявляє амфоліт в цій точці?
6. Як змінюється значення pH розчину желатини в ізоелектричній точці?
7. Як змінюється значення оптичної густини в ізоелектричній точці?
8. Для яких сполук характерний ізоелектричний стан?
9. Підтвердити амфотерність аміноацетатної кислоти.
10. Що відбувається з амфолітом при переході в ізоелектричний стан?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУМ (Ш) ТІОЦАНАТНИМ МЕТОДОМ

Фотоколориметричний аналіз ґрунтується на здатності забарвлених розчинів поглинати світло в видимій області спектру (400-760 нм). Інтенсивність поглинання світла пропорційна інтенсивності забарвлення і кількісно характеризується оптичною густиною розчину D .

Згідно з законом Бугера-Ламберта-Бера, оптична густина розчину забарвленої сполуки при однаковій товщині шару прямо пропорційна концентрації розчину. Отже, якщо виміряні оптична густина D_{ET} еталонного розчину з концентрацією C_{ET} і оптична густина D_X досліджуваного розчину, то

$$\frac{D_X}{D_{ET}} = \frac{C_X}{C_{ET}} \Rightarrow C_X = C_{ET} \frac{D_X}{D_{ET}}.$$

При масових аналізах концентрацію досліджуваного розчину найчастіше визначають за калібрувальним графіком. Для

побудови калібрувального графіку готують серію еталонних розчинів і вимірюють їх оптичні густини.

В основу фотокolorиметричного визначення ферум (Ш) роданідним (тіоціанатним) методом покладено реакцію, яку схематично передають рівнянням



В результаті реакції утворюється комплексна сполука, забарвлена в червоний колір. Практично, в залежності від кількості реактиву, можуть утворюватись комплекси різного складу від FeSCN^{2+} до $\text{Fe}(\text{SCN})_5^{2-}$.

Методика виконання роботи

Умови проведення реакції

Для повного зв'язування ферум (Ш) в комплекс і забезпечення сталого складу комплексної сполуки до солі ферум (Ш) додається великий надлишок реактиву – розчину амоній роданіду або калій роданіду. Реакція проводиться в сильно кислому розчині в присутності нітратної кислоти. Це дозволяє запобігти гідролізу солі ферум (Ш) і відновленню Fe^{3+} до Fe^{2+} надлишком роданід-йону. Інтенсивність забарвлення розчину з часом зменшується, тому забарвлені розчини готуються безпосередньо перед вимірюванням.

Приготування серії еталонних розчинів

Для приготування серії еталонних розчинів використовується стандартний розчин залізоамонійного галуна $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

В 1 мл стандартного розчину міститься 0,1 мг Fe^{3+} (розчин А, $T_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1$ мг/мл) або 0,01 мг Fe^{3+} (розчин Б, $T_{\text{Fe}^{3+}} = 0,01$ мг/мл).

Еталонні розчини готуються в мірних колбах на 50 мл.

1. Злити стандартний розчин ($T_{\text{Fe}^{3+}} = 0,01$ мг/мл) в бюретку.

2. В мірну колбу на 50 мл налити 15-20 мл дистильованої води, додати мірною піпеткою 1 мл розбавленої (1:1) нітратної кислоти, точно відміряти з бюретки необхідний об'єм

стандартного розчину, долити дистильовану воду до об'єму 50,0 мл, розчин перемішати. Перед вимірюванням оптичної густини розчин перелити в конічну колбу і мірною піпеткою додати 5,0 мл 10% амоній роданіду.

3. Для кожного з еталонних розчинів обчислити:

- масу заліза $m(Fe^{3+})$ мг

$$m(Fe^{3+}) = T_{Fe^{3+}} \cdot V_{cm.},$$

де $V_{cm.}$ – об'єм стандартного розчину, мл.

- масову концентрацію $\rho(Fe^{3+})$, мг/л

$$\rho_{Fe^{3+}} = \frac{m_{Fe^{3+}}}{V_K}, \text{ де } V_K - \text{об'єм колби, л; } V_K = 0,05 \text{ л.}$$

- молярну концентрацію $C_M(Fe^{3+})$, моль/л

$$C_M(Fe^{3+}) = \frac{m(Fe^{3+})}{M(Fe^{3+}) \cdot V_K}.$$

Результати обчислень подати в табличній формі (табл.10).

Таблиця 10

Серія еталонних розчинів

N_{ET} розчину	1	2	3	4	5
$V_{CT.}$, мл	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$\rho(Fe^{3+})$, мг/л					
$C_M(Fe^{3+})$, моль/л					

Вимірювання оптичної густини еталонних розчинів і побудова калібрувального графіку

1. Виміряти оптичну густину кожного з еталонних розчинів. Вимірювання повторити 3-4 рази. Вимірювання проводиться з синє-зеленим світлофільтром ($\lambda = 480$ нм), в кюветі з товщиною поглинаючого шару $l = 30$ мм, зразу ж після приготування забарвленого розчину.

2. Результати вимірювання оптичної густини подати в табличній формі (табл. 11).

Таблиця 11

N розчину	Результати вимірювань, D				
	D_1	D_2	D_n	n	D

3. Побудувати калібрувальні графіки залежності оптичної густини D від масової концентрації $\rho(\text{Fe}^{3+})$, мг/л та залежності оптичної густини D від молярної концентрації $C_M(\text{Fe}^{3+})$, моль/л.

Визначення концентрації $\rho(\text{Fe}^{3+})$, $C_M(\text{Fe}^{3+})$ в досліджуваному розчині за калібрувальним графіком

Досліджуваний розчин видається або готується за завданням викладача.

1. Приготувати пробу для аналізу в тих самих умовах, в яких приготовлені еталонні розчини за п.1.2.

2. Виміряти оптичну густину досліджуваного розчину в тих самих умовах, в яких виміряна оптична густина еталонних розчинів за п.1.3.

Вимірювання повторити 3-4 рази. Обчислити середнє значення D_x .

3. За калібрувальними графіками визначити концентрацію досліджуваного розчину $\rho_x(\text{Fe}^{3+})$, $C_x(\text{Fe}^{3+})$:

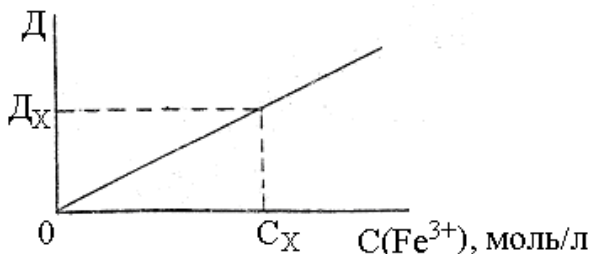


Рис.3 Калібрувальний графік

Результати аналізу представити в таблиці 12

Таблиця 12

Результати вимірювань					$\rho_x(\text{Fe}^{3+})$, мг/л	$C_x(\text{Fe}^{3+})$, моль/л
D_1	D_2	$\dots D_n$	n	D_x		

Правила роботи з фотоколориметром

Схема фотоелектроколориметру

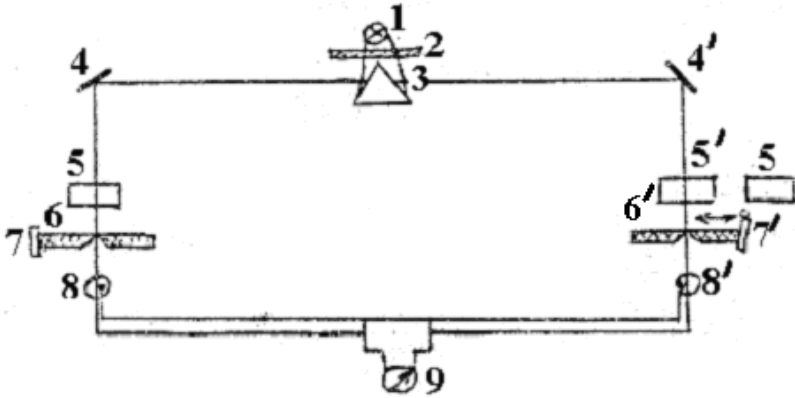


Рис.4 Схема фотоелектроколіориметру: 1 – лампа розжарювання; 2 – світлофільтр; 3 – призма, що ділить світловий потік на два; 4, 4' – дзеркала; 5 – кювети з розчином порівняння; 5' – кювета із забарвленим розчином; 6, 6' – діафрагми; 7 – компенсаційний барабан; 7' – вимірювальний барабан; 8, 8' – фотоелементи; 9, 9' – нуль-індикатор (мікроамперметр)

Порядок вимірювання:

1. Встановити правий і лівий барабан на початок відліку (нульова поділка) і перекрити світлові потоки. Для цього перемістити рукоятку на верхній панелі приладу.
2. Налити в кювету до риски забарвленій розчин, протерти зовні бокові стінки фільтрувальним папером.
3. Кювету із забарвленим розчином помістити в правий кюветотримач і за допомогою рукоятки встановити її на шляху світлового потоку.
4. Відкрити світлові потоки. Обертанням лівого компенсаційного барабану встановити стрілку мікроамперметра на нуль.
5. Перекрити світлові потоки і в правому кюветотримачеві установити на шляху світлового потоку кювету з дистильованою водою (розчином порівняння).
6. Відкрити світлові потоки. Обертанням правого вимірювального барабану установити стрілку мікроамперметра на нуль.

7. За правим вимірювальним барабаном зняти відлік оптичної густини розчину (червона шкала). Оптимальна область вимірювання в інтервалі $D = 0,1-1,1$.

Примітка.

Приготування стандартного розчину феруму (III).

Розчин А. 0,8636г залізо амонійного галуна $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ розчинити в мірній колбі на 1л в невеликій кількості дистильованої води, додати 2 мл концентрованої розчину хлоридної кислоти і довести об'єм до 1 л. 1м розчину містить 0,1 мг Fe^{3+} .

Перелік питань вхідного контролю знань

1. Як зміниться оптична густина і пропускання розчину при збільшенні товщини світлопоглинаючого шару?

2. Як зміниться оптична густина і пропускання розчину $KMnO_4$, якщо його концентрація зменшиться в 2 рази?

3. Як змінюється інтенсивність забарвлення тіоціанатних комплексів Феруму (III) в залежності від числа лігандів?

4. Чи буде зберігатися лінійна залежність $A - C$, якщо при розведенні розчину відбувається дисоціація:



5. Що таке аналітичний сигнал?

6. Оптичні густини трьох досліджуваних розчинів дорівнюють 0,10; 0,44; 0,80. В якому випадку відносна помилка вимірювань буде мінімальною? Чому?

7. Який атомізатор (полум'яний або неполум'яний) слід застосовувати при аналізі органічних розчинів, олій? Чому?

8. Молярні коефіцієнти світлопоглинання йонів $FeSCN^{2+}$ $\epsilon_{453} = 5000$; $Fe(SCN)_2^+$ $\epsilon_{485} = 9800$. Пояснити чому ϵ одного з йонів вдвічі більше другого.

9. Назвіть методи атомізації речовини в полум'яно-емісійної спектроскопії.

10. Назвіть інтенсивні властивості речовин.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10. ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ КАЛІЮ ДИХРОМАТУ В РЕАКТИВІ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Якщо пропустити пучок монохроматичного світла крізь розчин забарвленої речовини, то частина світла поглинається.

Закон Бугера-Ламберта-Бера пов'язує зменшення інтенсивності світла, яке пройшло крізь шар світлопоглинаючої речовини, з концентрацією речовини та товщиною шару.

Величина $D = \lg \frac{I_0}{I}$ називається **оптичною густиною**

розчину, де I_0 та I - відповідно інтенсивності світла, яке пройшло крізь розчинник і розчин.

Зменшення інтенсивності світла при проходженні його крізь розчин підпорядковується закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\xi c l} \quad \text{або} \quad \frac{I}{I_0} = 10^{-\xi c l}, \quad \text{тобто} \quad D = \xi l c,$$

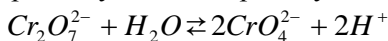
де ξ - молярний коефіцієнт вбирання (екстинкція); l - товщина світлопоглинаючого шару, см; c - концентрація розчину, моль/л.

Величина ξ дорівнює оптичній густині одномолярного розчину при товщині шару 1 см. Згідно рівняння залежність оптичної густини від концентрації графічно виражається прямою, яка виходить з початку координат.

Цей закон лежить в основі фотоколориметричних та спектрофотометричних досліджень.

1. Закон справедливий для монохроматичного світла.
2. Коефіцієнт ξ залежить від показника заломлення середовища. Якщо концентрація розчину невелика, то показник заломлення залишається сталим, як у чистого розчинника, і відхилень від закону не спостерігається.
3. Температура при замірах повинна бути сталою.
4. Пучок світла повинен бути паралельним.

5. Рівняння спостерігається для систем, в яких світлопоглинаючими центрами є часточки лише одного сорту. Так, з розведенням розчину калій дихромату



змінюється природа світлопоглинаючих часточок, тому залежність $D = f(c)$ не буде лінійною.

Методика виконання роботи

1. Приготування стандартного розчину досліджуваної речовини, що містить 0,1 мг калію дихромату в 1 см³.

Точну наважку 0,1000 калію дихромату вміщують в мірну колбу ємністю 100 см³, розчиняють в 20 см³ 1н розчину сульфатної кислоти і доводять об'єм тим самим розчином до мітки. В мірну колбу ємністю 100 см³ піпеткою поміщають 10,00 см³ приготовленого розчину і доводять об'єм до мітки 1л розчином сульфатної кислоти.

2. Приготування серії еталонних розчинів.

Серію еталонних розчинів готують із стандартного розчину в мірних колбах у відповідності з табл.13.

Таблиця 13

Приготування еталонних розчинів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

№ еталонного розчину	V стандартного розчину, см ³	$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, 1М розчину, см ³	Вміст $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мкг г/см ³
1	3,00	до 100,00	3,00
2	7,00	-"-	7,00
3	11,00	-"-	11,00
4	15,00	-"-	15,00
5	17,00	-"-	17,00
6	19,00	-"-	19,00

3. В якості розчину порівняння використовують 1М розчин сульфатної кислоти.

4. Вибір світлофільтра.

Вибір світлофільтра здійснюють, використовуючи еталонний розчин №4.

5. Вимірювання оптичної густини еталонних розчинів.

Одержані значення оптичної густини еталонних розчинів використовують для побудови градуювального графіка в координатах $D-C$.

6. Приготування досліджуваного розчину.

Точну наважку досліджуваного реактиву (навколо 0,1г розчиняють, як показано в п.1 (або розчин невідомої концентрації). Далі роблять, як при приготуванні еталонного розчину № 4.

7. Фотометрування досліджуваного розчину.

8. Розрахунки результатів аналізу.

Виконують за формулою

$$\omega_{(K_2Cr_2O_7)} = \frac{c \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100}{m_H \cdot 15,00 \cdot 10,00 \cdot 10^6} = \frac{10 \cdot c}{m_H \cdot 15},$$

де c – концентрація досліджуваного розчину $K_2Cr_2O_7$, мкг/см;
 m_H – маса наважки, г; 10^6 – коефіцієнт перерахунку маси наважки до г.

Перелік питань вхідного контролю знань

1. Що таке показник заломлення, від чого він залежить?
2. Граничний кут заломлення, повне внутрішнє відбиття.
3. Схема рефрактометра.
4. Питома та молярна рефракції. Формула Лоренц-Лорентца.
5. Визначення концентрації речовини рефрактометричним методом.
6. При зміні кислотності розчину відбувається зсув рівноваги: $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \Leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$. Чи буде в цьому випадку зберігатися основний закон світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера? Чому?
7. Назвіть екстенсивні властивості речовин.
8. Які методи аналізу відносяться до оптичних?
9. Назвіть інтервал довжин хвиль УФ, Видимого світла, ІЧ областей електромагнітного спектра.
10. Загальні умови колориметричного визначення.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 11. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОНІВ Cu^{2+} В РОЗЧИНІ

В емісійній фотометрії полум'я для визначення концентрації використовують прямолінійну залежність інтенсивності аналітичного сигналу (випромінювання) від концентрації розчину. Метод потребує еталонів, тобто, розчинів з точно відомою концентрацією. Як правило, використовують **метод калібрувального графіка**, який будують в координатах - сила фотоструму-концентрація.

Калібрувальний графік може бути нелінійним при дуже низьких концентраціях (виникає йонізація атомів $A^\circ - e^- \rightarrow A^+$; $Na^\circ - e^- \rightarrow Na^+$) і при високих концентраціях (має місце самопоглинання світла незбудженими атомами).

Якщо інтервал лінійної залежності I від C відомий, то можна скористатися **методом обмежених розчинів**. Для цього обирають два еталони (один з меншою концентрацією c_1 , а другий - з більшою c_2 концентрацією, ніж в досліджуваному розчині c_X) і вимірюють їх інтенсивність I . Вміст речовини в досліджуваному розчині знаходять за формулою

$$c_X = c_1 + \frac{(c_2 - c_1)(I_X - I_1)}{I_2 - I_1}.$$

Якщо склад досліджуваних зразків невідомий або відрізняється від еталонів (наприклад, дослідження природніх об'єктів), то рекомендується використовувати **метод добавок**. При цьому готують три розчини: перший - досліджуваний розчин з концентрацією c_X ; другий - досліджуваний розчин, до якого добавлена відома кількість стандартного розчину визначуваного елемента ($c_X + c_1$); третій - досліджуваний розчин з добавкою стандартного розчину приблизно в два рази більшою, ніж в другому ($c_X + c_2$) (рис. 5).

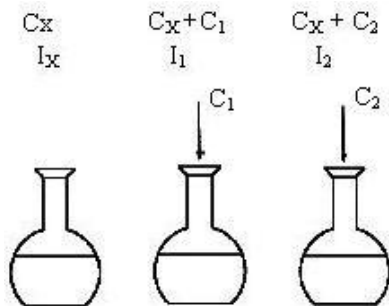


Рис.5. Визначення невідомої концентрації методом добавок

Будують графік залежності I (з поправкою на фон) від c , невідому концентрацію знаходять за відрізком, який відтинається на негативній шкалі абсцис.

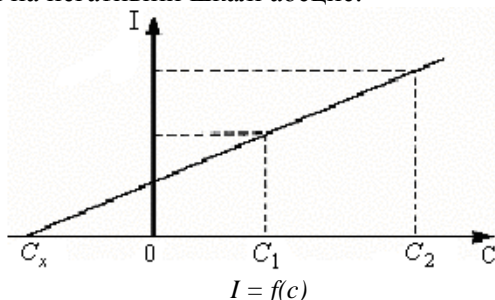


Рис. 6. Графік залежності інтенсивності світла від концентрації розчину

Методика виконання роботи

Стандартний розчин Cu^{2+} готують розчиненням точної наважки 1,9647 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в мірній колбі ємністю 1000 см^3 з додаванням 5 см^3 конц. H_2SO_4 .

1. Роботу починають з побудови калібрувального графіка. В ряд мірних колб на 100 мл наливають 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного розчину $CuSO_4$.

2. Розчини в кожній колбі нейтралізують розчином NH_3 до з'явлення слабкої каламуті і потім додають по 30 см^3 залишку розчину NH_3 , доводять водою до мітки і перемішують.

3. Замірюють оптичне поглинання отриманих розчинів в кюветі з $l=5$ см.

4. За результатами вимірювань будують графік залежності оптичного поглинання від концентрації Cu^{2+} (в мг/100 мл).

5. Досліджуваний розчин наливають в мірну колбу на 100 мл, додають 30 мл NH_3 , доводять до мітки. Ретельно перемішують та вимірюють оптичне поглинання на ФЕКу.

6. За калібрувальним графіком знаходять концентрацію Cu^{2+} в досліджуваному

Перелік питань вхідного контролю знань

1. Які умови слід витримувати, щоб при фотометруванні розчинів купрум(II) амоніакатів одержати лінійну залежність

$$A - C_{Cu^{2+}} ?$$

2. Температура якого джерела атомізації: полум'я. дуги, іскри – найбільша?

3. Що таке оптична густина розчину?

4. Сформулюйте закон Бугера-Ламберта-Бера.

5. Назвіть умови застосування закону Бугера-Ламберта-Бера.

6. Визначити величину молярного коефіцієнта світлопоглинання амоніачного комплексу Cu^{2+} , якщо оптична густина його 0,005М розчину дорівнює 0,545 при товщині шару 3 см.

7. Визначити концентрацію розчину калію гексаціаноферату, якщо оптична густина його розчину дорівнює 0,435, а товщина шару 2 см. Молярний коефіцієнт поглинання розчину – 230 л/моль·см.

8. При фотометричному визначенні розчинів, які містять йони Zn^{2+} , їх концентрацію визначили по середньому заченню молярного коефіцієнта світлопоглинання. Яку концентрацію має розчин, якщо величина середнього коефіцієнта поглинання дорівнює 94000 л/моль·см, товщина шару – 2 см. Оптична густина розчину – 0,425?

9. Знайдіть молярний коефіцієнт поглинання розчину Купруму (II), якщо оптична густина розчину, що містить 0,24 г Cu^{2+} в 50 мл, при товщині шару кювети в 2 см дорівнює 0,14.

10. Визначення концентрації розчинів в емісійній фотометрії полум'я методом добавок.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 12. ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНУ ЗА ПОКАЗНИКОМ ЗАЛОМЛЕННЯ

Рефрактометричний метод досліджень ґрунтується на визначенні показника заломлення досліджуваної речовини. Якщо промінь світла переходить з одного середовища в інше, то напрямок його змінюється – він заломлюється. Показником заломлення (n) називають відношення синуса кута падіння променя до синуса кута його заломлення (рис.7).

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

n – залежить лінійно від концентрації розчину.

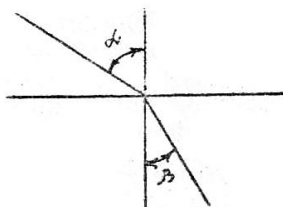


Рис.7. Відношення синуса кута падіння променя до синуса кута його заломлення

Якщо промінь світла переходить з порожнечі або повітря в більш заломлююче середовище, то кут падіння завжди більший від кута заломлення. Якщо промінь світла переходить з середовища більш заломлюючого в середовище менш заломлююче світло, то кут падіння виявляється меншим за кут заломлення і наведена вище формула приймає вигляд:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{1}{n}.$$

При збільшенні кута падіння трапляється такий момент, коли кут заломлення стає рівним 90° - промінь світла буде ковзати по поверхні поділу середовищ. Кут падіння, при якому промінь світла ковзає по поверхні поділу, називається **кутом повного внутрішнього відбиття**. При подальшому збільшенні кута падіння промінь світла вже не виходить з середовища, а повністю відбивається від поверхні поділу. При $\sin \beta = 1$ отримуємо:

$$\sin \alpha' = \frac{1}{n}, \quad n = \frac{1}{\sin \alpha'},$$

де α' - кут повного внутрішнього відбиття. Тобто, якщо відомий кут повного внутрішнього відбиття, можна визначити величину показника заломлення. Цей спосіб визначення показника заломлення речовин і застосовується у багатьох конструкціях рефрактометрів.

В основі рефрактометричних вимірювань розчинів лежить залежність між концентрацією розчину речовини та його показником заломлення, яку виражають формулою:

$$n = n_0 + F \cdot c$$

де n – показник заломлення розчину; n_0 – показник заломлення розчинника; F – фактор, який дорівнює величині приросту показника заломлення при збільшенні концентрації на 1% (встановлюють експериментально або розраховують за таблицями показників заломлення).

Методика виконання роботи

Побудова калібрувального графіка.

1. Готують набір стандартних розчинів гліцеролу, для цього відбирають у колби за допомогою бюретки слідуєчи об'єми води і гліцеролу (мл) (табл. 14).

Таблиця 14

Вода	47,5	45	42,5	40	37,5	35
Гліцерол	2,5	5	7,5	10	12,5	15

Ретельно перемішують розчини і визначають показник заломлення кожного з них. Для цього за допомогою піпетки наносять краплю розчину на призму рефрактометра, освітлюють призми рефрактометра яскравим світлом та спостерігають в окуляр межу темного поля. Повертаючи компенсатор, встановлюють найбільш різку межу темного поля. Повертаючи окуляр підводять межу темного поля до перехрестя ниток окуляра. Роблять замирювання за шкалою. Трохи зрушують окуляр з рівноважного положення і повторюють визначення. Спочатку проводять вимірювання, переходячи від темного поля до світлого, а потім – від світлого поля до темного. Повторюють ці визначення 3-4 рази.

2. Промивають призму рефрактометра дистильованою водою, витирають фільтрувальним папером, наносять краплю нового стандартного розчину і повторюють визначення.

Визначають середнє значення показника заломлення для кожного стандартного розчину, результати спостережень заносять в таблицю 15.

Таблиця 15

№ досліду	1	2	3	4	5	6	x
Вміст гліцеролу, % об'єм							
n_1							
n_2							
N_3							
$n_{\text{СЕР}}$							

Будують калібрувальний графік залежності показника заломлення (n) від вмісту гліцеролу в розчині (в об'ємних %).

3. Визначення концентрації в досліджуваному розчині. Наносять на призму рефрактометра краплю розчину з невідомою концентрацією (дослід № X), за допомогою рефрактометра визначають n_x .

4. Користуючись калібрувальним графіком обчислюють концентрацію досліджуваного розчину.

5. Визначення концентрації в досліджуваному розчині. Наносять на призму рефрактометра краплю розчину з невідомою концентрацією (дослід №X), за допомогою рефрактометра визначають n_x .

6. Користуючись калібрувальним графіком обчислюють концентрацію досліджуваного розчину.

Перелік питань вхідного контролю знань

1. Що таке показник заломлення?

2. Що називається кутом повного внутрішнього відбиття?

3. Від чого залежить величина показника заломлення?

4. Що таке питома рефракція?

5. Що таке молекулярна рефракція?

6. Формула Лоренц-Лорентца.

7. Які вам відомі конструкції рефрактометрів?

8. Розрахувати молекулярну рефракцію CCl_4 , якщо $n_D^{20} = 1,463$ і $\rho = 1,604$. Порівняти її величину з величиною, яка рахується за значеннями атомних рефракцій: $R_C = 2,42$; $R_{Cl} = 5,97$.

9. Визначити концентрацію розчину КJ (%), якщо $n = 1,3450$, $F = 0,00130$, а показник заломлення розчинника дорівнює 1,3330.

10. Визначити концентрацію розчину глюкози (%), якщо відомо, що показник заломлення даного розчину дорівнює 1,3557, $F = 0,00142$, а показник заломлення розчинника дорівнює 1,3330.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 13.
ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ
КАЛЬЦІЮ ХЛОРИДУ І НАТРІЮ БРОМІДУ В
СУМІШІ СПОЛУЧЕННЯМ ОБ'ЄМНОГО ТА
РЕФРАКТОМЕТРИЧНОГО МЕТОДІВ

Рефрактометричний метод досліджень багатоконпонентних сумішей, компоненти яких не реагують, заснований на адитивності величини показника заломлення суміші. Концентрації всіх інгредієнтів визначають незалежними методами, крім одного, найбільш важко досліджуваного, вміст якого розраховують за даними рефрактометричного аналізу за формулою

$$C_2 = \frac{n - n_0 - F_1 \cdot c_1}{F_2},$$

$$F_{CaCl_2} = 0,00115$$

$$n_{0(H_2O)} = 1,3330$$

$$F_{NaBr} = 0,00130,$$

де n – показник заломлення розчину; n_0 – показник заломлення розчинника; F_1 і F_2 – фактори показників заломлення першого (кальцію хлориду) і другого компонентів (калію броміду), які знаходять за таблицями. В даній суміші концентрацію кальцію хлориду (c_1) зручно визначити тригонометричним, а калію броміду (c_2) – рефрактометричним методом.

Методика виконання роботи

1. Піпеткою відбирають 5,00 см досліджуваного розчину, переносять в мірну колбу місткістю 100 см³ і доводять об'єм до мітки дистильованою водою, ретельно перемішують.

2. Відбирають в колбу для титрування 20,00 см³ одержаного розчину, додають 10 см³ амоніачного буферного розчину, вносять 0,1 г індикаторної суміші еріохрому чорного Т і титрують 0,01н розчином трилона Б до переходу червоного забарвлення розчину в синє.

3. Розраховують концентрацію г/100 см³ CaCl₂.

$$C_1 = \frac{V_{\text{СЕР.}} \cdot C_M \cdot 100}{V_{\text{(ПРОБИ)}}}, \text{ г/см}^3.$$

4. Визначення *KBr*.

Виміряють показник заломлення води – n_0 , потім показник заломлення досліджуваного розчину – n і розраховують концентрацію *KBr* за наведеним вище рівнянням.

Перелік питань вхідного контролю знань

1. Загальна характеристика методів титриметричного аналізу.

2. Способи вираження концентрації розчинів.

3. Що таке молярна концентрація, молярна концентрація еквівалента речовини?

4. Що таке молярна маса еквівалента речовини, фактор еквівалентності? Від чого вони залежать?

5. Що таке титрування?

6. Індикатори. Фіксація точки еквівалентності.

7. Обчислити масу КОН, який міститься у навазці, якщо на її титрування було використано 26,08 мл 0,2013 М розчину H_2SO_4 .

8. Визначити нормальність розчину сульфатної кислоти, якщо в 100 мл його міститься 4,9 г H_2SO_4 .

9. Визначити концентрацію розчину аскорбінової кислоти (%), якщо відомо, що показник заломлення даного розчину 1,3530, $n_0 = 1,3330$, $F = 0,0003$.

10. За значеннями атомних рефракцій: $R_C=2,42$; $R_H=1,10$; $R_J=8,86$ розрахуйте молекулярну рефракцію CH_2J_2 і визначити показник заломлення цієї речовини, якщо густина при 20°C дорівнює 3,32.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 14. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ pH ПРИРОДНИХ ВОД ТА ҐРУНТІВ

Потенціометричне титрування засноване на індикації точки еквівалентності за зміною ЕРС потенціометричної комірки в ході титрування. Найбільш часто використовують наступні види кривих титрування:

а) інтегральна крива титрування, її будують в координатах $E - V_T$ (об'єм титранту); точку еквівалентності визначають за перегином кривої титрування (рис.8, крива-а);

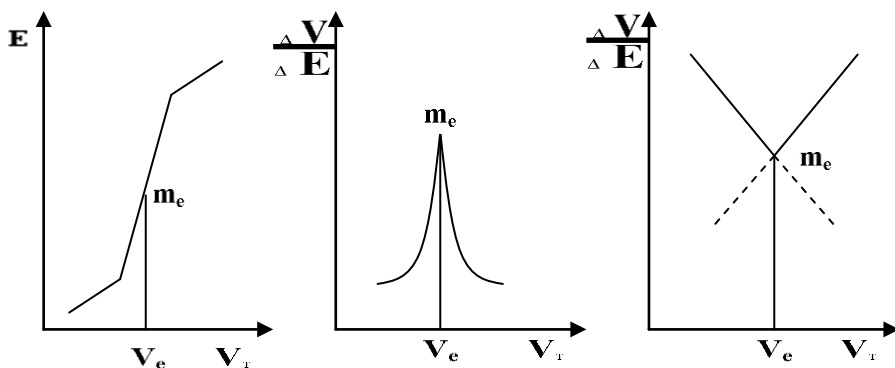


Рис. 8. Криві потенціометричного титрування:
а – інтегральна крива титрування
б – диференційна крива титрування
в – крива Грана

б) диференційна крива титрування; її будують в координатах $\Delta E / \Delta V - V_T$, де ΔE - зміна ЕРС при зміні об'єму титранту ΔV (рис.8, крива-б); точка еквівалентності визначається як максимум кривої титрування;

в) крива Грана; її будують в координатах $\Delta E / \Delta V - V_T$; точка еквівалентності знаходиться в місці перетинання двох прямих ліній (рис. 8, крива-в).

Потенціометричне титрування дозволяє проводити визначення в непрозорих та забарвлених розчинах. Шляхом

підбору титрантів можливі визначення речовин, для яких в цей час відсутні йоносективні електроди. Точність його вище, ніж йонометрії.

З електрохімічних методів потенціометричні методи аналізу знаходять найбільш широке використання. Це зумовлено рядом переваг цього методу.

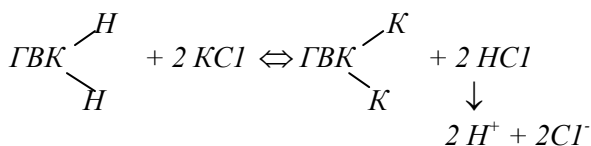
Всі потенціометричні методи аналізу можуть бути повністю автоматизовані від моменту взяття проби до видачі та запису результатів аналізу.

pH середовища впливає на перебіг виробничих процесів, розклад хімічних забруднювачів стічних вод, швидкість корозії металевих конструкцій, родючість ґрунтів, стан здоров'я.

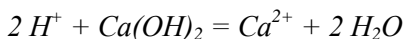
Зміна *pH* ґрунтового розчину визначається ґрунтоутворювальними процесами, які залежать від ряду факторів – рельєфу, клімату, життєдіяльності рослин, тварин та ін. Іноді неправильне та інтенсивне застосування добрив, ненормоване зрошування можуть стати причиною зміни *pH* ґрунтового розчину, забруднення ґрунтів токсичними речовинами та зменшення їх родючості.

Чорноземні родючі ґрунти (лісостеп, лугові степи) мають *pH* близькими до нейтрального. Безструктурні підзолисті та болотні ґрунти мають кисле середовище *pH*=3-4. Для нормалізації *pH* та збільшення родючості цих ґрунтів необхідна хімічна меліорація – внесення вапна та відповідних мінеральних добрив.

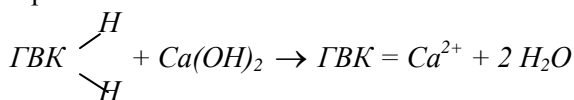
ґрунтова кислотність зумовлюється присутністю катіонів H^+ як в ґрунтовому розчині, так і на поверхні твердої фази – колоїдних частинок ґрунту – вбирний комплекс ґрунту (ГВК) – (потенціальна кислотність). І в одному, і в другому випадку катіони водню здатні вступати в реакції обміну:



При вапнуванні

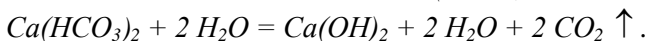


в розчині



Наявність йонів Ca^{2+} в ґрунтовому розчині та в ГВК покращує структуру та родючість ґрунтів.

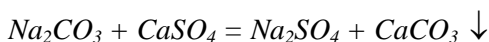
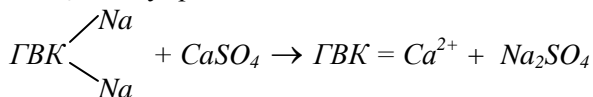
Для зменшення кислотності в ґрунт вносять не тільки вапно, але й солі – карбонати кальцію та магнію. В ґрунті постійно проходять процеси, які приводять до утворення гідроксидів кальцію та магнію, а внаслідок цього до підвищення pH до 6,5-7,0:



В засушливих районах (пустелі, напівпустелі), де випаровується більш, ніж випадає опадів, на поверхню ґрунтів разом з ґрунтовими водами піднімаються солі та накопичуються в коренемісному шарі. Виникають солончаки або солонці з низькою родючістю та високим значенням pH ($pH = 9-11$). Особливо шкідливі для рослин солонці содового засолення, які потребують хімічної меліорації – внесення кальцію сульфату (гіпсування) та ін.

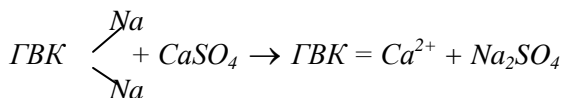
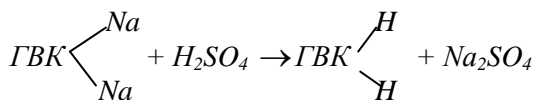
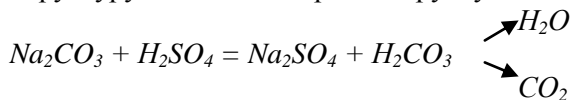
В колоїдах солонцевих ґрунтів накопичується обмінний натрій, а в ґрунтовому розчині – сода, яка підвищує pH внаслідок взаємодії з водою.

У випадку гіпсування відбувається видалення натрію з ГВК, що покращує структуру ґрунту, а взаємодія гіпсу ($CaSO_4$) з содою Na_2CO_3 знижує pH .



Натрій сульфат видаляється промиванням ґрунтів. Поряд з гіпсом використовують кальцій хлорид, залізний купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Завдяки високому pH содових солонців розчинність гіпсу та інших кальційових сполук низька, тому гіпсування мало ефективне. Тому для зниження pH проводять кислування ґрунтів мінеральними кислотами – сульфатною, нітратною, які також покращують структуру та поживний режим ґрунту.



Дія соди, яка підвищує pH середовища, та залізного купоросу, який збільшує кислотність середовища, пов'язана з гідролізом цих солей.

Мета роботи. Потенціометрично визначити pH розчинів, зразків ґрунтів.

Прилади та реактиви. рН-метр, 0,1М розчин HCl , 0,1М, розчин $NaOH$, , 0,1М розчин CH_3COOH , універсальний індикаторний папір, зразки ґрунтів.

Методика виконання роботи

Колориметричний метод визначення рН розчинів за допомогою універсального індикаторного паперу.

Розрахувати pH 0,1М розчину сильної кислоти HCl та 0,1М розчину сильної основи $NaOH$ та 0,1М розчинів слабких електролітів оцтової кислоти CH_3COOH та амоній гідроксиду NH_4OH .

В чотири пробірки налити по 1-2 мл цих розчинів. За допомогою скляної палички перенести краплю кожного розчину на універсальний індикаторний папірець. Результати внести в таблицю 16.

Таблиця 16

Розчини	Значення pH			
	розрахункове	показаник універсального індикатора	показаник pH -метра	висновок
0,1 М HCl				
0,1 М CH_3COOH				
0,01 М $NaOH$				
0,1М NH_4OH				
H_2O				

Визначити значення pH розчинів кислот та води на pH -метрі. Чому при однакових концентраціях розчини 2-х кислот мають різні значення pH ?

Визначення активної реакції (pH) ґрунтового розчину.

В три пробірки налити по 2-3 мл дистильованої води. В кожну з них покласти невеликі грудочки різних видів ґрунтів. Перемішати, дати відстоятись і з допомогою універсального індикаторного папірця визначити pH водних ґрунтових розчинів. Результати вимірювань внести в таблицю 17. Які речовини – $CaSO_4$, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, $FeSO_4$ – потрібно внести в ґрунтовий розчин для його нейтралізації?

Таблиця 17

№ пробірки з водою	Вид ґрунту	pH розчину	Речовини, які нейтралізують ґрунт-розчин	pH після нейтралізації
1.				
2.				
3.				

Перелік питань вхідного контролю знань

1. На чому засновані потенціометричні методи аналізу.
2. Яка залежність виражається рівнянням Нернста? Поясніть зміст величин, які входять в це рівняння.
3. Що являють собою електроди I та II роду? Навести приклади цих електродів.
4. Які функції виконують індикаторні електроди і які – електроди порівняння. Вказати вимоги до цих електродів.
5. Навести схему пристрою для потенціометричного визначення.
6. Що таке сольовий місток і яке його призначення.
7. Як побудований скляний електрод? Як можна визначити стандартний потенціал цього електроду. Вказати переваги і недоліки скляного електроду.
8. Які існують йоноселективні електроди. Будова та характеристики йоноселективних електродів.
9. В яких координатах будують криві потенціометричного титрування. Чим обумовлений вибір координат.
10. Знайдіть молярну концентрацію йонів H^+ , у водних розчинах яких концентрація гідроксид йонів (в моль/л) складає: а) 10^{-4} ; б) 10^{-6} ; в) 10^{-7} ; г) 10^{-11} .

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 15. ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ Ni^{2+} МЕТОДОМ ПАПЕРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Хроматографія - метод розділення, виявлення та визначення речовин, який ґрунтується на різниці їх поведінки в системі з двох фаз - рухомої і нерухомої. Метод заснований в 1903 р. російським вченим-ботаніком М.С.Цветом. Таким чином йому вдалося поділити хлорофіл на ряд складових забарвлених речовин. Хроматографію найбільш широко використовують при розділенні складних сумішей речовин (нафта, ліки, кров...). Інколи хроматографія є кращим або єдиним методом аналізу.

Суть хроматографії. Хроматографічний процес полягає в переміщенні рухомої фази, яка містить компоненти суміші, що треба розділити, відносно нерухомої. **Рухомою фазою** може бути рідина (розчин суміші речовин) або газ (суміш газів або пари речовин); **нерухомою фазою** - тверда речовина або рідина, адсорбована на твердій речовині, яку називають **носієм**. При просуванні рухомої фази вздовж нерухомої компоненти речовини сорбуються на нерухомій фазі. Кожний компонент сорбується згідно спорідненості до матеріалу нерухомої фази (внаслідок адсорбції або інших механізмів). Тому нерухому фазу називають також **сорбентом**. Відбувається розподіл кожного компоненту між двома фазами: оскільки компоненти суміші мають різну спорідненість до сорбенту, то при переміщенні вздовж сорбента деякі компоненти затримуються на початку шляху, інші просуваються далі.

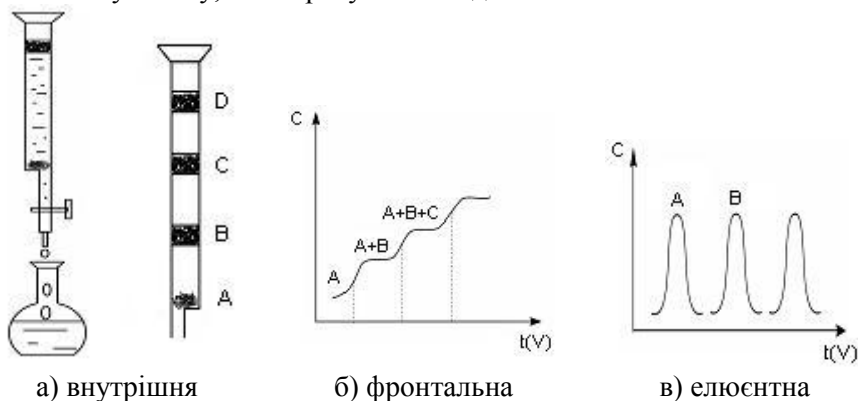


Рис. 9. Хроматографічна колонка

За способом хроматографування розрізняють колонну і площинну хроматографію.

Існує декілька прийомів розділення речовин на колонках. В одному з них пробу у вигляді розчину або газу пропускають крізь колонку (рис. 9), при цьому компоненти суміші (наприклад A, B, C, D) розподіляються вздовж сорбенту речовина, яка найменш сорбується, потім інші речовини в порядку зростання сорбованості. Фіксуючи

аналітичний сигнал на виході отримують елюентну хроматограму (в), яка складається з ряду піків, кожен з яких відповідає окремим компонентам суміші. По осі абсцис відкладають час, а по осі ординат - концентрацію речовин, або величину, пов'язану з нею (наприклад, електропровідність або оптичну густину).

Повнота і швидкість розділення речовин залежать від природи рухомої і нерухомої фаз, зокрема, від їх агрегатного стану. Рухома фаза може бути газом або рідиною, в залежності від цього розрізняють методи **газової і рідинної хроматографії**.

Нерухомою фазою можуть служити тверді речовини і рідини, відповідно розрізняють методи газотвердофазні і газорідинні, а також рідина - твердофазні і рідина - рідинні.

Розділення речовин відбувається за різними механізмами в залежності від природи сорбенту і речовин суміші. За механізмом взаємодії речовини і сорбента розрізняють **сорбційні методи**, які ґрунтуються на законах розподілу і **гель-фільтраційні** (проникаюча хроматографія), які ґрунтуються на різниці в розмірах молекул речовин, які розділяються.

Найбільш поширена група сорбційних методів включає і адсорбційні, розподільні, йоно-обмінні і осаджуючі.

, утворюючи окремі зони. Сорбент з зонами називають **внутрішньою хроматограмою** (а). Якщо речовини забарвлені, то внутрішня хроматограма дозволяє судити про якісний склад суміші (1 хроматограма, отримана Цветом, при розділенні хлорофілу на пігменти, була внутрішньою).

Якщо компоненти суміші не забарвлені, або необхідно кількісно визначити вміст компоненту в кожній зоні, використовують інші способи хроматографування. Один з них - **фронтальна хроматографія**, яка полягає в тому, що спочатку колонку промивають розчинником, а потім безперервно пропускають розчин суміші речовин (A, B, C). На виході з колонки збирають розчин, який називається **елюатом**. Першим вийде найменш сорбуючий компонент, потім суміш цього компоненту і речовини з найбільшою сорбцією, і так далі. Таким способом вдається виділити в чистому вигляді, лише один компонент суміші – найменш сорбуючий.

Другий варіант - **елюентна хроматографія**. При такому способі хроматографування в колонку вводять невелику порцію суміші і промивають колонку розчинником, який називається **елюентом**. По мірі проходження елюенту крізь колонку речовини переміщуються разом з ним з різною швидкістю, яка залежить від спорідненості до сорбенту. В результаті на виході з колонки спочатку з'являється

Методика виконання роботи

1. Крапля розчину солі ніколу, нанесена на хроматографічний папір, змочений розчином диметилглюксиму, утворює на ній рожеву пляму. При цьому в напрямку руху розчинника утворюється забарвлена зона у вигляді піка. Висота піка пропорційна концентрації ніколу в аналізованому розчині і його кількості в пробі.

2. Посуд і реактиви:

капіляр ємністю 0,002-0,005 мл; стакан місткістю 500 мл; предметне скло, 6-10 шт.; кювета для фоторобіт; бюкс; чашка Петрі; лінійка довжиною 25 см; диметилглюоксим 0,12% розчин; гліцерин 12% розчин; стандартний розчин NiCl_2 .

3. Розчиняють 0,4005г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл 0,1М хлоридної кислоти.

Вміст Ніколу в 1 мл цього розчину дорівнює 1,0 мг. З основного розчину готують набір стандартних розчинів з вмістом ніколу: 50, 75, 100, 125, 150, 175, 250, 500 мкг/мл.

4. Підготовка паперу

Визначення проводять на папері марки «хроматографічна Б». Папір нарізають стрічками шириною 15 см і довжиною 20 см і просочують її 0,12% водним розчином диметилглюксима. Для цього розчин наливають в кювету, погружають стрічки паперу в розчин, потім висушують папір на повітрі, розвішуючи її на скляних паличках.

5. Визначення йонів ніколу (П).

Стрічку паперу, підготовлену як вказано вище, розмічають графітовим олівцем. На відстані 5 мм від одного з кінців паперу проводять лінію, перпендикулярну волокнам

паперу. Це лінія занурення в розчин, що проявляється. Таким чином розчин, що проявляється буде рухатись вздовж волокон паперу. Потім на відстані 15-20 мм від першої лінії проводять другу – стартову лінію, яка паралельна до першої. На стартовій лінії на відстані 10-15 мм точками розмічають центри плям.

Досліджуваний розчин і стандартний розчин поміщають на сухе предметне скло. Тричі промивають капіляр досліджуваним розчином, після чого наносять краплю цього розчину, поміщаючи центр капіляра в одну з відмічених точок. Одночасно на папір наносять тим же капіляром проби стандартних розчинів. Кожний розчин слід наносити не менше двох раз. Далі висушують стрічку на повітрі протягом 5-10 хв. і проявляють хроматограму. Для цього опускають стрічку на лінію занурення, відмічену раніше, в склянку місткістю 500 мл або в спеціальний посуд для проявлення хроматограм. В якості рідини, що проявляється, використовують дистильовану воду або 12% водний розчин гліцерину. При проявленні хроматограми в стакані верхній кінець стрічки паперу поміщають на предметне скло, яке встановлюють в стакан і закривають чашкою Петрі, так щоб верхній кінець стрічки знаходився між чашкою і склом. При проявленні в спеціальному посуді для хроматографії папір через проріз в кришці посуду занурюють в розчинник до лінії занурення, згинають папір на кришці і притискають її предметним склом, щоб вона не сповзла. Проявлення триває 20-25 хв, після цього хроматограму висушують і лінійкою виміряють висоту утворених забарвлених піків від центра плями до верхнього краю піка.

6. Залежно від висоти піка стандартних розчинів будують градувальний графік $h=f(c)$, де h – висота піка, c – концентрація стандартного розчину, мкг/мл.

7. За графіком (рис.12) визначають концентрації ніколу (П) в досліджуваному розчині.

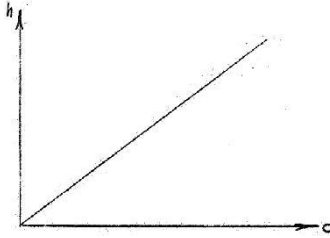


Рис.10. Залежність висоти піку від концентрації

Перелік питань вхідного контролю знань

1. Класифікація та характеристика хроматографічних методів аналізу.
2. Характеристика розподільної хроматографії, її використання в аналізі.
3. Хроматографічні константи та їх обчислення.
4. Адсорбенти і розчинники, які використовуються в хроматографії, їх властивості.
5. Суть осадової хроматографії.
6. Чому в кількісному хроматографічному аналізі переважно замірюють висоту вузьких піків і площину широких піків?
7. Суть йонного обміну. Класифікація йонітів та вимоги до них.
8. Можливості хроматографічних методів аналізу.
9. Визначення солей за методом йонного обміну.
10. Крізь катіоніт пропустили 50,00 мл розчину, який містить розчинні сульфати. Розчин сульфатної кислоти, отриманий в результаті йонного обміну, відтитрували 25.80 мл розчину КОН ($T_{\text{KOH}/\text{SO}_4^{2-}} = 0,004802 \text{ г / мл}$). Підрахувати масу сульфат-йонів в 50,00 мл розчину.

ЛІТЕРАТУРА

1. Яцков М. В., Буденкова Н. М., Мисіна О. І. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. Рівне : НУВГП, 2016. 164 с. URL: <http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/5047> (дата звернення 20.11.2019).
2. Турчин П. Ф. Фізична та колоїдна хімія : інтерактивний комплекс навчально-методичного забезпечення. Рівне : НУВГП, 2008. 269 с. URL: <http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/2280> (дата звернення 20.11.2019).
3. Фізична та колоїдна хімія : навч. посібник / Костржицький А. І., Калінков О. Ю., Тіщенко В. М., Берегова О. М.. Київ : Центр навчальної літератури, 2008. 496 с.
4. Мороз А. С., Ковальова А. Г. Фізична та колоїдна хімія. Львів : Світ, 1994. 280 с.
5. Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія : підручник. Вінниця : Нова книга, 2007. 494 с.
6. Буденкова Н. М., Яцков М. В. Фізична хімія та хімія силікатів : навч. посібник. Рівне : НУВГП, 2015. 188 с. URL: <http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/14364> (дата звернення 9.12.2019).
7. Буденкова Н. М. Фізико-хімічні методи досліджень : навч. посіб. Рівне : НУВГП, 2011. 243 с.