

Г. О. ПЕТРУШИНА

**АНАЛІТИЧНА,
ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ**

Лабораторний практикум

Дніпро – 2025

Рекомендовано до друку вченою радою Дніпровського державного аграрно-економічного університету (протокол № 6 від 27.03.2025 р.)

Рецензенти:

В. С. Проценко – доктор хімічних наук, професор (Український державний університет науки і технологій);

Т. В. Старова – кандидат хімічних наук, доцент (Криворізький державний педагогічний університет);

М. М. Назаренко – доктор сільськогосподарських наук, професор (Дніпровський державний аграрно-економічний університет)

Петрушина Г. О. Аналітична, фізична та колоїдна хімія : лаборатор. практикум. Дніпро : Ліра, 2025. 188 с.

У навчальному посібнику наведені 26 лабораторних робіт, що є складовою навчальної дисципліни «Аналітична, фізична та колоїдна хімія». Кожна лабораторна робота містить мету роботи, використані обладнання та реактиви, теоретичні основи даної теми, хід роботи, зокрема інструкції до виконання роботи, правила роботи з приладами, приклади графіків та необхідні розрахунки, а також контрольні запитання. Наприкінці практикуму наведені список літератури та довідникові відомості, що стануть у нагоді при виконанні деяких робіт.

Рекомендується для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти спеціальності 181 «Харчові технології» ОПП «Харчові технології», може бути корисним здобувачам другого (магістерського) рівня вищої освіти та науковців відповідного напрямку.

УДК 543+544+544.7

ISBN 978-617-8519-34-6

© Петрушина Г. О., 2025

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
ПРАВИЛА РОБОТИ У ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ	6
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1. Вивчення якісних реакцій катіонів.....	9
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2. Вивчення якісних реакцій аніонів	16
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3. Якісний аналіз речовини невідомого складу.....	20
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4. Гравіметрія	24
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5. Визначення карбонатної лужності води.....	29
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6. Визначення кислотності харчових продуктів	34
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7. Визначення концентрації вітаміну С у соках та фруктах	39
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8. Визначення твердості води.....	44
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9. Визначення Кальцію у молоці.....	49
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10. Осаджувальне титрування	53
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 11. Хімічна термодинаміка	59
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 12. Вивчення кінетики реакції гідролізу сахарози.....	66
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 13. Визначення молярної маси, концентрації та осмотичного тиску розчину кріоскопічним методом	73
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 14. Визначення ступеня та константи дисоціації електроліту	80
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 15. Визначення рН розчинів слабких кислот і основ.....	85
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 16. Пряма потенціометрія	90
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 17. Потенціометричне титрування.....	95
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 18. Кондуктометричне титрування	101
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 19. Дослідження властивостей колоїдних розчинів.....	109

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 20. Визначення ізоелектричної точки білка...	116
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 21. Фотометричне визначення феруму у водах.....	121
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 22. Рефрактометрія	130
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 23. Визначення концентрації сахарози поляриметричним методом	139
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 24. Визначення адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям	149
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 25. Визначення катіонів важких металів хроматографічним методом.....	157
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 26. Вивчення кінетики обмеженого набухання полімерів.....	164
РЕКОМЕНДОВАНА ТА ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА.....	171
ДОДАТОК	173

ВСТУП

Основна мета дисципліни «Аналітична, фізична та колоїдна хімія» – надати здобувачам вищої освіти необхідний рівень фундаментальних знань з аналітичної, фізичної та колоїдної хімії з урахуванням специфіки аграрного університету, який дозволяє глибше зрозуміти явища природи, широкий спектр хімічних явищ; прищепити навички виконання хімічного аналізу та узагальнення результатів на основі дослідів; поглибити та поєднати фундаментальні знання, набуті при вивченні попередніх дисциплін; надати теоретичну та практичну підготовку, необхідну для розуміння та подальшого вивчення різних процесів.

Лабораторні заняття мають мету допомогти засвоїти теоретичні положення дисципліни, оволодіти навичками постановки наукового хімічного експерименту, лаконічного запису спостережень, обробки результатів, користування табличними та довідковими матеріалами, проведення аналізу та узагальнення результатів на основі досліджень. Лабораторні заняття можуть бути корисними лише в тому випадку, якщо виконуються свідомо, не механічно. Тому перед кожним лабораторним заняттям необхідно вивчити основні теоретичні положення певної теми, опис техніки виконання роботи, провести необхідні розрахунки.

У хімічній лабораторії велике значення мають чистота і акуратність. Це відноситься і до ведення лабораторного журналу. Всі результати необхідно записувати в журнал ручкою безпосередньо тоді, коли вони отримані. Якщо ви будете вести записи безпосередньо в процесі експерименту, то зможете виявити похибки в результатах вимірювань або розрахунках. і меншою буде вірогідність втрати даних. Хороше ведення лабораторного журналу – запорука отримання достовірних результатів.

Лабораторний практикум рекомендується до використання під час вивчення дисципліни «Аналітична, фізична та колоїдна хімія» здобувачами першого (бакалаврського) рівня вищої освіти спеціальності 181 «Харчові технології» ОПП «Харчові технології», може бути корисним здобувачам другого (магістерського) та третього (наукового) рівня вищої освіти відповідного напрямку.

ПРАВИЛА РОБОТИ У ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

Перед виконанням лабораторних робіт попередньо уважно ознайомтеся із застережними заходами, правилами роботи у хімічній лабораторії та точного їх дотримуйтеся. Порушення правил техніки безпеки може призвести до травматичних наслідків і є небезпечним, оскільки під час проведення лабораторних робіт дуже часто використовують небезпечні речовини: їдкі, легкозаймисті, отруйні та агресивні.

1. При виконанні лабораторних робіт потрібно суворо користуватися методичними посібниками. Розпочинати виконання дослідів можна лише після вивчення його мети, завдання, розібрати порядок виконання дослідів. Будь-яке відхилення від методики чи порядку аналізу можливо тільки з дозволу викладача. Необхідно виконувати дослідів без квапливості, обережно, дотримуючись усіх вимог із методичних рекомендацій.

2. До виконання лабораторних робіт здобувачі освіти допускаються лише при наявності захисного одягу – халату.

3. Уникайте присутності зайвих речей, у тому числі мобільних телефонів, на робочому місці. Задля уникнення харчових отруєнь заборонено вживати їжу і напої у лабораторії. Дотримуйтесь тиші та порядку.

4. Уникайте потрапляння хімічних реактивів на одяг та шкіру, особливо обличчя та очі. Розчини та рідкі реактиви відбирайте піпетками, кристалічні речовини – сухим чистим шпателем. Зверніть увагу: для кожної речовини використовуйте окрему піпетку або шпатель задля збереження чистоти хімічних реактивів. Металічні луги не можна брати руками – після контакту шкіри з ними залишаються хімічні опіки. Беріть їх лише щипцями або пінцетом. При вимірюванні рідин з використанням піпетки користуйтеся гумовою грушею або дозатором. Ні в якому разі не всмоктуйте рідини у піпетку ротом. Наливаючи розчин в пробірку, тримайте її від себе на максимально можливій відстані.

5. З невідомими речовинами завжди поводьтеся надзвичайно обережно. **Ні за яких обставин не можна куштувати хімічні речовини на смак!** Нюхайте хімічні речовини лише спрямовуючи їх пари до себе рухом руки, а не вдихаючи запах на

повні легені. Необхідно негайно прибирати хімічні речовини, які проливаються та/або просипаються.

6. Для роботи можна використовувати лише реактиви, які знаходяться в хімічному посуді, на яких є етикетки з назвами. Після перенесення реактиву у іншу тару одразу позначте написом або етикеткою її вміст. Реактиви без підписів використовувати заборонено.

7. Посуд та прилади завжди повинні бути чистими. Для запобігання забруднення реактивів у склянках забороняється занурювати використані піпетки з залишками інших реактивів, а забруднений реактив слід відразу ж замінити на чистий.

8. Не можна поміщати надлишок реактиву назад в посуд, з якого вони взяті, щоб уникнути забруднення. Надлишки реактивів, в залежності від вимог по збереженню докільця, зливайте у посуд для зливу або у каналізацію із струмом води. Не дозволяється виливати у раковину розчини сполук Меркурію, викидати осади, фільтри, біте скло, папір тощо. Для цього користуються спеціальним посудом. Всі розчини, що містять сполуки Аргентуму, слід збирати у спеціальний посуд для регенерації металу.

9. Під час нагрівання рідин у пробірці тримайте її отвором від себе і від людей, що знаходяться поруч. Внаслідок інтенсивного кипіння може статися викид рідини. Щоб уникнути потрапляння бризок рідин в обличчя та очі рекомендується проводити операції з нагрівання у витяжній шафі з опущеним до рівня руки склом. Забороняється нагрівати рідину в герметично закритому посуді. Не нахильтеся над посудом з киплячою рідиною.

10. Будьте особливо обережні при переміщенні посуду з гарячими рідинами. Гарячі прилади та посуд ставити слід лише на спеціальні підставки, а не прямо на стіл.

11. Працюйте з леткими та легкозаймистими речовинами, органічними розчинниками, при випаровуванні та кип'ятінні розчинів з кислотами та аміаком,

при спалюванні речовин лише в увімкненій витяжній шафі та з опущеним захисним склом.

12. По завершенні лабораторної роботи ретельно вимийте руки з милом.
 13. Вогнєнебезпечні, горючі, легкозаймисті, низькокиплячі речовини слід тримати подалі від вогню та електронагрівальних приладів.
 14. У випадку пожежної небезпеки скористайтесь вогнегасником, піском, ковдрою. Зверніть увагу на місця розташування протипожежних засобів, на порядок термінової евакуації з лабораторії під час пожежі.
 15. При роботі з електроприладами суворо дотримуватись усіх правил, які наведені при описанні приладу. Категорично забороняється залишати діючі прилади під напругою без догляду.
 16. Металічна ртуть, особливо її пари, є сильною отрутою. У випадку виливання ртуті, наприклад в результаті розбиття термометра, сповістіть викладача або інший персонал. Ртуть ретельно збирають за допомогою амальгамованих пластинок з міді чи білої жерсті.
 17. У лабораторії необхідно дотримуватися чистоти. По закінченні роботи вимикніть електроприлади, ретельно вимийте використаний посуд, упорядкуйте робоче місце, протріть поверхню столу вологою ганчіркою, вимийте руки з милом та закрийте воду.
 18. Слід повсякденно економити електричну енергію, пальне і дистильовану воду.
 19. Про усі випадки в порушення правил техніки безпеки, повідомляйте одразу викладача або лаборанта.
- Часто здоров'я та життя постраждалого від нещасних випадків залежить від того, наскільки правильно і швидко йому була надана перша допомога. Не залишайтеся осторонь, якщо людина поряд потребує медичної допомоги. Після надання першої допомоги потерпілого направити до лікаря.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

Вивчення якісних реакцій катіонів

Мета роботи: дослідити специфічні та групові якісні реакції виявлення деяких катіонів.

Реактиви та обладнання: розчини солей Кальцію, Купруму, Кадмію, Меркурію(II), Кобальту, Нікелю, Цинку, феруму(II), феруму(III), KCl , NH_4Cl , $K_2C_2O_4$, CH_3COONa , $K_2Cr_2O_7$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, калій (або амоній) роданіду, оцтової, хлоридної і нітратної кислоти, $NaOH$, NH_4OH , кристалічні натрій гексанітрикобальтат(III), $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, $BaCl_2$, $CuCl_2$, $SrCl_2$, реактив Несслера, дистильована вода; штатив з пробірками, скляні палички, спиртівка, сірники, паличка з ніхромовою дротинкою, індикаторний папірець.

В основу аналітичних методів покладено отримання і вимірювання аналітичного сигналу, *тобто будь-який прояв хімічних і фізичних властивостей речовини в результаті протікання хімічної реакції*. Аналітичні реакції можна проводити “сухим” і “мокрим” шляхом. До “сухих” методів належать:

- проба на забарвлення полум'я;
- отримання кольорових перлів (забарвлені скла);
- метод розтирання порошків.

Перли отримують сплавленням досліджуваної речовини з натрій тетраборатом або натрій-амоній гідрофосфатом в петельці платинової дротинки над полум'ям. Хром забарвлює перл у зелений колір, Кобальт – у синій, Манган – у фіолетовий.

Метод розтирання твердої речовини, яку аналізують, з твердим реактивом можна застосовувати у випадку, коли при розтиранні утворюються забарвлені сполуки або виділяються газу. Наприклад, при розтиранні кристалів ферум(III) сульфату з твердим амоній роданідом з'являється червоне забарвлення ферум(III) роданіду, а при розтиранні солі амонію з кальцій гідроксидом виділяється амоніак.

Найбільш часто аналітичні реакції проводять у розчинах.

Аналітичні сигнали методів якісного аналізу:

- 1) утворення або розчинення осаду;
- 2) поява, зміна, зникнення забарвлення розчину (кольорові реакції);
- 3) виділення газу;
- 4) реакції утворення кристалів суворо певної форми (мікрокристалоскопічні реакції);
- 5) реакції забарвлення полум'я.

Аналітична реакція – це хімічне перетворення, яке має зовнішній ефект: зміна кольору, поява осаду, утворення газу, виділення чи поглинання теплоти тощо і проводиться з певною метою.

Специфічною називають тільки таку реакцію, яка дозволяє виявити певний іон в присутності інших іонів, тобто це реакція характерна тільки для конкретного іона. Необхідно чітко розрізняти терміни селективний і специфічний.

Селективна реакція протікає з декількома або багатьма речовинами, але переважно – з однією певною речовиною.

Специфічна реакція протікає лише з однією речовиною. На жаль, дуже мало реакцій є специфічними, але багато з них є селективними. Зазвичай селективність досягається за допомогою відповідної підготовки проби і вибору умов вимірювання.

Всі аналітичні реакції можна класифікувати за метою чи колом об'єктів, для яких використовуються ці реакції.

1. *Групові реакції*, коли один і той же реактив реагує з групою іонів, з отриманням однакового сигналу. Наприклад, для відокремлення групи іонів (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}) використовують реакцію їх з хлорид-іонами, при цьому утворюються білі осади AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 .

2. *Вибіркові (селективні) реакції* – один реактив реагує з одним іоном з отриманням специфічного сигналу. Наприклад: диметилгліоксим + $\text{Ni}^{2+} \rightarrow$ утворення червоного осаду нікол диметилгліоксимату.

Змінюючи умови протікання аналітичної реакції, можна невибіркові реакції зробити вибілковими. Наприклад: якщо реакції – Ag^+ , Pb^+ , Hg_2^{2+} , + Cl^- проводити при нагріванні, тоді PbCl_2 не осаджується, так як він добре розчинний у гарячій воді.

3. *Реакції комплексоутворення*, які використовують для маскування іонів, що заважають. Наприклад: для виявлення Co^{2+} в присутності Fe^{3+} за допомогою KSCN , реакцію проводять у присутності флуорид-іонів: $\text{Fe}^{3+} + 4\text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}_4]^-$, $K_{\text{н}} = 10^{-16}$, в той час як $K_{\text{н}}[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^- \approx 10^{-5}$. При цьому Fe^{3+} зв'язані у комплекс і не заважають визначенню іонів Co^{2+} .

Якісний аналіз неорганічних сполук у більшості випадків це аналіз водних розчинів електролітів, які містять катіони і аніони. Катіони і аніони можна поділити на аналітичні групи, які характеризуються однаковим відношенням до дії групових реагентів. *Аналітична група* – це група іонів, яка з певним реактивом – груповим реагентом за певних умов дає подібні аналітичні реакції. Катіони підрозділяють на п'ять аналітичних груп за розчинністю їх карбонатів, сульфатів, хлоридів і гідроксидів. Послідовність визначення аналітичних груп з розчину зворотна їх нумерації: першими виявляють і видаляють катіони V-ої групи, далі IV, III, II, а катіони I-ої групи – в останню чергу. Широко використовують три класифікації іонів:

1) *сірководнева* (сульфідна) класифікація – в її основі лежить відношення катіонів до іонів S^{2-} , CO_3^{2-} та Cl^- ;

2) *кислотно-лужна* класифікація – ґрунтується на відношенні катіонів до кислот (HCl та H_2SO_4), розчинів лугів (KOH або NaOH) та амоніаку;

3) *амоніачно-фосфатна* класифікація – ґрунтується на різній розчинності фосфатів у воді, кислотах (сильних та слабких), лугах та у водному розчині амоніаку.

Реакція на іон Калію K^+

Для виявлення іонів Калію необхідно використовувати свіжовиготовлений розчин натрій гексанітритокобальтату(III), оскільки під час зберігання реактив розкладається з виділенням іонів Co^{2+} , які мають рожеве забарвлення.

До 2-3 краплин розчину солі KCl долийте 3 краплі розчину реактиву і потріть скляною паличкою по стінках пробірки для прискорення осадження.

Реакція на іон амонію NH_4^+

1. До 5-6 краплин розчину солі NH_4Cl долийте кілька краплин розчину $NaOH$ і обережно нагрійте. До отвору пробірки піднесіть вологий індикаторний папірець. Утворення амоніаку NH_3 можна виявити також за появою характерного запаху.

2. До двох крапель розбавленого розчину солі NH_4Cl на годинниковому склі додайте 2-3 краплини реактиву Несслера (суміш $K_2[HgI_4]$ і KOH). Реакція надзвичайно чутлива і показує присутність навіть випадкових домішок NH_4^+ .

Специфічна реакція катіону Ca^{2+}

До 2-3 крапель розчину солі Кальцію додайте стільки ж калій оксалату $K_2C_2O_4$. Утворений осад розділіть на дві частини. В одну пробірку додайте нітратну, в іншу – оцтову кислоту. Запишіть, що при цьому відбувається.

Специфічна реакція катіону Ba^{2+}

До 2-3 крапель розчину солі $BaCl_2$ додайте 2-3 краплі розчину натрій ацетату CH_3COONa та 2-3 краплі розчину $K_2Cr_2O_7$.

Реакція катіонів III-ї групи з груповим реагентом

Груповий реагент – амоній гідроксид NH_4OH . Катіони III-ї групи утворюють осад з NH_4OH , що розчиняються в надлишку реагенту.

До 2-3 крапель розчинів солей Купруму, Кадмію, Меркурію(II), Кобальту, Нікелю та Цинку додайте по дві краплі амоній гідроксиду (розб.). Зазначте колір утворених осадів. До кожної пробірки додайте надлишок NH_4OH і спостерігайте розчинення осадів. Запишіть забарвлення утворених розчинів.

Забарвлення полум'я леткими солями (сухий спосіб)

Леткі солі деяких металів забарвлюють безкольорове полум'я пальника у характерні кольори: Натрій – жовтий, Калій – фіолетовий, Кальцій – червоний, Барій – жовто-зелений, Купрум, Бор – яскраво-зелений, Плюмбум, Арсен – блакитний, Стронцій – червоний.

Очищену у розчині HCl ніхромову дротинку вмочіть у розчин солі, яку досліджуєте, або захватіть петелькою небагато сухої солі і внесіть її у безкольорове полум'я пальника.

Реакція іона Fe^{2+}

До 5-6 крапель розчину солі ферум(II) долийте 2 краплі розчину калій гексаціаноферату(III) $K_3[Fe(CN)_6]$. Ця реакція чутлива і частіше інших використовується для виявлення іонів Fe^{2+} .

Реакція іона Fe^{3+}

1. До 5-6 крапель розчину солі ферум(III) долийте 2 краплини розчину калій гексаціаноферату(II) $K_4[Fe(CN)_6]$.

2. До 5-6 крапель розчину солі ферум(III) додайте 5-6 крапель розчину калій (або амоній) роданіду. Це одна з найважливіших і найчутливіших реакцій на Fe^{3+} .

Хід роботи

Вивчення реакцій катіонів подати у вигляді таблиці:

Катіон	Реактив	Рівняння реакції	Ефект спостережень

Контрольні запитання

- Для яких катіонів характерно утворення осадів з галогенідами?
- Які реакції виявлення специфічні для Cr^{3+} і Mn^{2+} іонів?
- Наведіть якісні реакції на катіони Плюмбуму та Кобальту.
- Чому при визначенні катіону Ba^{2+} додають розчин натрій ацетату?
- На чому ґрунтується класифікація катіонів і аніонів?
- Які з наведених нижче катіонів відносять до I аналітичної групи?
a) Na^+ , K^+ , NH_4^+ ; в) Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} ; б) Na^+ , Ag^+ , Hg_2^{2+} ; з) NH_4^+ , Ag^+ , Pb^{2+} .

7. Чим характеризується I аналітична група катіонів?

- a) утворенням малорозчинних хлоридів;
- б) утворенням малорозчинних сульфатів;
- в) відсутністю групового реагенту;
- г) утворенням малорозчинних осадів з сірководнем.

8. Вкажіть аналітичний ефект в результаті дії натрій гексанітро-кобальтату(III) на K^+ .

- a) жовтий кристалічний осад;
- б) білий аморфний осад;
- в) жовтий аморфний осад;
- г) білий кристалічний осад.

9. Яка з перелічених реакцій є окремою характерною реакцією на NH_4^+ ?

- a) з 8-оксіхіноліном;
- б) з реактивом Неслера;
- в) з магній уранілацетатом;
- г) з дитизоном.

10. Груповим реагентом II а) групи аміачно-фосфатної класифікації є:

- a) $(NH_4)_2HPO_4$;
- б) $NH_4H_2PO_4$;
- в) $(NH_4)_3PO_4$;
- г) H_3PO_4 .

11. У якому середовищі осаджують фосфати II а) групи (аміачно-фосфатної класифікації) з використанням $(NH_4)_2HPO_4$:

- a) у сильно аміачному середовищі;
- б) у слабко аміачному середовищі;
- в) у кислому середовищі;
- г) у нейтральному середовищі.

12. Які з наведених нижче катіонів відносяться до II б) групи?

- a) Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ;
- б) Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{III} ;
- в) Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} ;
- г) Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} .

13. Вкажіть аналітичний ефект в результаті дії NH_4OH на розчин Cu^{2+} :

- a) білий осад;
- б) блакитний розчин;
- в) блакитний осад;
- г) блакитний осад, а у надлишку реагенту – інтенсивно-синій розчин.

14. Які з наведених нижче катіонів відносяться до III групи аміачно-фосфатної класифікації?

- a) Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ;
- б) Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} ;
- в) Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ;
- г) Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .

15. До IV групи аміачно-фосфатної класифікації відносяться катіони:

- a) Sb^{III} , Sb^V , As^{III} , As^V ;
- б) Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^V , As^{III} , As^V ;
- в) Sn^{2+} , Sn^{IV} , As^{III} , As^V ;
- г) Sn^{2+} , Sb^{III} , As^{III} .

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Вивчення якісних реакцій аніонів

Мета роботи: дослідити специфічні та групові якісні реакції виявлення деяких аніонів.

Реактиви та обладнання: розчини солей (сульфати, карбонати, фосфати, силікати, хлориди, йодиди, броміди нітрати, нітрити тощо), розчини $BaCl_2$, HNO_3 , Na_2HPO_4 , $AgNO_3$, NH_4OH , хлорна вода, бензол, розбавлений розчин хлоридної або сульфатної кислоти; штатив з пробірками, скляні палички.

Реакції, що використовуються в якісному аналізі повинні відбуватися швидко, відрізнятися високою чутливістю і бути необоротними.

Середовище розчину. Однією із найважливіших умов є підтримання певного середовища розчину, який аналізується. Наприклад, не можна виявити катіон Кальцію дією амоній оксалату в присутності хлоридної кислоти, тому що він розчинний у сильних кислотах.

Температура. Важливою умовою виконання реакцій є певна температура розчину. Велика кількість аналітичних реакцій виконується на холоді, тобто при кімнатній температурі або при охолодженні пробірки проточною водою; це необхідно при осадженні натрій гексагідроксостибіату $Na[Sb(OH)_6]$ або калій гідротартрату. Деякі реакції проводять при нагріванні. Так, іон амонію виявляють дією лугу на досліджуваний розчин при нагріванні за запахом амоніаку або зміною кольору лакмусового папірця на синій.

Концентрація. Для виконання реакції дуже важлива достатньо висока концентрація в розчині іонів, які визначають. Якщо утворюється малорозчинна сполука, яка випадає в осад при невеликій концентрації визначуваного іону, то вважають, що реакція високочутлива.

Для якісного аналізу речовину у більшості випадків переводять в розчин, потім визначають у ньому окремі компоненти. Речовину, яку досліджують, спочатку розчиняють в дистильованій воді або у розчинах оцтової, хлоридної, нітратної кислот або лугах, потім в отриманому розчині виявляють іони, вико-

ристовуючи при цьому специфічні реакції. Якщо для іона не існує відповідної характерної реакції, застосовують попереднє розділення іонів.

Якісне виявлення іонів у розчині можна виконувати *дробним і сист ема т ичним* методами. Застосування систематичного методу передбачає розділення іонів на групи і виявлення їх у кожній групі в певній послідовності, що виключає помилки, які може зробити недосвідчений аналітик, виконуючи аналіз дробним методом. Розділення іонів на групи в систематичному ході аналізу застосовується тільки для катіонів.

Якщо для проведення реакції використовують одну або кілька крапель розчинів, котрі досліджують на смужках фільтрувального паперу або годинниковому склі, метод називається краплинним.

Дія групового реагенту $BaCl_2$ на іон SO_4^{2-}

До 10 крапель розчину Na_2SO_4 долийте 5-6 крапель розчину $BaCl_2$. Перевірте як діють на осад кислоти.

Дія групового реагенту $BaCl_2$ на іон CO_3^{2-}

До 10 крапель розчину Na_2CO_3 долийте 5-6 крапель розчину $BaCl_2$. До отриманого осаду долийте 5-6 крапель HNO_3 і прослідкуйте за розчиненням осаду та виділенням CO_2 .

Дія групового реагенту $BaCl_2$ на іон PO_4^{3-}

До 10 крапель розчину Na_2HPO_4 долийте 5-6 крапель розчину $BaCl_2$. Додайте розчин кислоти до розчинення осаду.

Дія групового реагенту $BaCl_2$ на іон SiO_3^{2-}

До 10 крапель розчину Na_2SiO_3 долийте 5-6 крапель розчину $BaCl_2$. На добутий осад $BaSiO_3$ подійте кислотою.

Дія групового реагенту $AgNO_3$ на іон Cl^-

До 5-6 крапель розчину KCl долийте 5-6 крапель розчину $AgNO_3$. До осаду долийте краплями розчин NH_4OH до повного розчинення. До розчину додайте нітратну кислоту до появи осаду $AgCl$.

Дія групового реагенту AgNO_3 на іон Br^-

До 5-6 крапель розчину KBr долийте 3-4 краплини AgNO_3 , а потім додайте NH_4OH до розчинення осаду.

Дія групового реагенту AgNO_3 на іон I^-

До 5-6 крапель розчину KI долийте 3-4 краплини розчину AgNO_3 . Покажіть, що осад не розчиняється у NH_4OH .

Дія сильних окисників на іони Br^- та I^-

Сильні окисники у кислому середовищі перетворюють іони Br^- та I^- до вільного броду та йоду. До 5-6 крапель розчину KBr (KI) долийте 2-3 краплини кислоти, 2-3 краплини хлорної води та 2-3 краплини бензолу. Струсіть і перемишайте суміш. Бензол, в якому бром і йод розчиняються краще, ніж у воді, забарвлюється у червоно-коричневий (Br_2) або фіолетовий (I_2) кольори.

Реакція іона NO_3^-

До 5-6 крапель розчину NaNO_3 долийте 2-4 крапель концентрованої сульфатної кислоти, покладіть шматочок міді і обережно нагрійте (під тягою!). Руде забарвлення NO_2 добре помітне на білому фоні.

Реакція іона NO_2^-

До 5-6 крапель розчину NaNO_2 додайте 5-6 крапель розчину KI і небагато розведеного розчину хлоридної або сульфатної кислоти. Розчин забарвлюється у жовтий колір внаслідок утворення йоду.

Хід роботи

Вивчення реакцій аніонів подати у вигляді таблиці:

Аніон	Реактив	Рівняння реакції	Ефект спостережень

Контрольні запитання

1. Які аніони здатні проявляти властивості окисників?
2. Для яких аніонів характерні відновні властивості?
3. Як можна визначити CO_3^{2-} та HCO_3^- -іони?
4. Чи можна виявити NO_3^- у присутності NO_2^- -іонів?

5. Наведіть якісні реакції на аніони, пов'язані з появою запахів.

5. Які аніони відносяться до першої групи?

- а) SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SiO_3^{2-} ; в) SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SiO_3^{2-} ;
 б) F^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} ; г) F^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} .

6. Груповим реагентом першої групи аніонів є:

- а) AgNO_3 ; б) BaCl_2 ; в) BaSO_4 ; г) NaOH .

7. У першій групі в кислотах розчиняються осад з Ba^{2+} таких аніонів:

- а) SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} ; в) SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SiO_3^{2-} ;
 б) SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} ; г) F^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} .

8. У I групі аніонів не розчиняється у кислотах осад, утворений Ba^{2+} і:

- а) SO_4^{2-} ; б) SO_3^{2-} ; в) CO_3^{2-} ; г) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

9. У I групі аніонів випадає жовтий осад при розчиненні у кислотах білого осаду з Ba^{2+} і:

- а) SO_4^{2-} ; б) SO_3^{2-} ; в) CO_3^{2-} ; г) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

10. Який аналітичний ефект спостерігається при дії AgNO_3 на хлориди?

- а) жовтий осад; б) жовтуватий осад; в) білий осад; г) чорний осад.

11. До якої групи відносяться аніони Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} ?

- а) першої; б) другої; в) третьої; г) четвертої.

12. До якої групи відносяться аніони NO_2^- , NO_3^- ?

- а) першої; б) другої; в) третьої; г) четвертої.

13. До другої групи аніонів відносяться:

- а) Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} ; б) F^- , Br^- , I^- , S^{2-} ; в) NO_2^- , NO_3^- ; г) F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} .

14. Груповим реагентом другої групи аніонів є:

- а) AgNO_3 ; б) BaCl_2 ; в) BaSO_4 ; г) групового реагенту немає.

15. Які аніони відносяться до третьої групи?

- а) Cl^- , Br^- ; б) F^- , I^- , S^{2-} ; в) NO_2^- , NO_3^- ; г) SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Якісний аналіз речовини невідомого складу

Мета роботи: узагальнити знання з якісного аналізу; освоїти навички систематичного та дробного аналізу; провести визначення складу речовини невідомого складу.

Реактиви та обладнання: розчини реактивів для якісного аналізу, речовини невідомого складу, штатив з пробірками, скляні палички, вагове скло.

При дослідженні хімічного складу даної речовини, необхідно спочатку її розглянути і підготувати відповідним чином до аналізу і тільки після цього приступити до встановлення її хімічного складу. Спочатку проводять **попередні випробування**, а потім переходять до систематичного аналізу катіонів та аніонів.

I. Зовнішній вигляд речовини.

Зверніть увагу на наступні властивості речовини:

а) суха речовина, розчин або розчин з осадом взяті для аналізу;

б) колір речовини (більшість солей катіонів металів, розташованих в I і II групах періодичної системи, безбарвні, блакитне забарвлення розчину або твердої речовини свідчить про наявність іонів купрум(II), зелене – нікол(II), рожеве – кобальт(II) і т.д.);

в) структура (кристалічна або аморфна речовина), рекомендується досліджувати речовину під мікроскопом.

II. Забарвлення полум'я.

Пам'ятайте, що забарвлення полум'я – вельми чутлива реакція, але по одному позитивному ефекту забарвлення полум'я не можна судити про присутність іона який виявляється.

III. Визначення pH розчину.

Кисле середовище вихідного розчину свідчить про наявність кислот, кислих солей або солей, які гідролізують за катіоном, лужне – про наявність гідроксидів або солей, які гідролізують за аніоном.

IV. Дія на аналізовану речовину розведеними розчинами кислот.

Виділення газу без запаху (у разі твердої речовини, що супроводжується шипінням) свідчить про наявність CO_3^{2-} іонів, виділення задушливого газу – іонів SO_3^{2-} .

V. Відношення речовини до розчиняючих агентів: води, оцтової кислоти, хлоридної кислоти.

Визначення розчинності речовин потрібно проводити з малими кількостями досліджуваної речовини. Для визначення кількісного складу речовини по розчинності у воді використовуйте таблицю розчинності.

Нерозчинні у воді і мало розчиняються в оцтовій і хлоридній кислотах кальцій, стронцій і барій карбонати. Стронцій і барій хромати нерозчинні в оцтовій кислоті, але добре розчинні в хлоридній кислоті. Барій та стронцій сульфати нерозчинні в кислотах. Якщо речовина частково розчинна у воді, то визначте pH водного розчину.

Систематичний хід аналізу речовини. Приготуйте розчин досліджуваної речовини у воді, оцтовій або хлоридній кислоті (залежно від того, у чому речовина розчиняється) і розпочинайте аналіз розчину із виявлення катіонів.

Виявлення катіонів

1. Виявіть, до якої групи катіонів належать іони аналізованої речовини. Для цього досліджуваний розчин налейте у 4 пробірки. Долийте у першу розчин амоній гідрофосфату, у другу – амоній гідроксиду, у третю – кислоти, а в четверту – натрій хлориду. Випадіння осаду свідчать про відношення катіону до II, III, IV або V-ї групи відповідно. Якщо при додаванні вище вказаних реагентів осад не утворюється, то в розчині знаходяться лише катіони першої групи NH_4^+ , Na^+ або K^+ .

2. В окремих пробах розчину якісними реакціями встановіть наявність того чи іншого катіона (див. Лаб. роботу № 1). У разі, якщо катіони не виявлені, а реакція розчину кисла, то досліджувана речовина являє собою кислоту.

Виявлення аніонів

Для виявлення аніонів в окремих порціях розчину подійте розчинами барій хлориду та аргентум нітрату. Випадіння осаду свідчить про групу, до якої належить аніон: перша група, якщо осад випав при дії Барій хлоридом, друга – при дії аргентум нітрату. Якщо осад не випав – аніон належить до третьої групи. За кольором осаду та його відношенням до кислот визначте аніон. Якщо аніон належить до третьої групи, виявіть аніон специфічними реакціями.

Якщо зазначених вище аніонів не виявлено і реакція середовища лужна, то в розчині присутні OH^- -іони.

Зробіть висновок про склад аналізованої речовини, враховуючи результати попередніх випробувань. Наприклад, якщо знайдені катіони Na^+ і аніони NO_3^- , то аналізована сіль має формулу NaNO_3 .

Хід роботи

Отримайте у викладача досліджувану речовину. Проведіть аналіз речовини і здайте викладачеві звіт за такою формою:

Контрольне завдання

1. Номер аналізованої солі ...
2. Методика аналізу ...
3. Виявлені: катіон ... аніон ...
4. Склад солі (солей) ...

Контрольні запитання

1. Яка сутність якісного аналізу?
2. Чим відрізняються «сухий» та «мокрый» способи виконання аналітичних реакцій?
3. Що таке аналітичні реакції і які вимоги до них?
4. Поясніть що таке дробний та систематичний аналіз.
5. Які реакції називаються специфічними та селективними?
6. Груповим реагентом на катіони IV групи аміачно-фосфатної класифікації є:

а) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; б) NH_4OH ; в) HNO_3 ; г) NaCl .

7. Які з наведених нижче катіонів відносяться до V групи аміачно-фосфатної класифікації?

а) Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} ; б) Ag^+ , Sn^{2+} , Hg_2^{2+} ; в) Sn^{2+} , As^{III} , Ag^+ ; г) Hg_2^{2+} , Sb^{III} , Ag^+ .

8. Груповим реагентом на катіони V групи є:

а) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; б) NH_4OH ; в) HNO_3 ; г) NaCl .

9. При дії на катіон ферум(III) амоній (NH_4SCN) або калій (KSCN) роданиду утворюється:

- а) синій осад; в) кров'яно-червоний розчин;
б) кров'яно-червоний осад; г) синій розчин.

10. Специфічною реакцією на катіон ферум(II) є утворення синього осаду з реагентом:

а) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; б) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; в) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; г) NaOH .

11. Який аналітичний ефект спостерігається при дії AgNO_3 на йодид-іони?

а) чорний осад; б) жовтуватий осад; в) білий осад; г) жовтий осад.

12. Який аналітичний ефект спостерігається при дії NO_2^- на йодид-іони?

- а) виділення газу; в) жовтий розчин;
б) аналітичний ефект відсутній; г) жовтий розчин і виділення газу.

13. Чим характеризується III аналітична група аніонів?

- а) утворенням малорозчинних солей з BaCl_2 ;
б) утворенням забарвлених розчинів аміакатів;
в) відсутністю групового реагенту;
г) утворенням малорозчинних осадів з сірководнем.

14. Вкажіть груповий реагент третьої групи аніонів:

а) AgNO_3 ; б) BaCl_2 ; в) BaSO_4 ; г) групового реагенту немає.

15. Ацетат-аніон можна виявити за:

- а) утворенням осаду з розчинами кислот;
б) утворенням специфічного запаху з розчинами кислот;
в) розчиненням осаду при додавання лугів;
г) утворенням осаду з розчинами лугів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Гравіметрія

Мета роботи: освоїти навички гравіметричного аналізу, визначити вологість борошна.

Реактиви та обладнання: борошно, технохімічні та аналітичні терези, гравіметричний посуд (бюкс, тигель, стакан та ін.), сушильна шафа, лабораторний млин, ексикатор.

Суть гравіметричного аналізу полягає в тому, що складову частину речовини, яку визначають, відокремлюють осадженням у вигляді важкорозчинної сполуки відомого сталого складу, котру потім зважують.

При визначенні того чи іншого іона ваговим методом осад, що утворюється, повинен відповідати таким вимогам:

- бути практично нерозчинним;
- склад осаду після висушування або прожарювання повинен відповідати певній формулі;
- розмір зерна осаду повинен бути більший, ніж пори фільтра, тобто осад повинен добре відокремлюватися від розчину фільтруванням;
- відносна молекулярна маса вагової форми осаду повинна бути по можливості великою, щоб похибка визначення якнайменше впливала на результат аналізу.

Зазвичай гравіметричний аналіз передбачає такі операції: відбір середньої проби та підготування її до аналізу; взяття наважки; розчинення; осадження елементу, який визначають (з пробой на повноту осадження); фільтрування осаду; зважування; обробка результатів аналізу.

Результати гравіметричного визначення найчастіше подають в абсолютних одиницях маси або через масову частку досліджуваного компонента. У розрахунках за результатами вимірювань використовують гравіметричний фактор перерахунку (аналітичний множник):

$$F = \frac{x \cdot Mr(A)}{Mr(A_x B_y)}$$

де $Mr(A)$ – відносна молекулярна маса речовини, яка визначається;

$Mr(A_x B_y)$ – відносна молекулярна маса речовини у гравіметричній формі;

x – кількість атомів речовини A у гравіметричній формі $A_x B_y$.

Значення гравіметричного фактора для значної кількості сполук табульовані і наведені в довідниках.

Для визначення маси визначуваної речовини $m_{\text{реч.}}$ необхідно перемножити масу гравіметричної форми $m_{\text{зрав. ф.}}$ (сполука, у формі якої визначуваний компонент зважують) на гравіметричний фактор F :

$$m_{\text{реч.}} = m_{\text{зрав. ф.}} \cdot F$$

Хід роботи

Дослід 1. Вправи зі зважуванням на аналітичних терезах

Відпрацювання техніки зважування на аналітичних терезах здійснюється під час зважування предметів або посуду, які використовуються у гравіметрії. Для зважування використовують чистий і сухий посуд, який зберігають в ексикаторі.

Для встановлення орієнтовної ваги посуду (грубе визначення) його спочатку зважують на технохімічних терезах з точністю до 0,02 г. Потім виконують зважування предметів на аналітичних терезах.

Результати зважувань записують у лабораторний журнал, визначають абсолютну і відносну похибку зважування. Результати визначень заносять у таблицю за такою формою:

№	Посуд	Технохімічні терези m (г)	Аналітичні терези m (г)	Похибка зважування

Дослід 2. Визначення вологості зерна гравіметричним методом

Основний метод визначення вологості зерна – висушування наважки в електричній сушильній шафі при температурі 130°С протягом 40 хвилин.

30 г матеріалу, який відібрали для дослід, подрібнюють у лабораторному млині. У бюксі, який довели до сталої маси, зважують на аналітичних терезах 5 г подрібненого матеріалу. Розміщують бюкс з наважкою за допомогою тигельних щипців у сушильній шафі, при цьому не закривають бюкс кришкою, а зверху бюкса кладуть її на ребро. Необхідно стежити, щоб температура в шафі весь час підтримувалась близько 130°С.

Після 40 хвилин бюкс з наважкою виймають із шафи, закривають кришкою, переносять в ексікатор і залишають там до повного охолодження на 15-20 хвилин. Після охолодження бюкс зважують. Повторюють висушування ще 1-2 рази (по 20 хвилин), тобто доводять бюкс з зерном до сталої маси. Висушування завершують, коли результати двох останніх зважувань будуть відрізнятися між собою не більш, ніж на 0,0002 г.

Для охолодження бюксів або тиглів, зберігання гігроскопічних речовин, повільного висушування деяких матеріалів використовують ексікатор.

За даними лабораторних досліджень заповнюють таблицю.

№ з/п	Стала маса бюксу, г, m	Маса бюкса з наважкою, m_1 до висушування, г	Наважка матеріалу, $m_1 - m$	Маса бюкса з наважкою після висушування, г, m_2	Маса води у досліджуваному матеріалі, $m_1 - m_2$

Відносну вологість зерна X (%) розраховують за формулою:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100\%$$

Контрольні запитання

1. У чому сутність гравіметричного аналізу?
2. Які операції виконують у гравіметричному аналізі?
3. Поняття про середню пробу і наважку.
4. Які лабораторний посуд та обладнання використовують у гравіметрії?
5. Які розрахунки використовують у гравіметричному аналізі.

6. У гравіметричному аналізі розмір зерна осаду у порівнянні з порами фільтра повинен бути:

- а) більший; б) менший; в) однаковий; г) не має значення.

7. У гравіметричному аналізі відносна молекулярна маса вагової форми осаду повинна бути по можливості:

- а) невеликою; б) середньою; в) великою; г) не має значення.

8. Що таке декантація?

- а) відстоювання осаду над розчином;
б) відділення осаду від розчину будь-яким способом;
в) обережне зливання розчину, який відстоявся над осадом;
г) обережний забір осаду з відстояного розчину.

9. Що таке фільтрат?

- а) розчин, що залишається після фільтрування;
б) фільтр, що залишається після фільтрування;
в) фільтр з осадом, що залишається після фільтрування;
г) посуд, що залишається після фільтрування.

10. Що таке осаджувальна форма?

- а) речовина, що аналізують;
б) речовина, яку зважують після осадження;
в) речовина, у вигляді якої осаджують визначуваний іон;
г) кількість речовини, яку осаджили.

11. Що таке гравіметрична форма?

- а) речовина, що аналізують;
б) речовина, яку зважують після осадження;
в) речовина, у вигляді якої осаджують визначуваний іон;
г) осаджувач.

12. У гравіметричному аналізі осад, що утворюється, повинен бути:

- а) добре розчинним у воді; б) практично нерозчинним;
в) добре розчинним у розчинниках; г) розчинність немає значення.

13. Чи повинен склад осаду у гравіметричному аналізі після висушування або прожарювання відповідати певній формулі?

а) так, завжди; б) ніколи; в) це не має значення; г) в окремих випадках.

14. У гравіметричному аналізі сушіння завершують, коли досягають значення маси із яким сталим знаком після коми?

а) першим; б) другим; в) третім; г) четвертим.

15. Як називається спосіб зменшення маси проби до 300 г, що проводять наступним чином: матеріал розсипають рівним шаром у вигляді квадрату (або круга), ділять на чотири сектори, вміст двох протилежних секторів відкидають, двох інших – поєднують:

а) подвоєння; б) потроєння; в) квартування; г) квадратичний.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

Визначення карбонатної лужності води

Мета роботи: освоїти титриметричний метод аналізу, зокрема, метод нейтралізації, техніку титрування, метод зворотного титрування; визначити карбонатну лужність води.

Реактиви та обладнання: 0,05 н розчин HCl , 0,05 н розчин натрій тетраборату; змішаний індикатор (0,125 г метилового червоного розчиняють у 25 мл етилового спирту, додають 1 мл 1%-вого водного розчину метиленового блакитного), бюретки, мірні піпетки на 10, 20, 50 мл, мірні колби на 100 мл, 250 мл, конічні колби, мірний циліндр об'ємом 200-250 мл, водяна баня.

Титриметричний аналіз (титриметрія) – це метод кількісного аналізу, який передбачає визначення кількості речовини шляхом точного вимірювання об'єму реагенту (титранту), що вступив у хімічну реакцію з досліджуваною речовиною. Концентрація титранту має бути точно відома, зазвичай через молярну концентрацію еквівалентів або титр.

Процес додавання титранту до розчину аналізованої речовини (аналіту) називається титруванням. Об'єм титранту вимірюють за допомогою бюретки. Момент, коли кількості реагуючих речовин стають хімічно еквівалентними, називається точкою еквівалентності (т.е.). Для її визначення у розчин додають індикатор – речовину, що змінює свої фізико-хімічні властивості залежно від умов реакції.

Титрування з використанням індикатора є простим у виконанні й не потребує складного обладнання. Окрім цього, існують інструментальні методи визначення точки еквівалентності, які базуються на вимірюванні певної фізичної величини та її залежності від об'єму титранту.

У точці еквівалентності при взаємодії речовин A і B виконується співвідношення:

$$C_n(A) \cdot V(A) = C_n(B) \cdot V(B).$$

Титранти можна отримати різними способами. Титровані розчини, отримані із точної наважки стандартної речовини, називають *стандартними*. Розчини, титр яких знаходять не за точною наважкою, а встановлюють за стандартним розчином, називають *стандартизованими розчинами*.

Приготування стандартних розчинів – відповідальна операція об'ємного аналізу. Найбільш простий і точний спосіб приготування розчинів відомої концентрації – безпосереднє зважування потрібної кількості препарату і розчинення взятої наважки у певному об'ємі розчинника. Хімічні сполуки, придатні для приготування титрованих розчинів безпосереднім зважуванням, називаються *стандартними вихідними речовинами*.

Вимоги до стандартних речовин:

- речовини повинні мати склад, який точно відповідав би їх хімічній формулі;
- стандартні речовини повинні бути хімічно чистими;
- розчини стандартних речовин мають бути стійкими;
- вихідні речовини повинні мати велику еквівалентну масу.

Наприклад, стандартними речовинами для встановлення титру розчинів кислот є натрій тетраборат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ і натрій карбонат Na_2CO_3 . Титри (або нормальності) розчинів лугів встановлюють за оксалатною кислотою $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ або янтарною $H_2C_4H_4O_4$. Більшість речовин, які застосовують в об'ємному аналізі, не є вихідними. Тому під час приготування робочих розчинів доводиться використовувати і інші методи встановлення їх концентрації.

Практично неможливо підібрати індикатор, який показав би кінець титрування у точці еквівалентності. Тому момент титрування, коли індикатор змінює своє забарвлення, називається кінцевою *точкою титрування*. Кінцева точка титрування завжди відрізняється від точки еквівалентності: чим більше ці точки різняться між собою, тим більша похибка титрування. Потрібно підбирати такий індикатор і такі умови титрування, щоб кінцева точка титрування була близькою до точки еквівалентності.

Карбонатна лужність (вміст гідрогенкарбонату) визначається кислотно-лужним титруванням. Метод аналізу – зворотне титрування, а саме метод за-

лишків. Спочатку до аліквоти досліджуваного розчину додається надлишок хлоридної кислоти, потім залишок кислоти, що не прореагував з гідрогенкарбонатом, відтитровується розчином натрій тетраборату у присутності індикатора метилового червоного до переходу забарвлення від рожевого до жовтого. Для більшого контрасту до метилового червоного додають метиловий блакитний – індикатор, який не змінює своє забарвлення при зміні кислотності. При переході від кислого середовища до нейтрального під час титрування у присутності такого змішаного індикатора відбувається перехід забарвлення від малинового (рожевий + блакитний) до зеленого (жовтий + блакитний).

Хід роботи

У мірні колби на 250 мл помістити 100 мл досліджуваної води, додати 10 крапель індикатора і титрувати розчином хлоридної кислоти до зміни забарвлення на малинове. Додати ще 1-2 мл хлоридної кислоти (загальну кількість доданої кислоти записати) і титрувати розчином натрій тетраборату до зміни забарвлення на зелене.

Вміст гідрогенкарбонату розраховують за формулою:

$$C_{HCO_3^-} = \frac{(C_{HCl} \cdot V_{HCl} - C_{бури} \cdot V_{бури}) \cdot 61,02 \cdot 1000}{V_{проби}}; \text{мг} / \text{л}$$

де C_{HCl} – нормальна концентрація хлоридної кислоти, V_{HCl} – об'єм хлоридної кислоти, $V_{бури}$ – об'єм натрій тетраборату, що був витрачений на титрування залишку кислоти, $C_{бури}$ – нормальна концентрація натрій тетраборату, 61,02 – молярна маса гідрогенкарбонату, 1000 – перерахунок з грамів на міліграми, $V_{проби}$ – об'єм проби.

Контрольні запитання

1. Назвіть основні методи титриметрії.
2. Назвіть переваги титриметричного аналізу у порівнянні з гравіметричним.
3. Як визначити точку еквівалентності під час титрування?
4. Чим відрізняються стандартні та стандартизовані розчини? Як їх готують?
5. На яких співвідношеннях ґрунтуються розрахунки у титриметрії?

6. Титриметрія – це метод аналізу, що ґрунтується на:

- а) визначенні компонентів за зміною забарвлення, утворення осаду, виділенню газу;
- б) визначенні концентрації речовини за масою утвореного осаду або різницею мас речовини до і після висушування або прожарювання;
- в) визначенні концентрації речовини за об'ємом реагенту з відомою концентрацією, який був витрачений на реакцію з цією речовиною;
- г) жоден з переліченого.

7. Як називається розчин реагенту в об'ємному аналізі, що вступає у хімічну взаємодію з визначуваною речовиною?

- а) титрування; б) титрант; в) аналіт; г) індикатор.

8. До протолітичних реакцій відносяться:

- а) реакції нейтралізації; в) реакції дисоціації кислот і основ;
- б) гідроліз солей; г) все з вище переліченого.

9. Протолітичне титрування застосовують для визначення (оберіть правильне твердження):

- а) концентрації кислот і лугів, кислотності;
- б) вміст металів;
- в) кількості вітаміну С;
- г) тимчасової твердості води.

10. Метод титриметрії, в якому використовується реакція між кислотою і основою називається методом:

- а) нейтралізації; в) редоксиметрії;
- б) осадження; г) комплексонометрії.

11. Робочі розчини HCl , H_2SO_4 , $NaOH$, KOH в методі нейтралізації є:

- а) первинним стандартом; в) залежить від концентрації розчину;
- б) стандартизованим розчином; г) нестандартним.

12. Кислотно-основні індикатори повинні задовольняти наступним вимогам (оберіть правильне твердження):

- а) забарвлення різних форм індикатора повинно характеризуватися високою інтенсивністю і різко відрізнятися між собою;
- б) зміна забарвлення повинна відбуватися у широкому інтервалі значень рН;
- в) зміна забарвлення повинна відбуватися при додаванні великої кількості реактиву;
- г) зміна забарвлення індикатора повинна бути незворотною.

13. У методі нейтралізації інтервал значень рН, в межах якого індикатор змінює своє забарвлення називається інтервалом:

- а) переходу; б) стабільності; в) зміни; г) забарвленості.

14. Еквівалент $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ дорівнює:

- а) 126; б) 90; в) 63; г) 31,5.

15. Еквівалент H_2SO_4 дорівнює:

- а) 98; б) 49; в) 24,5; г) 12,25.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

Визначення кислотності харчових продуктів

Мета роботи: закріпити знання і навички з титриметричного методу аналізу, зокрема, методу прямого титрування; визначити кислотність харчових продуктів.

Реактиви та обладнання: аналізований продукт (молоко, кефір, простокваша, пиво світлих сортів), 0,1 н розчин NaOH ; фенолфталеїн (спиртовий 1 %-вий розчин), бюретки, мірні піпетки на 10, 20, 50 мл, мірні колби на 100 мл, 250 мл, конічні колби, мірний циліндр об'ємом 200-250 мл, водяна баня.

Як відомо, додавання до будь-якого розчину кислоти або лугу змінює концентрацію іонів H^+ у ньому і величину pH . Зміна кольору індикаторів також пов'язана з величинами pH . Але кожен індикатор змінює забарвлення тільки в певному інтервалі значень pH . Якщо до кислоти додати фенолфталеїн і поступово нейтралізувати лугом, то концентрація іонів H^+ зменшиться, а pH розчину почне зростати. Але індикатор залишиться безбарвним навіть тоді, коли уся кислота буде нейтралізована і pH стане більше 7. Малинове забарвлення фенолфталеїну з'явиться лише при $pH = 8$ і під час подальшого додавання лугу буде підсилюватися до $pH = 10$. Потім забарвлення індикатору припинить змінюватися, таким чином, інтенсивність забарвлення фенолфталеїну змінюється в інтервалі pH від 8 до 10.

Той інтервал значень pH , в межах якого індикатор змінює своє забарвлення, називають інтервалом переходу (табл. 1 Додатку).

Титрант додають до розчину, що аналізується, до чіткої зміни кольору індикатора, при якій завершується титрування і якій відповідає певне значення pH усередині інтервалу перебігу. Величину pH , до якої титрують розчин з кожним індикатором, називають його показником титрування (pT).

Збіг точки еквівалентності і нейтральності спостерігається при титруванні не завжди, частіш утворюються солі, які підлягають гідролізу і розчини мають кислу або лужну реакцію. Тому титрування слід припиняти не при $pH = 7$, а при

іншому значенні pH , яке відповідає реакції гідролізу солі, що утворилася. При титруванні слабкої кислоти сильною основою буде утворюватись на початку титрування суміш з слабкої кислоти та її солі, які в свою чергу утворюють буферний розчин, який зміщує значення pH у слабкокислої області. Внаслідок цього інтервал різкої зміни pH (стрибок) зміщується у слабколужну область. Наприклад, при титруванні 0,1 н розчину оцтової кислоти 0,1 н розчином NaOH стрибок знаходиться в межах від 7,8 до 10. Отже кінцева точка титрування у цьому випадку знаходиться при $pH = 8,9$. Таким чином, для титрування слабкої кислоти сильною основою підходить індикатор фенолфталеїн ($pT = 9$).

Кислотність молочних продуктів визначають за об'ємом (мл) 0,1 М розчину натрій гідроксиду, необхідного для нейтралізації кислот у 100 мл молока. Цей показник виражають у градусах Тернера ($^{\circ}T$), що відповідає кількості мілілітрів 0,1 н розчину лугу, необхідного для нейтралізації кислот у 100 мл молока.

Значення кислотності залежить від хімічного складу молока, зокрема від вмісту білків, фосфатних солей, молочної та лимонної кислот, а також розчиненого вуглекислого газу. На ці параметри впливають порода, індивідуальні особливості та стан здоров'я тварини, період лактації, а також якість кормів. У свіжому молоці кислотність зазвичай становить $16\text{--}18^{\circ}T$: білки спричиняють $4\text{--}5^{\circ}T$, дигідрофосфати – $10\text{--}11^{\circ}T$, а газові компоненти, кислоти та інші речовини – $1\text{--}3^{\circ}T$.

Під час зберігання молока відбуваються біохімічні зміни, що порушують структуру білків і оболонки жирових кульок, сприяючи підвищенню кислотності, зокрема через накопичення вуглекислого газу та молочної кислоти. Окрім хімічного складу, на кислотність впливає склад і кількість мікрофлори. У процесі її розвитку в молоці накопичуються продукти метаболізму, передусім органічні кислоти, що спричиняє зростання кислотності. Найчастіше це пов'язано з активністю молочнокислих бактерій. Якщо кислотність перевищує $19^{\circ}T$, це свідчить про значну кількість молочнокислих мікроорганізмів.

Для зниження небажаної мікрофлори та продовження терміну зберігання молоко піддають пастеризації або стерилізації.

Кислотність пива виражають у грамах молочної кислоти в 100 мл пива або числом мілілітрів 0,1 М розчину NaOH , затраченого для нейтралізації 100 мл пива.

Визначення кислотності пива засновано на титруванні кислот, що містяться в пиві, стандартним розчином лугу в присутності фенолфталеїну. Титрування проводять до появи стійкого рожевого забарвлення. Для покращення фіксування зміни забарвлення індикатора в точці еквівалентності темні сорти пива перед титруванням попередньо розбавляють дистильованою водою.

Хід роботи

Дослід 1. Визначення кислотності молока та молочних продуктів

В колби для титрування внести піпеткою по 10 мл молока, долити по 20 мл дистильованої води, додати 2-3 краплі розчину фенолфталеїну і титрувати розчином NaOH до появи стійкого рожевого забарвлення.

Кислотність ($K, ^\circ T$) розрахувати за формулою:

$$K = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 100}{V_{\text{молока}} \cdot 0,1} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 100$$

де V_{NaOH} – об'єм розчину натрій гідроксиду, затраченого на титрування 10 мл молока, мл;

C_{NaOH} – концентрація розчину натрій гідроксиду, моль/л;

$V_{\text{молока}}$ – об'єм молока, взятий для титрування, мл;

0,1 – коефіцієнт перерахунку кислотності молока на об'єм 0,1 М розчину натрій гідроксиду.

Дослід 2. Визначення кислотності пива

Пиво, що аналізують, збовтати для видалення основної маси розчиненого вуглекислого газу і при необхідності відфільтрувати. Піпеткою відібрати в колби для титрування по 10,0 мл пива і нагрівати на киплячій водяній бані протягом 1 хв. для повного видалення CO_2 . Потім рідину швидко охолодити водою

під краном до кімнатної температури, додати 5 крапель розчину фенолфталеїну і відтитрувати розчином NaOH до появи стійкого рожевого забарвлення.

Кислотність пива (град.), подібно до попереднього дослід, розраховують за формулою:

$$K = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{пива}}}{V_{\text{піпетки}}} \cdot f$$

де C_{NaOH} і V_{NaOH} – концентрація та об'єм розчину NaOH відповідно, моль/л;

$V_{\text{пива}}$ – об'єм досліджуваного зразка пива, мл; $V_{\text{піпетки}}$ – об'єм аліквотної частини пива, взятий для титрування, мл; f – коефіцієнт перерахунку молярності розчину NaOH на стандартний 1 М розчин: $f = 1/C_{\text{NaOH}}$.

Кислотність пива з інтенсивно темним забарвленням визначають потенціометричним титруванням.

Контрольні запитання

1. Опишіть основні принципи та методи кисло-лужного титрування.
2. Які індикатори використовуються у кисло-лужному титруванні? Як їх обирають?
3. Перелічіть основні способи кисло-основного титрування?
4. Які реактиви використовують як робочі розчини у методі нейтралізації? Способи їх приготування та стандартизації.
5. Для аналізу яких речовин застосовують кисло-лужне титрування?
6. Як називається момент хімічної реакції у титриметрії, коли визначувана речовина повністю прореагувала з реагентом?
а) титрант; б) точка еквівалентності; в) аналіт; г) індикатор.
7. Основна перевага титриметрії перед гравіметриєю?
а) точність; б) чутливість; в) експресність; г) селективність.
8. В об'ємному методі титрант додають до розчину, що аналізується:
а) до зміни забарвлення реагенту;
б) до зміни забарвлення розчину, що аналізується;
в) до ледь помітної зміни кольору індикатора;
г) до чіткої зміни кольору індикатора.

9. Які вимоги ставляться до реакцій у титриметричному аналізі?

- а) реакції повинні бути селективними і проходити стехіометрично;
- б) реакції повинні перебігати швидко і майже до кінця;
- в) повинен існувати спосіб фіксації (визначення) точки еквівалентності.
- г) все з вище переліченого.

10. Нормальна концентрація розчину сульфатної кислоти, на титрування 50 мл якого витрачається 25,40 мл 0,214 н розчину NaOH , дорівнює:

- а) 1,10;
- б) 0,22;

11. 1,0260 г натрій оксалату розчинили в мірній колбі ємкістю 250 мл.

Титр цього розчину:

- а) 0,00410;
- б) 0,00821;
- в) 0,01642;
- г) 2,4366.

12. 3,502 г натрій оксалату розчинили в мірній колбі ємкістю 200 мл. Титр цього розчину:

- а) 0,00876;
- б) 0,03502;
- в) 0,01751;
- г) 57,1102.

13. Згідно протолітичної теорії Бренстеда-Лоури:

- а) кислота – донор протонів, луг – акцептор протонів;
- б) кислота – акцептор протонів, луг – донор протонів;
- в) кислота і луг – акцептори протонів;
- г) кислота і луг – донори протонів.

14. Робочими розчинами в методі нейтралізації є 0,1 М розчини:

- а) HCl , H_2SO_4 , NaOH , KOH ;
- б) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 ;
- в) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$;
- г) H_3PO_4 .

15. Еквівалент NaOH дорівнює:

- а) 40;
- б) 23;
- в) 20;
- г) 17.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

Визначення концентрації вітаміну С у соках та фруктах

Мета роботи: закріпити знання і навички з титриметричного методу аналізу, зокрема, окисно-відного титрування; визначити кількість вітаміну С у харчових продуктах.

Реактиви та обладнання: 0,05 н розчин йоду; 0,2%-вий розчин крохмалю; кристалічна аскорбінова кислота; об'єкти аналізу (соки, фрукти); бюретки; мірні піпетки на 5 та 10 мл; конічні колби.

Методи редоксиметрії ґрунтуються на окисно-відновних реакціях між речовиною, яку аналізують і титрантом. Вони використовуються для кількісного визначення в розчинах відновників та окисників.

Існують наступні методи редоксиметрії.

1. Перманганатометрія – титрантом є калій перманганат (KMnO_4), який відіграє роль окисника та індикатора.

2. У йодометрії вільний йод I_2 поводить себе в реакціях як окисник, а йодид-іон I^- – як відновник, індикатором при цьому використовують крохмаль.

3. Хроматометрія – в основу цього метода покладено процеси окиснювання речовин титрованим розчином калій біхромату ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

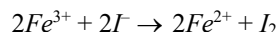
Відомі також інші методи. Так, в бромометрії використовують вільний бром, в броматометрії – калій бромат KBrO_3 , у ванадатометрії – амоній ванадат NH_4VO_3 .

Йодометрія – це окисно-відновний метод об'ємного аналізу, в основі якого лежить вимірювання кількості йоду, що витрачається на окиснення відновника або виділяється при взаємодії окисника з розчином калій йодиду.

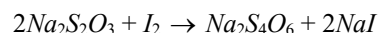
Основна реакція метода: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{I}^-$

Ця реакція оборотна. Залежно від умов проведення вона може відбуватися як в прямому, так і зворотному напрямку. Нормальний окисно-відновний потенціал системи I_2/I^- дорівнює 0,54 В, тобто йод – окисник середньої сили. Ось чому легко окиснюються вільним йодом лише сильні відновники, наприклад

станум(II) хлорид. З іншого боку, сильні окисники окиснюють йодид до вільного йоду, наприклад, калій перманганат, барій дихромат, солі феруму(III) та інші виділяють вільний йод з йодидів:



Ця реакція лежить в основі йодометричного визначення Феруму, її можна використовувати для визначення відновників і окисників. У першому випадку для титрування застосовують робочий розчин йоду, в другому – розчин натрій тіосульфату, який реагує з йодом за таким рівнянням:

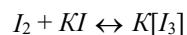


Особливістю йодометричного методу є незалежність двох основних реакцій від кислотності розчину, що дає можливість проводити йодометричне титрування в широкому інтервалі pH .

Другою важливою особливістю йодометрії є висока точність установлення точки еквівалентності. Індикатором у цьому методі є розчин крохмалю, який дуже чутливий до йоду і з розведеними розчинами йоду (0,00001 н) утворює синє забарвлення.

Препарат йоду, що буває у продажу, не відповідає вимогам, які ставляться до вихідних речовин (містить вологу, домішки хлору, бром). Тому розчин йоду готують з неочищеного препарату, а його нормальність встановлюють титруванням розчином натрій тіосульфату, точну концентрацію якого визначають за іншою вихідною речовиною.

Йод погано розчиняється у воді, його розчинність зростає в присутності калій йодиду внаслідок утворення полійодиду:



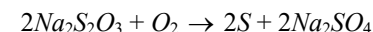
Щоб збільшити розчинність йоду, беруть надлишок калій йодиду в 3-4 рази більший проти еквівалентної кількості. Титровані розчини йоду треба зберігати в темних склянках, бо на світлі концентрація розчинів йоду поступово збільшується внаслідок окиснення калій йодиду киснем повітря до вільного йоду. При йодометричних визначеннях можна користуватися 0,05 н розчинами.

Натрій тіосульфат, за допомогою якого встановлюють нормальність розчину йоду, теж не вихідна речовина. Натрій тіосульфат кристалізується з

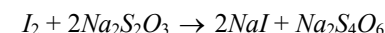
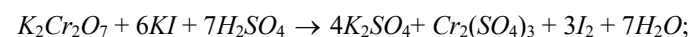
п'ятьма молекулами води, але остання поступово вивітрюється і справжній склад солі перестає відповідати її хімічній формулі $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Розчин натрій тіосульфату змінює свою концентрацію з часом під впливом вуглекислого газу:



Тому розчин натрій тіосульфату треба захищати від проникнення вуглекислого газу за допомогою хлоркальцієвої трубки. Крім цього, розчини тіосульфату мають здатність окиснюватися киснем повітря:



На практиці розчин натрій тіосульфату готують приблизної концентрації і встановлюють його нормальність за калій дихроматом, який є вихідною речовиною. Встановлення нормальності робочого розчину тіосульфату за калій дихроматом відбувається за такими рівняннями:



У ролі індикатора йодометричного титрування використовується крохмаль, його додають до розчину наприкінці титрування, коли весь йод відтитровано. Пояснюється це тим, що згустки крохмалю повільно віддають адсорбований йод і погано знебарвлюються тіосульфатом. Крім цього, крохмаль має властивість частково відновлювати деякі окисники. Якщо індикатор приготувати правильно, то з краплею 0,1 н розчину йоду він дає синій колір. У випадку титрування відновників розчином йоду крохмаль приливають з самого початку.

Хід роботи

Дослід 1. Визначення титру розчину йоду

Перед визначенням концентрації аскорбінової кислоти у зразках, необхідно визначити титр розчину йоду. Для цього в конічну колбу ємністю 250 мл поміщують зважену до четвертого знака наважку аскорбінової кислоти, масою близько 20 мг ($m(AK)$), додають 100 мл дистильованої води, 2-5 мл розчину крохмалю і титрують 0,05 н розчином йоду. Точку еквівалентності визначають за зміною кольору з безбарвного на блакитний. Розраховують титр йоду:

$$T(I_2) = \frac{m(AK)}{V(I_2)} ; \text{мг}(AK)/\text{мл}(I_2)$$

Дослід 2. Визначення концентрації аскорбінової кислоти

Комерційно доступні соки при використанні йодометричного методу не потребують спеціальної пробопідготовки. Для визначення концентрації аскорбінової кислоти у фруктах (апельсин, лимон) вичавлюють сік безпосередньо перед визначенням. Для аналізу в овочах (зелений перець, цибуля) нарізані овочі ретельно розтирають у ступці, після чого кількісно переносять у мірну колбу на 100 мл. Перед визначенням дають відстоятись розчину або фільтрують. Картоплю мілко натирають, зважують наважку масою близько 5 г, кількісно переносять у мірну колбу на 100 мл та наливають 15 мл дистильованої води. Залишають екстрагуватись на 3 – 5 хв, постійно перемішуючи. Доводять об'єм колби до позначки, перемішують та фільтрують. Фільтрат використовують для аналізу. Слід пам'ятати, що аскорбінова кислота є нестійкою – окиснюється киснем, тому аналіз на її кількісний вміст необхідно проводити одразу після закінчення пробопідготовки.

Відбирають аликвоту соку або фільтрату після пробопідготовки у конічну колбу на 250 мл, додають 2-5 мл крохмалю та титрують розчином йоду. Визначення повторюють 3-5 разів. Розраховують концентрацію аскорбінової кислоти:

$$C(AK) = \frac{T(I_2) \cdot 1000 \cdot V(I_2) \cdot V_K \cdot 100}{V_n \cdot m} ; \text{мг}/100\text{г}$$

де V_K – об'єм екстракту (для соків і фруктів не враховується), мл; V_n – об'єм аликвоти (5-10 мл); m – маса наважки зразка.

Контрольні запитання

1. Назвіть основні методи редоксиметрії.
2. Що таке йодометрія? Переваги і недоліки.
3. Перелічіть реагенти йодометрії. Як стандартизують розчин йоду?
4. Які індикатори використовують у йодометрії?

5. Опишіть метод перманганатометричного титрування: реагенти, індикатори, стандартизація розчину калій перманганату, переваги і недоліки.

6. Як називається величина, що визначається кількістю еквівалентних мас розчиненої речовини у розчині об'ємом 1л?

- а) нормальна концентрація; в) титр;
б) еквівалентна маса; з) молярна концентрація.

7. Метод титриметрії, в якому використовується окисно-відновна реакція називається методом:

- а) нейтралізації; б) осадження; в) редоксиметрії; з) комплексонометрії.

8. У перманганатометрії титрантом є:

- а) K_2MnO_4 ; б) $KMnO_4$; в) MnO_2 ; з) $MnSO_4$.

9. Розчин калій перманганату стандартизують:

- а) розчином натрій тетраборату;
б) натрій або калій оксалатом одразу після приготування;
в) натрій або калій оксалатом після відстоювання калій перманганату 10 діб;
з) розчином калій гідроксиду.

10. У якому середовищі зазвичай проводять перманганатометричне титрування?

- а) кисле; б) слабколужне; в) нейтральне; з) сильнолужне.

11. Індикатором у перманганатометрії є:

- а) розчин реагенту; б) калій хромат; в) крохмаль; з) фенолфталеїн.

12. Еквівалент $KMnO_4$ при титруванні у кислому середовищі дорівнює:

- а) 158; б) 79; в) 53; з) 31,6.

13. У йодометрії титрантом є розчин:

- а) водний I_2 ; б) спиртовий I_2 ; в) I_2 у KI ; з) I_2 у KI або розчин KI .

14. Індикатором у йодометрії є:

- а) метилоранж; б) йод; в) крохмаль; з) мурексид.

15. У якому середовищі зазвичай проводять йодометричне титрування?

- а) кисле; б) лужне; в) нейтральне; з) сильнолужне.

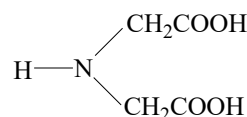
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

Визначення твердості води

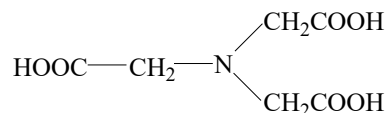
Мета роботи: закріпити знання і навички з титриметричного методу аналізу, зокрема, комплексонометричного титрування; визначити твердість води.

Реактиви та обладнання: амонійна буферна суміш, 0,01 *н* розчин трилону-Б; еріхром чорний-Т; дистильована вода; бюретка; мірні піпетки (50 *мл*); мірні циліндри (10 *мл*); конічні колби для титрування.

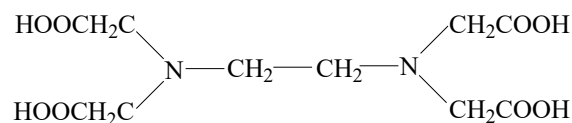
Комплексометричне титрування ґрунтується на реакціях, в результаті яких іони, котрі визначають, утворюють комплексні сполуки з деякими органічними речовинами. Якщо при цьому утворюються внутрішньокмплесні сполуки – хелати, як наприклад з комплексонами, то має місце хелатометричне титрування. Комплекси – група органічних сполук похідних амінополікарбонових кислот, із яких найпростішою можна вважати імінодіоцтову кислоту:



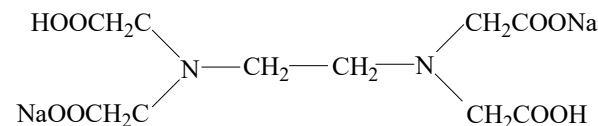
Найбільш поширені такі комплекси: нітрилоцтова кислота, або комплексон I:



етилендіамінтетраоцтова кислота, або комплексон II:



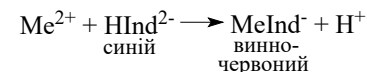
В практиці технічного і агрохімічного аналізу найбільш широко використовують двонатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти – комплексон III (трилон Б):



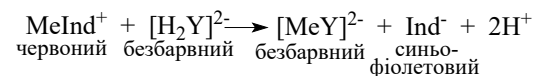
Комплексон III містить поряд з карбоксильними ($-\text{COOH}$) ще й третинну аміно-групу. Тому він вважається не тільки органічною кислотою, яка дає солі з різними катіонами, але також і комплексоутворюючою речовиною. Комплексон III отримав широке застосування в хімічному аналізі, тому що він утворює внутрішньокмплесні солі з катіонами лужноземельних металів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}), які дуже важко перевести в комплексні сполуки іншими способами.

До індикаторів комплексонометричного титрування належать металоіндикатори – органічні барвники, які утворюють з катіонами металів забарвлені комплексні сполуки. Катіони кальцію, магнію (і деякі інші) дають з такими індикаторами внутрішньокмплесні сполуки червоного кольору. Ці сполуки менш стійкі, ніж комплекси тих же катіонів з комплексом III. Тому при титруванні розчину, який аналізують, комплексом III іони металу переходять від індикатора до комплексона і виділяється вільний індикатор, який має синій колір. Таким чином, в точці еквівалентності червоне забарвлення розчину змінюється синім.

Так аніон (HInd^{2-}) хромогену чорного ET-00 ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$) має в лужному середовищі синє забарвлення. З катіонами двоцвалентних металів він утворює комплекси винно-червоного кольору:



При титруванні комплексом III ці комплекси руйнуються: іони металів зв'язуються комплексонами в більш стійкі (менш дисоціюючі) комплексні сполуки, аніони індикаторів переходять у розчин, надаючи їм синього забарвлення:



Вода, що містить розчинні солі Ca^{2+} і Mg^{2+} , називається твердою. Твердість води виражається кількістю мг-екв іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} в одному літрі

води. Комплексометричне визначення загальної твердості води (сумарне число міліграм-еквівалентів Ca^{2+} і Mg^{2+} в 1 л води) полягає в титруванні відміряного об'єму води стандартним розчином трилону Б у присутності металоіндикатору (хромогена чорного або еріохрому чорного Т). Реакція відбувається в слабколужному середовищі, для створення якого перед титруванням додають амонійний буферний розчин (20 г NH_4Cl + 100 мл 25%-вого NH_4OH в 1 л води). Індикатор еріохром чорний у лужному середовищі має синій колір, а з іонами Кальцію й Магнію утворює комплекси винно-червоного кольору, менш міцні, чим комплекси цих металів із трилоном Б. При титруванні проби води трилоном Б червоно-фіолетові комплекси Ca^{2+} і Mg^{2+} руйнуються і утворюються безбарвні комплекси цих металів із трилоном Б. Тому в точці еквівалентності, тобто коли всі наявні у розчині іони Ca^{2+} і Mg^{2+} пов'язані із трилоном Б, червоно-фіолетове забарвлення розчину переходить у синє (забарвлення індикатора еріохрома чорного).

Хід роботи

У конічну колбу на 250 мл відміряти піпеткою 20 мл аналізованої води. Додати 80 мл дистильованої води (циліндром), додати піпеткою 5 мл амонійного буферного розчину і 7-8 крапель розчину або ложечку твердого індикатора еріохрома чорного. Повільно при інтенсивному перемішуванні відтитрувати отриманий розчин 0,01 н трилоном Б до переходу червоно-фіолетового забарвлення в синє.

На підставі результатів титрування розрахувати загальну твердість води.

$$T_{в.з.г.} = \frac{C_{нтр.Б} \cdot V_{тр.Б} \cdot 1000}{V_{H_2O}}; \text{ (мг-екв/л)}$$

Контрольні запитання

1. Вкажіть особливості комплексометричного титрування.
2. Поясніть механізм дії металоіндикаторів, вимоги до металоіндикаторів.
3. Які сполуки називають комплексонами? Наведіть приклади.
4. Наведіть розрахунки комплексометричного титрування.
5. Що таке твердість води? Як її визначають?

6. Титр розчину, що містить 20 мг $CuSO_4$ в 1 мл розчину, дорівнює:

- а) 0,0500; б) 0,0200; в) 20,0000; г) 50.

7. Як називається величина, що визначається кількістю грам визначуваної речовини, що еквівалентна 1 мл титранту?

- а) нормальна концентрація; в) титр;
б) еквівалентна маса; г) титр за визначуваною речовиною.

8. Нормальну концентрацію розчину розраховують за формулою (E – еквівалентна маса речовини; m – маса речовини; V – об'єм розчину):

а) $C_H = m \cdot V \cdot E$; б) $C_H = \frac{V \cdot E}{m}$; в) $C_H = \frac{m}{V \cdot E}$; г) $C_H = \frac{m \cdot E}{V}$.

9. Титр речовини розраховують за формулою (E – еквівалентна маса речовини; C_H – нормальна концентрація розчину):

а) $T = \frac{E \cdot 1000}{C_H}$; б) $T = \frac{E \cdot C_H}{1000}$; в) $T = \frac{C_H \cdot 1000}{E}$; г) $T = C_H \cdot E \cdot 1000$.

10. Титр речовини розраховують за формулою:

а) $T = \frac{m}{V}$; в) $T = \frac{V}{m}$;
б) $T = m \cdot V$; г) $T = m \cdot V \cdot 1000$.

11. У титриметрії масу речовини розраховують за формулою (E – еквівалентна маса речовини; C_H – нормальна концентрація розчину; V – об'єм розчину):

а) $m = C_H \cdot V \cdot E$; в) $m = \frac{C_H \cdot V \cdot E}{1000}$;
б) $m = \frac{1000}{C_H \cdot V \cdot E}$; г) $m = \frac{V \cdot E}{C_H \cdot 1000}$.

12. Титр розчину, що містить 0,04 г $CaCl_2$ в 1 мл розчину, дорівнює:

- а) 0,0100; б) 0,0400; в) 1,0000; г) 25,0000.

$$a) C_{H_1} = \frac{V_1 \cdot V_2}{C_{H_2}}; \quad б) C_{H_1} = \frac{C_{H_2} \cdot V_1}{V_2}; \quad в) C_{H_1} = \frac{V_1}{C_{H_2} \cdot V_2}; \quad г) C_{H_1} = \frac{C_{H_2} \cdot V_2}{V_1}.$$

а) нейтралізації; в) редоксиметрії;

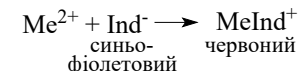
б) осадження; г) комплексонометрії.

а) металоіндикатори; в) адсорбційні індикатори;
б) індикатори-реагенти; з) протолітичні індикатори.

Визначення Кальцію у молоці

Реактиви та обладнання: молоко, дистильована вода, 0,1 н розчин Трило-ну Б, 0,1 н розчин кальцій хлориду, 8 %-вий розчин натрій гідроксиду (2 н), суміш індикатора мурексиду з натрій хлоридом (1:50); конічна колба місткістю 250 – 300 мл, піпетки на 5 мл (2 шт), мірний циліндр на 100 мл, бюретки на 25 мл.

Мурексид ($C_8H_6N_6O_6$) – амонійна сіль пурпурної кислоти. Аніон цього індикатора Ind^- - взаємодіє в лужному середовищі з двозарядними катіонами деяких металів за схемою:


$$\text{MeInd}^+ + [\text{H}_2\text{Y}]^{2-} \rightarrow [\text{MeY}]^{2-} + \text{Ind}^- + 2\text{H}^+$$

червоний
безбарвний
безбарвний
синьо-фіолетовий

Хід роботи

У конічну колбу місткістю 250 – 300 мл відміряти 5 мл молока, долити 90 – 95 мл дистильованої води, 5 мл 8 %-вого розчину натрій гідроксиду та 4 мл 0,1 н розчину Трилону Б, перемішати і залишити на 2 хв. На кінчику шпателя внести 0,04 – 0,05 г мурексиду та перемішати. Розчин забарвлюється у бузковий колір. Титрувати 0,1 н розчином кальцій хлориду до стійкого малинового забарвлення. Знову по краплях додати розчину Трилону Б до появи бузкового відтінку.

Масову частку Кальцію у мг% розраховують за формулою:

$$\omega(Ca) = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 2 \cdot 0,97 \cdot 100}{V},$$

де V_1 – загальний об'єм 0,1 н розчину Трилону Б, витрачений на титрування (4 мл плюс кількість, витрачена на друге титрування), мл; V_1 – об'єм 0,1 н розчину кальцій хлориду, витрачений на зворотне титрування, мл; V – об'єм досліджуваного молока, мл; 2 – кількість кальцій хлориду, що відповідає 1 мл 0,1 н розчину Трилону Б, мг; 0,97 – поправка на об'єм білків та жирів.

Контрольні запитання

1. Наведіть приклади використання комплексонометрії.
2. У чому виражається залежність комплексонометричного титрування від кислотності? Як це впливає на метод?
3. Наведіть методи комплексонометричного титрування, вкажіть приклади їх використання.
4. Як визначити сумарну кількість Ca^{2+} та Mg^{2+} у водному розчині?
5. Поясніть, як визначають концентрацію Кальцію комплексонометрично у харчових продуктах?
6. Металоіндикатори повинні задовольняти наступним вимогам (оберіть правильне твердження):
 - а) стійкість комплексів металів з комплексонами повинна перевищувати стійкість комплексів металів з індикаторами;
 - б) комплекси іонів металів з індикаторами повинні повільно переходити в комплекси з реагентом при його дії;

- в) зміна забарвлення в кінцевій точці титрування повинна бути неконтрастною;
- з) перехід забарвлення повинен бути незворотнім.

7. Комплексонометри – це:

- а) органічні комплексні сполуки;
- б) комплексні сполуки металів з органічними лігандами;
- в) органічні сполуки, похідні амінополікарбонових кислот;
- з) внутрішньоконкомплексні сполуки.

8. Хелати – це:

- | | |
|------------------------|-------------------------------------|
| а) процес титрування; | в) внутрішньоконкомплексні сполуки; |
| б) комплексні сполуки; | з) індикатори комплексонометрії. |

9. Комплексон III (Трилон Б) є:

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| а) первинним стандартом; | в) залежить від концентрації розчину; |
| б) стандартизованим розчином; | з) нестандартним розчином. |

10. Комплексон III (Трилон Б) стандартизують:

- а) розчинами $MgSO_4$ або $ZnSO_4$ у присутності еріохрома чорного Т;
- б) стандартизованим розчином HCl у присутності еріохрома чорного Т;
- в) розчинами $MgSO_4$ або $ZnSO_4$ у присутності метилового оранжевого;
- з) стандартизованим розчином HCl у присутності метилового оранжевого.

11. Хелати – це:

- а) неорганічні комплексні сполуки;
- б) комплексні сполуки металів з неорганічними лігандами;
- в) зовнішньоконкомплексні сполуки;
- з) внутрішньоконкомплексні сполуки.

12. Комплексон I має формулу (рис. 9.1):

13. Комплексон II має формулу (рис. 9.1):

14. Комплексон III має формулу (рис. 9.1):

15. Комплексонометрія застосовується в основному для визначення:

- | | |
|-----------------|-----------------------------------|
| а) кислотності; | в) концентрації катіонів металів; |
| б) вологості; | з) вмісту органічних сполук. |

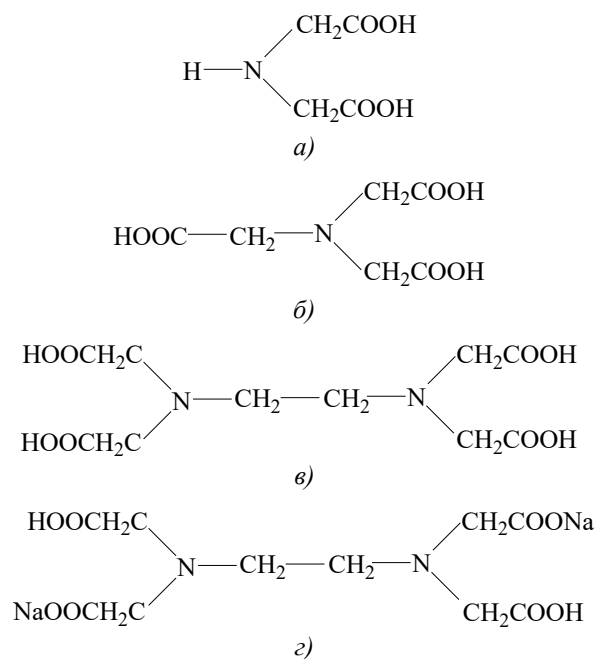


Рисунок 9.1. Комплекси

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10

Осаджувальне титрування

Мета роботи: закріпити знання і навички з титриметричного методу аналізу, зокрема, осаджувального титрування; визначити концентрацію хлорид-іонів методом Мора.

Реактиви та обладнання: розчин для дослідження (вода природна), дистильована вода; мірні конічні колби на 250 мл, бюретка, піпетка на 2 мл, мірний циліндр на 100 мл, груша гумова або дозатор, 0,02 н розчин аргентум нітрату, 0,1 н розчин NaCl, 10%-вий розчин калій хромату.

В основі методів осадження лежать реакції, які супроводжуються утворенням малорозчинних сполук. Про кількість речовини, яка визначається, в методі осадження, як і в інших методах титриметричного аналізу, судять за використаним об'ємом робочого розчину.

Реакції, які використовуються в методі осадження, повинні відповідати таким вимогам:

- 1) осад, який утворюється в результаті реакції, повинен бути практично нерозчинним;
- 2) реакція осадження повинна перебігати швидко;
- 3) титрування не повинно супроводжуватися побічними явищами адсорбції сторонніх іонів;
- 4) повинна бути можливість фіксації точки еквівалентності.

Залежно від того, які робочі розчини використовують, розрізняють такі основні методи:

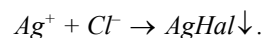
- *аргентометрія* – як робочим розчином є розчин аргентум нітрату;
- *меркурометрія* – використовуються розчини солей меркурію(I) Hg_2^{2+} ;
- *меркуриметрія* – робочим розчином є розчини солей меркурію(II).

Індикатори в методі осадження поділяються на дві групи: *індикатори-реагенти* і *адсорбційні індикатори*.

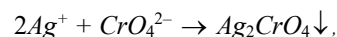
До перших відносять калій хромат і залізо-амонійні галуни. Суть їх дії полягає в тому, що вони, подібно до аналізованої речовини, вступають в реакцію з робочим розчином з утворенням осадів або забарвлених розчинів, колір яких інший, ніж колір основного осаду або розчину.

Дія ж адсорбційних індикаторів ґрунтується на тому, що в точці еквівалентності індикатор адсорбується на поверхні осаду, надаючи йому відповідного забарвлення (сам осад не повинен бути забарвлений). Частіше всього як адсорбційні індикатори застосовують флюоресцеїн і еозин.

Аргентометричне визначення хлорид-іонів ґрунтується на реакції осадження малорозчинної солі аргентуму з хлорид-аніонами:



У методі Мора застосовується як індикатор калій хромат. Хромат-іони вступають у реакцію з іонами аргентуму з утворенням цегляно-червоного осаду аргентум хромату:



який є більш розчинним, ніж аргентум хлорид. Для практично повного осадження іонів хлору потрібна концентрація іонів аргентуму приблизно на 4 порядки менша, ніж для осадження хромат-іонів. Тому початок осадження аргентум хромату (поява коричневого осаду в процесі титрування – точка еквівалентності) свідчить про те, що іони хлору вже практично повністю осаджені. Метод Мора застосовують головними чином для визначення хлоридів і бромідів. Метод Мора можна використовувати тільки в нейтральному і слабколужному середовищі, оскільки Ag_2CrO_4 розчинний в кислотах, а в лужному середовищі аргентум нітрат реагує з лугами.

Хід роботи

Дослід 1. Стандартизація розчину аргентум нітрату

Оскільки розчини солей аргентуму нестійкі при зберіганні, тому робочий розчин $AgNO_3$ готують спочатку приблизної концентрації, а далі його нормальність і титр встановлюють за вихідною речовиною – натрій хлоридом. У конічну колбу на 250 мл відміряти піпеткою 2 мл 0,1 н розчину $NaCl$, додати 2 мл 10%-вого

розчину калій хромату, довести до 100 мл дистильованою водою і титрувати 0,02 н розчином аргентум нітрату.

$$C_n(AgNO_3) = \frac{C_n(NaCl) \cdot V(NaCl)}{V(AgNO_3)}.$$

Дослід 2. Якісне визначення

У пробірку налити 5 мл досліджуваної води і додати 3 краплі розчину аргентум нітрату. Приблизний вміст хлорид-іонів визначають орієнтовно візуально, за виглядом осаду або каламуті:

Характер осаду	Вміст хлорид-іона, мг/л
Опалесценція, слабка каламуть	1-10
Сильна каламуть	10-50
Пластівці, що не осідають відразу	50-100
Білий об'ємистий осад	понад 100

Якщо вміст хлорид-іонів не перевищує 100 мг/л, то для кількісного визначення слід брати 100 мл води. Якщо вміст хлорид-іона більше 100 мг/л, тоді для аналізу необхідно брати такий об'єм води, щоб після розведення до 100 мл концентрація Cl^- не перевищувала 100 мг/л.

Дослід 3. Визначення хлорид-іонів у воді

У конічну колбу на 250 мл відміряти піпеткою 100 мл досліджуваної води (або менший об'єм, розведений до 100 мл дистильованою водою). Внести 2 краплі фенолфталеїну. При появі рожевого забарвлення додати по краплях 0,1 н розчин кислоти до знебарвлення. При відсутності забарвлення нейтралізувати пробу 0,1 н розчином $NaOH$ до появи рожевого забарвлення, зникаючого при перемішуванні. До підготовленої проби додати 2 мл 10%-вого розчину калій хромату. Титрувати пробу 0,02 н розчином аргентум нітрату до появи цегляно-червоного забарвлення. Аналогічним методом проводять холосте визначення з дистильованою водою. Концентрацію Cl^- у мг/л обчислити за формулою:

$$C_n(Cl^-) = \frac{C_1(V_1 - V_2) \cdot E \cdot 1000}{V_3},$$

де C_1 – нормальність $AgNO_3$; V_1 – об'єм розчину $AgNO_3$, що пішов на титрування проби досліджуваної води, мл; V_2 – об'єм розчину $AgNO_3$, що пішов на титрування холостої проби, мл; E – еквівалент хлорид-іонів (35,5); V_3 – об'єм досліджуваної води, мл.

Дослід 4. Визначення натрій хлориду у м'ясних виробках

З ковбасних виробів видаляють оболонку, а з бекону та м'ясних продуктів – шкірку. Проби двічі подрібнюють за допомогою м'ясорубки з діаметром отворів решітки 3,0–4,5 мм і ретельно перемішують. Для сирокочених ковбас після дворазового подрібнення м'ясорубкою додатково подрібнюють ножем, щоб розмір частинок не перевищував 1,0 мм. Отриману масу ретельно перемішують.

Зважують 5,0 г подрібненої проби в хімічному стакані з похибкою $\pm 0,01$ г, додають 100,0 мл дистильованої води і настоюють протягом 40 хвилин, періодично перемішуючи скляною паличкою. Отриману водну витяжку фільтрують через паперовий фільтр. Піпеткою відбирають 5,0–10,0 мл фільтрату, переносять у конічну колбу і титрують 0,05 моль/л розчином аргентум нітрату з бюретки в присутності 0,5 мл 10% розчину калію хромату до появи помаранчевого забарвлення.

Для напівкопчених, варено-копчених ковбас, копчених м'ясних продуктів та солоного бекону проби нагрівають у склянці з водою на водяній бані до 40°C , витримують 45 хвилин при періодичному перемішуванні, після чого фільтрують через паперовий фільтр. Після охолодження аналіз проводять за вищезазначеним методом.

Масову частку натрій хлориду (%) визначають за формулою:

$$\omega(NaCl) = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,00292 \cdot K \cdot 100 \cdot 100}{V \cdot m},$$

$\omega(NaCl)$ – масова частка натрій хлориду, %;

0,00292 – маса натрій хлориду (г), еквівалентна 1,0 мл 0,05 моль/л розчину $AgNO_3$;

K – поправочний коефіцієнт до титру 0,05 моль/л розчину $AgNO_3$;

V_1 – об'єм розчину аргентум нітрату, витрачений на титрування досліджуваної проби (мл);

V_2 – об'єм розчину аргентум нітрату, використаний для титрування контрольної (холостої) проби (мл);

V – об'єм водної витяжки, взятий для титрування (мл);

m – маса зваженої подрібненої проби (г).

Контрольні запитання

1. Що таке осаджувальне титрування? Які основні принципи цього методу? Яким критерієм повинні відповідати реакції осадження для їх використання у титриметричному аналізі?

2. Назвіть основні методи осаджувального титрування, їх характеристики, особливості та застосування. Як готують і стандартизують робочі розчини в аргентометрії?

3. Для визначення яких іонів застосовують метод Мора? Який індикатор використовується, та які умови титрування необхідні?

4. Які хімічні реакції лежать в основі визначення галогенідів методом Фольгарда? Як у цьому методі визначають точку еквівалентності?

5. На чому базується застосування адсорбційних індикаторів у аргентометрії (метод Фаянса)? Як саме визначають хлорид-іони цим методом?

6. Метод титриметрії, в якому використовується реакція утворення малорозчинних речовин називається методом:

а) нейтралізації; б) осадження; в) редоксиметрії; г) комплексонометрії.

7. В якості титранту в аргентометрії застосовують розчин аргентум...

а) нітрату; б) хлориду; в) йодиду; г) нітриту.

8. У методі Фаянса:

а) реагент – $AgNO_3$, титрант – $KCNS$, індикатор – Fe^{3+} ;

б) реагент – $AgNO_3$, індикатор – $KCNS$;

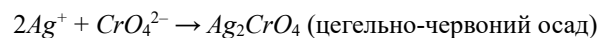
в) реагент – $AgNO_3$, індикатор – флуоресцеїн;

г) реагент – $AgNO_3$, індикатор – K_2CrO_4 .

9. У методі Мора:

- а) реагент – $AgNO_3$, титрант – $KCNS$, індикатор – Fe^{3+} ;
- б) реагент – $AgNO_3$, індикатор – $KCNS$;
- в) реагент – $AgNO_3$, індикатор – K_2CrO_4 ;
- г) реагент – K_2CrO_4 , індикатор – $AgNO_3$.

10. Який з методів осаджувального титрування показаний наступними рівняннями:



- а) Мора; б) Фольгарда; в) Фаянса; г) меркуриметрія.

11. Який з методів осаджувального титрування показаний наступними рівняннями:



- а) Мора; б) Фольгарда; в) Фаянса; г) меркуриметрія.

12. Індикатори в методі осадження, які закріплюються на поверхні безбарвного осаду, надаючи йому відповідного забарвлення, називаються:

- а) протолітичні; б) редокс; в) адсорбційні; г) металоіндикатори.

13. В якості робочого розчину в меркуриметрії застосовують:

- а) розчини солей ртуті(II); в) розчини солей ртуті(I) та (II);
- б) розчини солей ртуті(I); г) металічну ртуть.

14. В якості робочого розчину в меркуриметрії застосовують:

- а) розчини солей ртуті(II); в) розчини солей ртуті(I) та (II);
- б) розчини солей ртуті(I); г) металічну ртуть.

15. Яким вимогам повинні відповідати реакції, що використовуються в методі осадження? (оберіть правильне твердження)

- а) осад повинен бути розчинним;
- б) повинна бути можливість фіксування точки еквівалентності;
- в) титрування повинно супроводжуватися адсорбцією сторонніх іонів;
- г) осадження повинно перебігати повільно.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 11

Хімічна термодинаміка

Мета роботи: вивчити калориметричний метод дослідження термохімічного процесу; експериментально знайти сталу калориметра, теплоти реакції нейтралізації та дисоціації слабкого електроліту.

Реактиви та обладнання: калориметр (рис. 11.1), кристалічний KCl , NH_4Cl , KNO_3 , NH_4NO_3 (одна за вказівкою викладача), ступка, шпатель, суха пробірка, мірні циліндри на 50 та 100 мл, дистильована вода; 0,2 М розчин слабкої кислоти (або інший електроліт за вказівкою викладача), 1,5 М розчин $NaOH$.

Калориметричний метод дослідження термохімічних процесів ґрунтується на застосуванні рівняння теплового балансу системи:

$$\Delta H = \sum (m_i \cdot c_i) \Delta t = K \cdot \Delta t, \quad (11.1)$$

ΔH – тепловий ефект досліджуваного процесу;

m_i і c_i – маси та теплоємності окремих частин калориметра (посудини, пробірки, мішалки, термометра, та ін), а також калориметричної рідини;

Δt – зміна температури в ході термохімічного процесу за відсутності теплообміну з навколишнім середовищем;

K – постійна калориметра.

Постійна калориметра K характеризує кількість теплоти, необхідне для підвищення температури всієї калориметричної системи на 1 градус, тобто вона є теплоємністю калориметра.

Щоб визначити тепловий ефект ΔH досліджуваного процесу калориметричним методом, необхідно знати постійну калориметру K та виміряти зміну температури Δt під час досліді.

Величину K можна обчислити, використовуючи рівняння теплового балансу процесу з відомим тепловим ефектом. Наприклад, можна визначити зміну температури при розчиненні солі з відомою теплою розчинення та розрахувати постійну калориметра за формулою:

$$K = \frac{\Delta H}{\Delta t} \cdot \frac{g}{M}, \text{ кДж/град} \quad (11.2)$$

де: ΔH – інтегральна теплота розчинення солі (кДж/моль);

g – маса розчиненої солі (г);

M – молярна маса солі (г/моль);

Δt – виміряна зміна температури.

Експериментальне визначення теплових ефектів проводять з використанням спеціальних приладів – **калориметрів**, які складаються з калориметричної посудини та системи теплоізоляції. Схема калориметра наведена на рис. 11.1. Він складається з пробірки **1** з бічним отвором для введення розчинника, розчиненої речовини. Вона закрита каучуковою пробкою з двома отворами: в один вставлено термометр Бекмана **3**, в другий – мішалку **5**. Мішалка доходить до дна пробірки, кінець її зігнуто кільцем, яке вільно охоплює нижній кінець термометра. Пробірка **1** з термометром і мішалкою вставляється в широкую пробірку **2**, повітряна оболонка якої є ізолюючою системою. Широка пробірка **2** вставляється в отвір кришки **6**, яка одягається на товстостінну скляну посудину **4**, наповнену ізолюючим матеріалом. В інший отвір кришки **6** вставлена мішалка **5**.

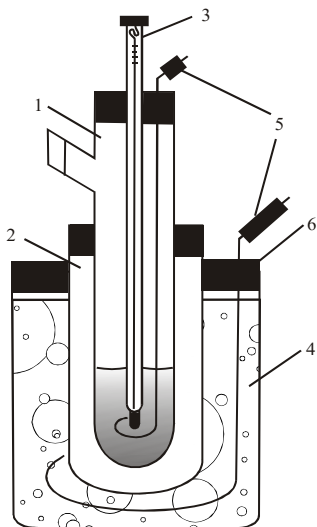


Рисунок 11.1. Калориметр

налаштування термометра Бекмана. Перевірте його і за необхідності відрегулюйте. Підготуйте досліджувану речовину: зважте або відміряйте циліндром. Помістіть певну кількість калориметричної рідини у калориметр. Занурьте термометр у внутрішню пробірку калориметра таким чином, щоб він знаходився по середині рідини та не торкався стінок посуду. Калориметричний дослід має основні три стадії: 1) попередній, ~5 хв; 2) головний, під час якого відбувається саме термохімічний процес (реакція нейтралізації, розчинення солі тощо); 3) заключний, ~5 хв. *Попередній період.* Проводять вимірювання температури кожні 30 сек при перемішуванні калориметричної рідини. При цьому зміна температури обумовлена теплообміном з довкіллям. Проводять не менше 10 відліків до встановлення сталої температури (зміна температури кожні 30 сек не перевищує 0,02 °C). *Головний період.* Не вимі-

рюють температуру кожні 30 сек при перемішуванні калориметричної рідини. При цьому зміна температури обумовлена теплообміном з довкіллям. Проводять не менше 10 відліків до встановлення сталої температури (зміна температури кожні 30 сек не перевищує 0,02 °C). *Головний період.* Не вимі-

Послідовність виконання калориметричного дослід. Визначте, яким є тепловий ефект реакції, що буде досліджуватись: екзотермічний чи ендотермічний. Це необхідно для правильного

каючи секундоміра і не припиняючи запису температури починають термодинамічний процес. Якщо зміна температури є достатньо стрімкою, відлік можна робити з точністю до 0,1 °C. *Заключний період.* Коли встановиться стаке значення температури калориметричного дослід розпочинається заключний період. При цьому фіксують 10 або більше відліків через кожні 30 сек. Кожне значення температури повинно бути записане для часу, який йому відповідає. Якщо під час дослідів температура для певного відліку часу не була виміряна, то необхідно для цього часу поставити прочерк, інакше відбудеться викривлення результатів внаслідок скорочення часу дослідів.

Визначення величини Δt . Якби калориметр був би повністю ізольований від теплообміну з навколишнім середовищем, зміну температури Δt можна було б обчислити як різницю кінцевої t_2 та початкової t_1 температур: $\Delta t = t_2 - t_1$. Однак, оскільки процес займає певний час і калориметр обмінюється теплом із навколишнім середовищем, необхідно враховувати цей фактор при визначенні істинного значення Δt . Для цього використовують графічний метод (рис. 11.2), що базується на аналізі зміни температури до і після основного періоду експерименту. У разі екзотермічної реакції графік має характерну форму кривої ABCD (рис. 11.2), де:

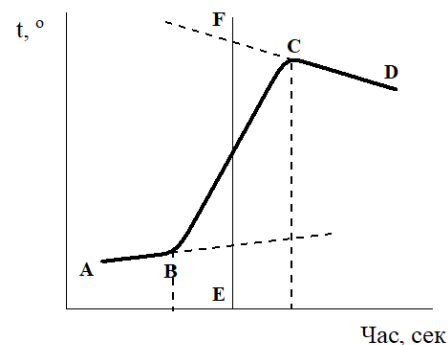


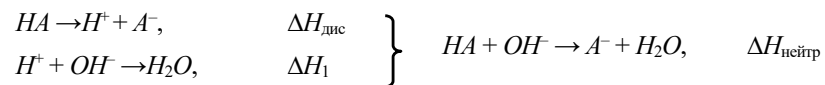
Рисунок 11.2. Схема визначення Δt

Лінійні ділянки AB та CD продовжують до перетину з перпендикуляром EF. Відрізок KP, утворений перетином ліній EF з продовженнями прямих AB та CD, відображає реальну зміну температури, скориговану з урахуванням теплообміну.

Тепловий ефект розпаду одного моля електроліту на іони називається теплою дисоціації. Тепловий ефект реакції можна знайти експериментально (дослід 1):

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t}{n}, \quad (11.3)$$

де n – кількість молей електроліту, Δt – зміна температури та K – стала калориметра. Процес нейтралізації слабкої кислоти можна охарактеризувати стадіями:



Згідно із законом Гесса $\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H_{\text{дис}} + \Delta H_1$. Звідси

$$\Delta H_{\text{дис}} = \Delta H_{\text{нейтр}} - \Delta H_1, \quad (11.4)$$

де ΔH_1 має сталі значення $-55,9$ кДж/моль.

Тепловий ефект реакції нейтралізації слабкої кислоти ΔH (11.3) включає і інтегральні теплоти розведення основи та кислоти:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{роз.кислоти}} + \Delta H_{\text{роз.основи}}. \quad (11.5)$$

Внаслідок того, що концентрація кислоти дуже невелика $\Delta H_{\text{роз.кислоти}}$ має невелике значення. Тому цим значенням можна знехтувати:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{роз.основи}}. \quad (11.6)$$

Для експериментального визначення $\Delta H_{\text{роз.основи}}$ калориметрично вимірюють зміну температури при додаванні до дистильованої води (калориметрична рідина) сильної основи. Розрахунки проводять за рівнянням (11.3). Отже, рівняння для визначення теплоти дисоціації слабкої кислоти матиме вигляд:

$$\Delta H_{\text{дис}} = \Delta H - \Delta H_{\text{роз.основи}} - \Delta H_1. \quad (11.7)$$

Хід роботи

Дослід 1. Визначення сталої калориметра

Наважку однієї із солей (~5 г): KNO_3 , NH_4Cl , KCl , NH_4NO_3 (за вказівкою викладача); ретельно подрібніть у порцеляновій ступці. Розрахуйте необхідну масу солі (~0,05 моль), зважте її на годинниковому склі. Налийте 80 мл дистильованої води у калориметр та занурьте термометр і мішалку. Калориметричний дослід описаний в інформаційній частині. Результати вимірювань занотуйте у таблиці:

Попередній період		Головний період		Заключний період	
час	температура	час	температура	час	температура

Обробка експериментальних даних.

Побудуйте графік залежності температури від часу з використанням отриманих експериментальних значень. Рекомендований масштаб: при $\Delta t \leq 1$ °C 1 хв – 1 см; 0,1 °C – 1 см; а при $\Delta t > 1$ °C 0,2 °C – 1 см. Визначте Δt за графіком (рис. 11.2). Сталу калориметра знайдіть за рівнянням (11.2).

Дослід 2. Визначення теплоти дисоціації слабкого електроліту

- Відміряйте 70 мл 0,2 М розчину слабкої кислоти (за вказівкою викладача) та 14 мл 1,5 М розчину NaOH.
- Перелийте кислотний розчин (калориметричну рідину) в калориметр, потім зануріть термометр Бекмана і мішалку.
- Слідкуйте за зміною температури аналогічно до процесу розчинення солі (дослід 1).
- На одинадцятому відліку влийте в калориметр розчин лугу, постійно перемішуйте суміш і фіксуйте зміни температури в основні і кінцеві моменти експерименту.
- Повторіть процедуру, замінивши розчин слабкої кислоти на 70 мл дистильованої води.
- Внесіть отримані дані до таблиці (дослід 1) та побудуйте графіки залежності температури від часу, використовуючи масштаб:
- 1 хвилина – 1 см, 0,2 °C – 1 см
- За графіками визначте:
- Δt нейтралізації слабкої кислоти сильною основою
- Δt розведення сильної основи
- За допомогою рівняння (11.3) розрахуйте тепловий ефект нейтралізації слабкої кислоти сильною основою та тепловий ефект розведення сильної основи.
- Використовуючи рівняння (11.7), обчисліть теплоту дисоціації кислоти.

Контрольні запитання

- Вкажіть предмет хімічної термодинаміки. Що таке термодинамічні системи? Назвіть їх типи.
- Внутрішня енергія системи.
- Що таке ентальпія? Перше начало термодинаміки. Тепловий ефект хімічної реакції.
- Що таке ізобарно-ізотермічний потенціал? Другий закон термодинаміки, його статистичний характер. Термодинамічна ймовірність.

5. Що таке ентропія? Теплова теорема Нернста. Третє начало термодинаміки.

6. Як називаються реакції, що протікають з виділенням теплоти?

а) екзотермічні; б) ендотермічні; в) термохімічні; г) термічні.

7. Як називаються реакції, що протікають з поглинанням теплоти?

а) екзотермічні; б) ендотермічні; в) термохімічні; г) термічні.

8. Куди витрачається теплота, підведена до системи?

а) на збільшення внутрішньої енергії системи

б) на її роботу над навколишнім середовищем

в) на збільшення внутрішньої енергії системи і на її роботу над навколишнім середовищем

г) на збудження атомів.

9. Як називаються рівняння реакцій, в яких вказаний тепловий ефект даної реакції та агрегатні стани речовин?

а) екзотермічні; б) ендотермічні; в) термохімічні; г) термічні.

10. Перший закон термохімії (закон Лавуазьє-Лапласа): тепловий ефект розкладу складної речовини на прості за абсолютною величиною ...

а) дорівнює тепловому ефекту її утворення з цих простих речовин і має протилежний знак;

б) дорівнює тепловому ефекту її утворення з цих простих речовин;

в) менше теплового ефекту її утворення з цих простих речовин;

г) більше теплового ефекту її утворення з цих простих речовин.

11. Чи перетворюється теплота в інші форми енергії?

а) лише частково перетворюється;

б) завжди повністю перетворюється;

в) ніколи не перетворюється;

г) може повністю перетворитись.

12. Чи перетворюється будь-яка форма енергії у теплоту?

а) лише частково перетворюється;

б) завжди повністю перетворюється;

в) ніколи не перетворюється;

г) може повністю перетворитись.

13. Другий закон термохімії (закон Гесса): тепловий ефект хімічної реакції не залежить від маршруту (проміжних стадій) перебігу цієї реакції, а визначається тільки ...

а) початковим станом системи;

б) кінцевим станом системи;

в) початковим і кінцевим станом системи;

г) середнім станом системи.

14. Які процеси можуть самовільно проходити в ізольованій системі?

а) які супроводжуються зростанням ентропії;

б) які супроводжуються зменшенням ентропії;

в) в яких ентропія не змінюється;

г) в яких немає ентропії.

15. Третій закон термодинаміки (М. Планк): ентропія всіх речовин при абсолютному нулі ...

а) дорівнює нулю;

б) не дорівнює нулю;

в) є максимальною;

г) є від'ємною.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 12

Вивчення кінетики реакції гідролізу сахарози

Мета роботи: вивчити поляриметричний метод визначення швидкості реакції. Експериментально знайти порядок і константу швидкості реакції гідролізу сахарози.

Реактиви та обладнання: сахароза, розчин хлоридної кислоти 1:1, дистильована вода, мірна колба на 100 мл, водяна баня, паперові серветки, поляриметр.

Швидкістю гомогенної хімічної реакції в газах та розчинах називається зміна концентрації реагуючих речовин у часі. Так як швидкість реакції безперервно змінюється в ході процесу, її зазвичай виражають як першу похідну концентрації реагуючих речовин у часі:

$$v = dc_{\text{прод}}/dt \quad \text{або} \quad v = -dc_{\text{вих}}/dt.$$

При цьому байдуже, концентрацію якої із реагуючих речовин брати за основу. Слід лише пам'ятати, що концентрація продуктів реакції у ході процесу збільшується, а концентрація вихідних речовин зменшується (знак похідної протилежний швидкості). Тому у другому випадку перед похідною ставиться знак «мінус». У загальному випадку справедливо:

$$v = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Швидкість реакції залежить від багатьох чинників: температури; тиску, концентрації вихідних речовин, хімічної природи процесу, присутності домішок, природи середовища, в якому відбувається процес, і т. ін. При $T = \text{const}$ швидкість v у конкретній хімічній системі залежить тільки від концентрації реагуючих речовин. Математичну форму залежності швидкості хімічної реакції від концентрації речовин, що реагують, називають кінетичним рівнянням.

Для опису залежності швидкості будь-якого хімічного процесу від концентрації речовин, що реагують, використовують основний закон кінетики: *швидкість реакції в кожний момент часу пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, зведених до певних ступеней.*

Для реакції, записаної рівнянням,



загальний вигляд кінетичного рівняння реакції має формулу

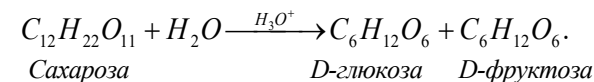
$$v = kc_A^a c_B^b,$$

Коефіцієнт k цього рівняння називають константою швидкості реакції; він залежить від природи речовин, що реагують, температури, а також природи речовин системи, що не беруть участі в її термодинамічних змінах. Фізичний зміст константи швидкості виявляється в тому, що вона дорівнює швидкості реакції в системі з концентрацією реагуючих речовин, що дорівнюють одиниці (1 моль/л, 1 екв/л, і т.п.):

$$v = k \cdot 1^a \cdot 1^b = k.$$

Показники ступеня a , b , і т. д. називаються порядком реакції по компонентам А, В і т. д., їх суму називають загальним кінетичним порядком реакції. Він може приймати будь-які значення, постійні для цієї реакції, в межах від нуля до трьох (у тому числі і дробові).

На практиці трапляються випадки, коли концентрації одного або декількох компонентів у системі залишаються постійними або приблизно постійними в часі. Тоді всі постійні множники кінетичного рівняння об'єднують у константу швидкості реакції, а про порядок її судять за сумою показників ступенів при змінних концентраціях і називають її псевдопорядком реакції («хибним» порядком). Такими є гетерогенні реакції, реакції в буферних системах і реакції, коли один або кілька реагуючих компонентів системи містяться у великому надлишку. Наприклад, інверсія сахарози в присутності іонів H^+ як каталізатора в цілому є реакцією третього порядку:



$$v = k \cdot [C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O].$$

На практиці $[H^+]$ і $[H_2O] = \text{const}$, тоді $k' = k \cdot [H_2O]$, а кінетичне рівняння реакції може бути записано у формі

$$v = k' \cdot [C_{12}H_{22}O_{11}].$$

Таким чином, порядок цієї реакції у зазначених умовах виявляється псевдопершим, а константу швидкості цієї реакції розраховують за кінетичним рівнянням для реакції першого порядку:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_0}{c}, \quad (12.1)$$

де c_0 – концентрація сахарози на початку реакції; c – концентрація сахарози на момент часу t від початку реакції.

Сахароза та продукти її гідролізу містять асиметричні атоми вуглецю, що зумовлює їх оптичну активність. Під час проходження лінійно поляризованого світла через їх розчини спостерігається зміна площини поляризації: сахароза повертає її вправо, а суміш продуктів гідролізу – вліво. Тобто, у ході реакції відбувається зміна кута цього обертання. Це явище називають інверсією. Кут обертання площини поляризації α залежить прямо пропорційно від товщини шару l та концентрації речовини c : $\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot c$, де $[\alpha]$ – питоме обертання, що виступає коефіцієнтом пропорційності. Оскільки α змінюється відповідно до концентрації реагентів, швидкість реакції можна зручно контролювати оптичним методом, вимірюючи кут обертання площини поляризації через певні проміжки часу.

Якщо позначити через α_0 , α_∞ і α_t кути обертання площини поляризації відповідно на початку реакції, по її закінченні та в момент часу t , то формула (12.1) для розрахунку константи швидкості матиме вигляд:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}. \quad (12.2)$$

Кут обертання площини поляризації визначають за допомогою поляриметра, ключовим елементом якого є поляризатор, що складається з двох призм Ніколя. Менша за розміром призма закриває половину поля зору, а їхні площини поляризації розташовані під певним кутом одна до одної. Це створює в окулярі дві зони з різною яскравістю та відтінком освітлення (рис. 12.1). Аналізатор (ще одна призма Ніколя) обертається навколо оптичної осі приладу. Якщо він повернутий так, що площини поляризації вхідного та вихідного світла перпендикулярні, спостерігається ефект гасіння світла – одна половина поля темніє, а інша залишається світлою. У проміжному положенні («півтінь») яскравість обох зон зрівнюється.

Без поляриметричної трубки півтіньове положення відповідає нулю шкали. Якщо додати трубку з оптично активною речовиною, баланс яскравості порушується, і для його відновлення аналізатор повертають на кут, рівний куту обертання площини поляризації (α). Значення α визначають за шкалою лімба та ноніусом із

точністю до $0,1^\circ$. Цілі градуси відраховують за останньою поділкою основної шкали лімба ліворуч від нуля ноніуса, а десяті частки – за поділкою ноніуса, яка збігається з поділкою шкали лімба.

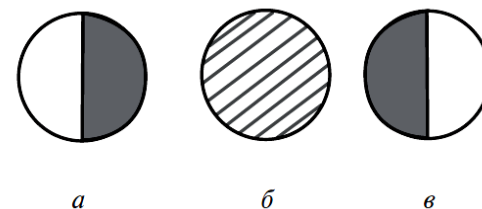


Рисунок 12.1. Поле зору в окулярі поляриметра

Хід роботи

Готують 10–30% розчин сахарози (концентрацію вказує викладач). Якщо розчин каламутний, його фільтрують. До 10 мл цього розчину додають 10 мл дистильованої води, отриманою сумішшю заповнюють поляриметричну трубку (уникаючи потрапляння бульбашок повітря) і вимірюють початковий кут обертання площини поляризації (α_0).

Далі готують реакційну суміш: до 15 мл вихідного розчину додають 15 мл розчину кислоти-катализатора (концентрацію вказує викладач). Час змішування фіксують як початок реакції ($t = 0$). Визначають α_t через певні проміжки часу (залежно від концентрацій сахарози й кислоти), роблячи 5–7 вимірювань.

Для визначення α_∞ залишок реакційної суміші поміщають у водяну баню (60 – 70°C) на 30–40 хв для завершення реакції. Потім розчин охолоджують, знову заповнюють ним поляриметричну трубку і вимірюють α_∞ . Усі результати заносять у таблицю.

Концентрація $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, %...

Концентрація катализатора, М...

Температура, $^\circ\text{C}$...

α_0 ...

α_∞ ...

Проміжок часу від початку реакції t , хв	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	k , хв^{-1}	$k_{\text{сеп}}$, хв^{-1}

За рівнянням (12.2) розрахуйте константи швидкості (k) для кожного проміжку часу і знайдіть $k_{\text{сер}}$. Побудуйте графік залежності $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$ і розрахуйте константу швидкості $k_{\text{тр}}$ за тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис (рис. 12.2).

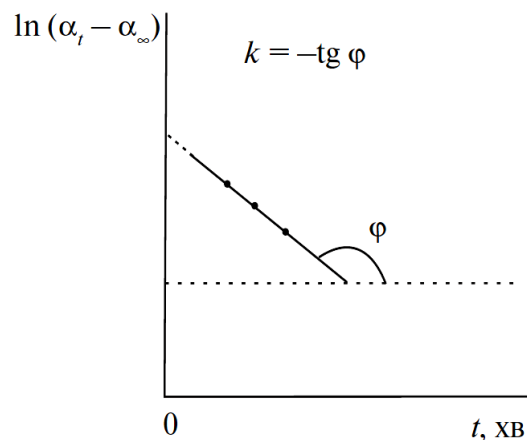


Рисунок 12.2. Графік залежності $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$

Контрольні запитання

1. Як визначають швидкість хімічної реакції? Від яких факторів вона залежить?
2. Укажіть закон діючих мас. Константа швидкості хімічної реакції.
3. Як температура впливає на швидкість хімічної реакції? Правило Вант-Гоффа.
4. Що таке енергія активації? Рівняння Арреніуса.
5. Каталіз, його типи.
6. Що вивчає хімічна кінетика?
 - а) швидкість хімічних реакцій;
 - б) енергетичні ефекти хімічних реакцій;
 - в) властивості хімічних елементів і їх сполук;
 - г) перетворення кінетичної енергії в потенціальну.

7. Швидкість гомогенної реакції визначається як зміна концентрації реагуючих речовин...

- а) у часі;
- б) від тиску;
- в) від температури;
- г) у часі на одиницю площі.

8. Швидкість гетерогенної реакції визначається як зміна концентрації реагуючих речовин...

- а) у часі;
- б) від тиску;
- в) від температури;
- г) у часі на одиницю площі.

9. Від чого залежить швидкість хімічної реакції?

- а) від температури;
- б) від концентрації;
- в) від ступеня подрібненості речовин;
- г) все із переліченого.

10. Закон діючих мас: швидкість реакції прямо пропорційна добутку концентрацій...

- а) реагуючих речовин;
- б) реагуючих речовин, взятих у ступенях, що відповідають їх коефіцієнтам;
- в) продуктів реакції, взятих у ступенях, що відповідають їх коефіцієнтам;
- г) продуктів реакції.

11. Закон Вант-Гоффа:

- а) при збільшенні температури на кожні 10 градусів швидкість реакції зростає у 2-4 рази;
- б) при зменшенні температури на кожні 10 градусів швидкість реакції зростає у 2-4 рази;
- в) при збільшенні температури на кожні 10 градусів швидкість реакції зменшується у 2-4 рази;
- г) при зменшенні температури на кожні 10 градусів швидкість реакції зменшується у 2-4 рази.

а) оборотна; в) необоротна;
б) сполучення; г) обміну.

a) не зміниться; *в)* утворення реагуючих речовин;
б) утворення продуктів реакції; *г)* зменшення кількості молей.

a) не зміниться; *в)* утворення реагуючих речовин;
б) утворення продуктів реакції; *г)* збільшення кількості молей.

a) не зміниться; *в)* ендотермічної реакції;
б) екзотермічної реакції; *г)* збільшення кількості молей.

Враховуючи маси розчиненої речовини і розчинника, для обчислення величини $\Delta T_{\text{кпл}}$ і $\Delta T_{\text{зм}}$ рівняння (13.1) або (13.2) можна записати в такій формі:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = K_E \frac{m_{\text{р.реч.}}}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{роз-ка}}} \quad \text{або} \quad \Delta T_{\text{зам.}} = K_K \frac{m_{\text{р.реч.}}}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{роз-ка}}} \quad (13.3)$$

де: $m_{\text{р.реч.}}$ – маса розчиненої речовини, г; $m_{\text{роз-ка}}$ – маса розчинника, кг; M – молярна маса розчиненої речовини; $\frac{m_{\text{р.реч.}}}{M_{\text{р.реч.}} \cdot m_{\text{роз-ка}}}$ – моляльна концентрація розчиненої речовини.

Визначення молекулярної маси речовин на основі зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння розчинів називається відповідно кріоскопією (кріоскопічний метод) та ебуліоскопією (ебуліоскопічний метод). Ці методи застосовуються не лише для розрахунку молекулярних мас, але й для встановлення складу сполук, визначення ступеня дисоціації електролітів, а також для дослідження процесів асоціації та полімеризації речовин у розчинах.

Для одержання низьких температур використовують *охолодні суміші*. Багато солей при розчиненні поглинають значну кількість тепла. Якщо використовувати для розчинення солі не воду, а лід або сніг, то можна одержати охолодження за рахунок теплоти плавлення льоду. Для утворення більшої поверхні зіткнення треба попередньо сіль і лід добре здрібнити. Для приготування охолодних сумішей найчастіше використовують хлориди натрію, амонію, магнію, калію; нітрати натрію й амонію або їх суміші.

Суміш Аг солі з 100г води при 10–15°C дає зниження температури на $\Delta t^\circ\text{C}$. Суміш Вг солі з 100г льоду або снігу знижує температуру до *кріогідратної* (евтектичної) точки (див. табл. 13.1).

Дифузія відбувається, якщо на межі розчину і чистого розчинника (або двох розчинів різної концентрації) розмістити *мембрану* – перегородку, яка проникна лише для одного компонента, звичайно для розчинника, і непроникна для розчиненої речовини. Такі перегородки мають назву *напівпроникних*. Як напівпроникні перегородки використовують рослинні, тваринні або штучні мембрани; їх можна приготувати з пергаменту, целофану, з бичачого, свинячого чи риб'ячого міхура. Як мембрани можна використовувати плівки з колодію (розчин нітроклітковини в спиртово-ефірній суміші), желатину. Оскільки мем-

брани непроникні для розчиненої речовини, вирівнювання концентрації в посудині може здійснюватися лише за рахунок дифузії розчинника у розчин (або розчинника з розбавленого розчину у концентрований). *Однобічна самовільна дифузія молекул розчинника через напівпроникну мембрану в розчин або з розчину з низькою концентрацією до розчину з високою концентрацією називається осмосом.*

Таблиця 13.1. Охолодні суміші з води або снігу з однією сіллю

Сіль	А, г	Охолодження, $\Delta t, ^\circ\text{C}$	В, г	Кріогідратна точка, $^\circ\text{C}$
CaCl_2	126,9	23,2	42,2	-55,0
KCl	30,0	12,6	30,0	-11,1
MgCl_2	-	-	27,5	-33,6
NaCl	36,0	2,5	30,4	-21,2
NH_4Cl	30,0	18,4	25,0	-15,8
NaNO_3	75,0	18,5	59,0	-18,5
NH_4NO_3	60,0	27,2	45,0	-17,3

Тиск, який потрібно прикласти до розчину, щоб зупинити осмос, називається *осмотичним тиском*. Осмос можна спостерігати в спеціальних приладах, які мають назву *осмометрів*. Осмотичний тиск в ідеальних та розбавлених розчинах електролітів не залежить від природи розчинника та розчиненої речовини. Провівши аналогію між ідеальними газами і розчинами, Вант-Гофф вивів загальне рівняння залежності осмотичного тиску від концентрації:

$$\pi = C_M \cdot R \cdot T, \quad (13.4)$$

Де π – осмотичний тиск; C_M – молярна концентрація розчину; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура.

Отже, осмотичний тиск прямо пропорційний молярній концентрації розчину і температурі.

Об'єднаний закон Вант-Гоффа звичайно формулюють таким чином: *осмотичний тиск розбавленого розчину дорівнює тому газовому тиску, який при-*

зводила б розчинена речовина, якби вона у вигляді ідеального газу при тій самій температурі займала той же об'єм, що й розчин.

Розчини, які мають за однакових умов однакові значення осмотичного тиску, дістали назву *ізотонічних*. Розчини, у яких осмотичний тиск більший або менший за осмотичний тиск розчину, прийнятого за еталон (наприклад, клітинного соку) називають відповідно *гіпертонічними* та *гіпотонічними*.

Хід роботи

Експеримент проводять у спеціальному приладі – кріоскопі (рис. 1.1, робота № 1). Перед початком роботи необхідно підготувати охолоджувальну суміш із льоду (або снігу) та натрій хлориду, заповнивши нею зовнішню посудину 4 приблизно на 3/4 об'єму. Далі слід зібрати пристрій.

У пробірку 1 через бічний отвір наливають 50 мл води. Під час перемішування рідини мішалкою спостерігають за показаннями термометра та визначають температуру замерзання чистого розчинника. Після завершення першого вимірювання внутрішню пробірку виймають із охолоджувальної суміші, а її вміст розтоплюють, зігріваючи пробірку долонями.

Далі пробірку 1 знову поміщають в охолоджувальну суміш і повторюють експеримент. Температура замерзання вважається встановленою, якщо різниця між двома вимірами не перевищує 0,005°C. Остаточне значення визначають як середнє арифметичне з двох-трьох вимірювань.

Після цього пробірку 1 знову виймають із охолоджувальної суміші, воду розморожують теплом руки, зливають через бічний отвір і наливають у неї 50 мл розчину гліцерину, попередньо визначивши його густину. Потім пробірку з розчином повертають у охолоджувальну суміш і вимірюють температуру його замерзання. Дослід повторюють 2–3 рази, обчислюючи середнє арифметичне значення температури замерзання.

Використовуючи таблицю 2 Додатку, визначають кріоскопічну сталу води. Далі, за рівнянням 13.1, розраховують моляльну концентрацію гліцерину, а також обчислюють молярну концентрацію, масову частку та осмотичний тиск цього розчину. Всі отримані дані заносять до таблиці:

Розчинник				
Об'єм, <i>мл</i>				
Кріоскопічна стала, K_K				
Температура замерзання, K				Середнє:
Розчин				
Об'єм, <i>мл</i>				
Густина, $г/см^3$				
Температура замерзання розчину, K				Середнє:
Зниження температури замерзання, $\Delta T_{зам.}$				
Моляльна концентрація, <i>моль/кг</i>				
Молярна концентрація, <i>моль/л</i>				
Масова частка, %				
Осмотичний тиск, $Па$				

Контрольні запитання

1. Який розчин називають ідеальним? Що таке «колігативні властивості»?
2. Які речовини відносять до електролітів та неелектролітів?
3. Як змінюється тиск пари над розчином із збільшенням концентрації розчиненої речовини? А по відношенню до розчинника? Перший закон Рауля.
4. Другий закон Рауля. Ебуліоскопічна і кріоскопічна сталі.
5. Що таке антифризи, охолодні суміші? Яке їх застосування? Ебуліоскопія, кріоскопія.
6. Якій величині розчиненої речовини прямо пропорційне зниження тиску насиченої пари над розчином (І закон Рауля)?
 - а) мольній частці;
 - б) моляльній концентрації;
 - в) молярній концентрації;

г) нормальній концентрації.

7. Якій величині розчиненої речовини прямо пропорційне зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння розчину (II закон Рауля)?

- а) мольній частці;
- б) молярній концентрації;
- в) молярній концентрації;
- г) нормальній концентрації.

8. Як називаються розчини з низькою температурою замерзання?

- а) антифризи;
- б) гігроскопічні;
- в) ізотонічні;
- г) гіпертонічні.

9. Самовільний процес переносу речовини, в результаті якого встановлюється рівноважний розподіл концентрацій внаслідок безладного теплового руху молекул, атомів, іонів у газах, рідинах чи твердих тілах має назву

- а) сублімація;
- б) осмос;
- в) дифузія;
- г) сольватація.

10. Однобічна самовільна дифузія молекул розчинника через напівпроникну мембрану в розчин або з розчину з низькою концентрацією до розчину з високою концентрацією має назву

- а) дифузія;
- б) осмос;
- в) сольватація;
- г) сублімація.

11. Осмотичний тиск прямо пропорційний ...

- а) молярній концентрації розчину і температурі;
- б) молярній концентрації розчину;
- в) температурі;
- г) мольній частці розчиненої речовини.

12. Величина, що показує міру відхилення реальних розчинів від ідеальних і визначається як співвідношення дослідних і теоретичних значень має назву

- а) ізотонічний коефіцієнт;
- б) ступінь дисоціації;
- в) константа дисоціації;
- г) ебуліоскопічна стала.

13. Розчини, які мають за однакових умов однакові значення осмотичного тиску, мають назву

- а) ізотонічні;
- б) гіпертонічні;
- в) гіпотонічні;
- г) плазмолітичні.

14. Розчини, у яких осмотичний тиск більший за осмотичний тиск розчину, прийнятого за еталон (наприклад, клітинного соку) мають назву

- а) гіпотонічні;
- б) ізотонічні;
- в) гіпертонічні;
- г) плазмолітичні.

15. Як готують охолодну суміш?

- а) змішують сіль з водою;
- б) змішують сіль з подрібненим льодом;
- в) заморожують сольовий розчин;
- г) заморожують воду при низьких температурах.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 14

Визначення ступеня та константи дисоціації електроліту

Мета роботи: закріпити навички роботи з кріоскопом; знайти константу електролітичної дисоціації та ізотонічний коефіцієнт електроліту в розчині.

Реактиви та обладнання: мірна пробірка на 10 мл, мірний циліндр на 50 мл, прилад для кріоскопічних замірювань (кріоскоп), термометр Бекмана; розчин електроліту, дистильована вода, лід, натрій хлорид.

Електролітами називають речовини, розчини і розплави яких проводять електричний струм. Електроліти в розчинах дисоціюють на іони, про що сказано в гіпотезі електролітичної дисоціації Арреніуса. Це явище прийнято характеризувати ступенем дисоціації α під якою розуміють відношення числа молекул, що продисоціювали на іони, до загального числа молекул розчиненої речовини:

$$\alpha = \frac{N\partial}{N_3}.$$

У залежності від значення α електроліти відносяться до слабких, якщо $\alpha < 0,05$, сильних – $\alpha > 0,3$, і середньої сили, якщо $0,05 < \alpha < 0,3$. Дисоціація молекул на іони – це оборотний процес і контролюється він другим законом термодинаміки. Тобто його можна розглядати як різновидність хімічної рівноваги. Тому, для більш повної характеристики електролітичної дисоціації, введена так звана константа дисоціації K_∂ , що є константою рівноваги цього процесу. Якщо дисоціація сполуки АВ за схемою а дорівнює $AB = A^+ + B^-$ тоді K_∂ дорівнює:

$$K_\partial = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}.$$

Між K_∂ і α є взаємозв'язок, який можна виразити математично. Якщо молярна концентрація електроліту C , а ступінь дисоціації α , тоді при рівновазі концентрація кожного з іонів, що утворилися, буде дорівнювати $C \cdot \alpha$, а концентрація недисоційованих молекул $C - C \cdot \alpha = C(1 - \alpha)$. Якщо підставити ці позначення до рівняння константи рівноваги, дістанемо:

$$\frac{C^2 \cdot \alpha^2}{C(1 - \alpha)} = K_\partial \text{ або } K_\partial = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (14.4)$$

Це рівняння – математичний вираз *закона розбавлення Оствальда*. K_∂ є константою рівноваги, тому залежить від природи системи і температури і не залежить від концентрації речовини. Відповідно ступінь дисоціації α залежить від концентрації електроліту. Для слабких електролітів α набагато менше одиниці і величина $(1 - \alpha) \rightarrow 0$. Тому для них можна прийняти $C \cdot \alpha^2 \approx K_\partial$.

Значення константи дисоціації розчинів деяких речовин наведені у табл. 4 Додатку.

Важлива характеристика розчину – часткова концентрація. Для розчинів неелектролітів вона співпадає з молярною концентрацією, а у випадку розчинів електролітів, як виходить із вище вказаного, вона її перевищує. При розрахунку властивостей розчинів електролітів ця умова повинна бути врахована, для чого вводиться поправочний коефіцієнт i – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа. Він дорівнює відношенню дійсного числа частинок розчиненої речовини у розчині з урахуванням його електролітичної дисоціації до числа частинок цієї ж речовини в цьому ж розчині, яка повинна бути, і визначається із розрахунку на її молекулярність, тобто без врахування електролітичної дисоціації.

Приймемо, що у розчині електроліту зі ступенем дисоціації α розчинено n вихідних молекул електроліту, із яких v молекул продисоціювало з утворенням $vn\alpha$ іонів. У результаті в розчині залишаться непродисоційованими $n(1 - \alpha)$ молекул. Отже, загальне число частинок у розчині дорівнює:

$$n(1 - \alpha) + vn\alpha = n[1 + \alpha(v - 1)] = ni, \quad (14.1)$$

де $i = 1 + \alpha(v - 1)$ – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа, що показує, у скільки разів збільшилося число частинок у розчині внаслідок електролітичної дисоціації. Якщо розчинена речовина дисоціює у розчині на іони, кількість частинок у розчині зростає. Це призводить до більш значного зниження тиску пари і, відповідно, до більшого зниження температури замерзання розчину електроліту порівняно з розчином неелектроліту тієї ж молярної концентрації. Отже, вимірюваний ефект, зокрема зниження температури замерзання, має збільшуватися в i разів у порівнянні з теоретичним значенням.

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

Знаючи молярну концентрацію розчину C_m і вимірявши ΔT_3 , можна обчислити ізотонічний коефіцієнт:

$$i = \frac{\Delta T_{з.експ}}{\Delta E_{з.теор}} = \frac{\Delta T_{з.експ}}{K C_m}, \quad (14.2)$$

а потім розрахувати α із (14.1)

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1}. \quad (14.3)$$

Хід роботи

Виміряйте температури замерзання розчинника і розчину електроліту (за вказівкою викладача). Експеримент виконуйте, як описано у роботі № 3. Результати досліду занесіть у таблицю:

Температури замерзання розчинника, T_0			
Середнє значення:			
Температури замерзання розчину електроліту, T_3			
Середнє значення:			
ΔT_3			
i			
α			
K			

Контрольні запитання

1. Який процес називається електролітичною дисоціацією? Основні положення електролітичної дисоціації Арреніуса.
2. Що таке «ступінь дисоціації»? Як його розраховують? Від чого він залежить?
3. Поділ електролітів за ступенем дисоціації.
4. Константа електролітичної дисоціації, її розрахунок. Від чого вона залежить?
5. Зв'язок між ступенем і константою дисоціації. Закон розбавлення Оствальда.

6. Електролітична дисоціація - це процес розпаду молекул на іони ...

- а) при розчиненні або розплавленні;
- б) на повітрі;
- в) під дією ультрафіолету;
- г) під дією радіоактивних променів.

7. Які речовини під час дисоціації розкладаються на катіон Гідрогену та аніон кислотного залишку?

- а) кислоти;
- б) солі;
- в) основи;
- г) оксиди.

8. Які речовини під час дисоціації розкладаються на катіон металу та аніон кислотного залишку?

- а) основи;
- б) кислоти;
- в) солі;
- г) оксиди.

9. Які речовини під час дисоціації розкладаються на катіон металу та гідроксид-аніон?

- а) кислоти;
- б) основи;
- в) солі;
- г) оксиди.

10. Для сильних електролітів ступінь дисоціації більше:

- а) 30%;
- б) 50%;
- в) 70%;
- г) 90%.

11. Для електролітів середньої сили ступінь дисоціації:

- a) більше 30%;
- б) менше 3%;
- в) від 3% до 30 %;
- г) близько 50%.

12. Для слабких електролітів ступінь дисоціації:

- a) менше 3%;
- б) від 3% до 30 %;
- в) більше 30%;
- г) близько 50%.

13. Оберіть рядок сполук, що містить лише сильні електроліти:

- a) $HgCl_2$; $HClO_4$; H_2CO_3 ; $Mg(OH)_2$;
- б) $Fe(CNS)_3$; HNO_3 ; H_2SiO_3 ; $Ba(OH)_2$;
- в) $Pb(CH_3COO)_2$; HBr ; H_2S ; $NaOH$;
- г) $CdCl_2$; H_2SO_4 ; HCl ; KOH .

14. Процес розпаду на іони речовини під час розчинення у воді чи іншому полярному розчиннику або під час розплавлення називається:

- a) сольватація;
- б) дифузія;
- в) сублімація;
- г) електролітична дисоціація.

15. Під час дисоціації із 100 молекул речовини 80 розпались на іони. Ступінь дисоціації дорівнює:

- a) 0,2;
- б) 2;
- в) 0,8;
- г) 8.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 15

Визначення рН розчинів слабких кислот і основ

Мета роботи: навчитися визначати рН розчинів; визначити рН розчинів слабких кислот, основ, та їх солей; навчитися розраховувати рН розчинів електролітів.

Реактиви та обладнання: розчини слабких кислот, основ та їх солей за вказівкою викладача, дистильована вода; прилад для вимірювання рН, фільтрувальний папір або паперові серветки.

Потенціометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні різниці потенціалів, яка виникає між індикаторним і стандартним електродами, зануреними в розчин, який аналізують. Потенціал індикаторного електроду залежить від концентрації речовини в розчині, від співвідношення концентрацій редокс-пар, їхньої природи, температури та інших факторів.

Значення реального рівноважного потенціалу для металічного електроду або для редокс-пар визначають за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg \frac{C_{\text{окисн}}^a}{C_{\text{відн}}^b}$$

При $T = 273 + 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{окисн}}^a}{C_{\text{відн}}^b}$$

де: E^0 – стандартний потенціал редокс-пари; n – число електронів, яке передається під час реакції; $C_{\text{окисн}}^a$, $C_{\text{відн}}^b$ – концентрації окисненої і відновленої форм речовин відповідно в ступенях їхніх стехіометричних коефіцієнтів; R – універсальна газова стала; F – стала Фарадея.

Якщо одна з форм (окиснена чи відновлена) являє собою тверду або газовату фазу, то в рівняння Нернста підставляють тільки концентрації розчинених форм.

Потенціометричні вимірювання проводять за допомогою потенціометрів у комірці, в якій розміщують розчин для дослідження, занурюють два електро-

ди – індикаторний і стандартний (електрод порівняння).

На практиці часто виникає потреба у визначенні кислотності розчинів (*pH* розчину). Для цього використовують електроди, оборотні до концентрації іонів Гідрогену. Найбільш вживаним електродом цього типу є скляний електрод. Як електроди порівняння в потенціометрії використовують каломельний і хлорид-срібний електроди, які мають стаке значення потенціалу.

Щоб розрахувати *pH розчинів слабких кислот* спершу визначають їх константу дисоціації та загальну концентрацію в розчині. Для слабкої кислоти:



З рівняння (15.1) можна зрозуміти, що $[H_3O^+] = [A^-]$. Концентрація кислоти, що не продисоціювала, дорівнює різниці концентрацій загальної та молекул що продисоціювали:

$$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+] \quad (15.2)$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA} - [H_3O^+]} \quad (15.3)$$

$$[H_3O^+]^2 + K_A[H_3O^+] - K_A C_{HA} = 0 \quad (15.4)$$

Звідси, після розв'язку квадратного рівняння, отримаємо

$$[H_3O^+] = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A C_{HA}}}{2} \quad (15.5)$$

Формулу (15.5) можна застосовувати до будь-яких розчинів слабких кислот, концентрація яких більше 10^{-6} М. У випадку слабкодисоційованої кислоти $[HA] = C_{HA}$ (15.6), тоді рівняння (15.3) набуває більш простого вигляду:

$$K_A = \sqrt{K_A \cdot C_{HA}} \quad (15.7)$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \lg C_{HA}. \quad (15.8)$$

Формулу (15.8) можна застосовувати, якщо у кислоти $\alpha < 5\%$ і $C_{HA}/K_A \geq 400$. Для слабких кислот з $K_A < 10^{-6}$ концентрацією менше 10^{-4} М у формулі залишаємо константу дисоціації води:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_A C_{HA} + 10^{-14}}. \quad (15.9)$$

Для *обчислення pH слабких основ* отримаємо рівняння аналогічно вище наведеного розрахунку з використанням константи основності.

$$[OH^-] = \frac{-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4K_B C_B}}{2} \quad (15.10)$$

З виразу іонного добутку води:

$$[H_3O^+] = \frac{2K_W}{-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4K_B C_B}} \quad (15.11)$$

Якщо у основи $\alpha < 5\%$ або $C_B/K_B \geq 400$, то використовуємо наступні рівняння:

$$[OH^-] = \sqrt{K_B \cdot C_B} \quad (15.12)$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_W}{\sqrt{K_B \cdot C_B}} \quad (15.13)$$

$$pH = pK_W - \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \lg C_{HA} = 14 - \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \lg C_{HA}. \quad (15.14)$$

Амфоліти (амфотерні) – це речовини, що можуть бути і донорами і акцепторами протонів. Вони можуть мати заряд (HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$ і можуть бути нейтральними H_2O . Якщо розглядати розчин амфоліту як наполовину відтитровану двоосновну кислоту H_2A , то для *розрахунку pH розчинів амфолітів* використовують формулу:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2A}(K_{HA^-} \cdot [HA^-] + K_{H_2O})}{K_{H_2A} + [HA^-]}}. \quad (15.15)$$

Спрощення для використання цього рівняння:

1. Якщо K_{H_2A} і K_{HA^-} не занадто близькі, то можна прийняти, що $[H_2A]$ і $[A^{2-}] \ll [HA^-]$. Тоді можна прийняти $C_{HA^-} = [HA^-]$:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2A}(K_{HA^-} \cdot C_{HA^-} + K_{H_2O})}{K_{H_2A} + C_{HA^-}}}. \quad (15.16)$$

2. Якщо $C_{HA^-} \gg K_{H_2A}$, то

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2A}(K_{HA^-} \cdot C_{HA^-} + K_{H_2O})}{C_{HA^-}}}. \quad (15.17)$$

3. Якщо $K_{HA^-} \gg K_{H_2O}$, тобто можна знехтувати K_{H_2O} :

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2A}K_{HA^-} \cdot C_{HA^-}}{K_{H_2A} + C_{HA^-}}}. \quad (15.18)$$

4. Якщо і $K_{HA^-} \cdot C_{HA^-} \gg K_{H_2O}$, то

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{H_2A} \cdot K_{HA^-}}. \quad (15.19)$$

Хід роботи

Налийте у хімічну склянку на 100 мл розчин, який досліджується, і занурьте у нього комбінований електрод для вимірювання рН (або індикаторний електрод та електрод порівняння рН-метра). Увімкніть прилад і залиште на 5-10 хвилин для прогрівання. Після встановлення стабільних значень рН занесіть їх у таблицю:

Речовина	рН розчину		Похибка
	експериментальне	теоретичне	

Контрольні запитання

1. Що таке електродний потенціал, як він залежить від концентрації? Стандартний і формальний електродні потенціали.
2. Які типи електродів ви знаєте? Опишіть конструкцію за принцип роботи скляного електрода.
3. Опишіть принципову схему рН-метра.
4. Який принцип лежить в основі потенціометричного методу аналізу? Основи потенціометричного методу.
5. Що таке буферні розчини? Перелічіть їх типи, опишіть принцип дії. Буферна ємність.

6. Водневий показник – це

- а) концентрація іонів Гідрогену;
- б) логарифм концентрації іонів Гідрогену;
- в) від'ємний логарифм концентрації іонів гідрогену;
- г) іони Гідрогену.

7. Для кислого середовища рН

- а) дорівнює 7;
- б) менше 7;
- в) більше 7;
- г) дорівнює 14.

8. Для нейтрального середовища рН

- а) дорівнює 0;
- б) дорівнює 7;
- в) менше 7;
- г) більше 7.

9. Для лужного середовища рН

- а) дорівнює 7;
- б) більше 7;
- в) менше 7;
- г) дорівнює 1.

10. рН розчину, що містить 0,0001 моль/л іонів Гідрогену дорівнює...

- а) 4;
- б) 3;
- в) 2;
- г) 1.

11. рН розчину, що містить 0,01 моль/л іонів Гідрогену дорівнює...

- а) 1;
- б) 2;
- в) 3;
- г) 4.

12. Як називаються розчини, які здатні підтримувати значення рН на певному рівні при додаванні невеликих кількостей сильних кислот та лугів і при розведенні?

- а) стабільні;
- б) буферні;
- в) нейтральні;
- г) концентровані.

13. Властивість розчинів зберігати певне значення рН називається...

- а) буферним розчином;
- б) буферною дією;
- в) буферною ємністю;
- г) буферною системою.

14. Іонний добуток води – це...

- а) концентрація води;
- б) добуток концентрацій іонів Гідрогену і гідроксид іонів;
- в) добуток коцентрацій іонів Гідрогену і води;
- г) добуток концентрацій гідроксид-іонів і води.

15. При температурі 295 К іонний добуток води дорівнює

- а) 14;
- б) 7;
- в) 10^{-14} ;
- г) 10^{-7}

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 16

Пряма потенціометрія

Мета роботи: опанувати основами потенціометричного методу аналізу, зокрема, прямої потенціометрії; визначити концентрацію іонів Натрію у мінеральній воді.

Реактиви та обладнання: розчин для дослідження (вода природна), розчин, що містить 0,1 М катіонів натрію, дистильована вода; 6 стаканів об'ємом 75-100 мл, мілівольтметр, хлоридсрібний та індикаторний (натрійселективний) електроди, 4 піпетки на 5 мл, 4 мірні колби на 50 мл з пробками, груша гумова або дозатор, кружальце фільтрувального паперу.

Потенціометрія застосовується для кількісного аналізу речовин за допомогою прямих вимірювань потенціалу індикаторного електрода (наприклад, визначення pH , pNa , pCl тощо) та потенціометричного титрування. У процесах осадження та комплексоутворення як індикаторні електроди використовують такі, потенціал яких залежить від концентрації іонів, що беруть участь у цих реакціях. Наприклад, для потенціометричного визначення Аргентуму можна застосовувати срібний електрод. Він також придатний для визначення іонів, які утворюють з іонами Аргентуму малорозчинні осади або стійкі комплексні сполуки.

У реакціях окиснення-відновлення індикаторними електродами виступають метали, індиферентні до визначуваного іону, такі як платина, золото, паладій тощо. Вони не беруть участі у самій окисно-відновній реакції, а лише передають електрони та фіксують потенціал відповідної окисно-відновної пари відносно стандартного електрода. Наприклад, під час титрування іонів дво-валентного Феруму калій біхроматом, якщо опустити платиновий електрод у титрований розчин та з'єднати його з електродом порівняння, то до точки еквівалентності він реєструватиме зміну потенціалу системи Fe^{3+}/Fe^{2+} , а після досягнення точки еквівалентності — потенціал системи $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$.

Останнім часом широко застосовуються так звані *мембранні електроди*, що являють собою тонку мембрану, здатну реагувати на зміну концентрації певних іонів у розчині. Підбираючи відповідний матеріал мембран, можна виготовляти селективні електроди до окремих іонів.

До мембранних електродів належить також скляний натрій-селективний електрод ЕСЛ-57-07. Його робота заснована на іонообмінній реакції між катіонами натрію у складі мембрани та катіонами натрію, що містяться в розчині: $Na^+(\text{тв.}) \rightleftharpoons Na^+(\text{розч.})$. Мембранний електрод ЕСЛ-57-07 використовується для вимірювання pNa в діапазоні 0,5–4. Іон-селективні електроди, чутливі до натрію, мають наступну вибірковість: $Ag^+ > H^+ > Na^+ \gg K^+$. Це означає, що електрод більш чутливий до іона H^+ , ніж до іона Na^+ (вплив іонів Ag^+ у досліджуваних розчинах зазвичай мінімальний і його можна не враховувати).

Щоб підвищити точність визначення натрію, необхідно контролювати концентрацію іонів водню в розчині, дотримуючись умови $pH > pNa + 3$. Визначення також можуть ускладнювати іони K^+ та NH_4^+ при їх 10-кратному перевищенні концентрації натрію, а також іони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} при 100-кратному перевищенні. Перед початком використання електрод потрібно замочити в 0,1 н розчині $NaCl$ протягом 24 годин.

Хід роботи

Дослід 1. Побудова градувального графіка

У мірних колбах на 50 мл готують серію стандартних розчинів хлориду натрію шляхом розбавлення вихідного 0,1 н розчину у 10 разів. Для приготування 0,01 н розчину відбирають 5 мл 0,1 н розчину, переносять у мірну колбу та доводять до мітки дистильованою водою, добре перемішуючи. За аналогічною схемою готують розчини з концентраціями 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} і 10^{-4} моль/л.

У стакан наливають підготовлені розчини, занурюють електроди та вимірюють електродний потенціал (ЕРС). Вимірювання проводять у порядку зростання концентрації натрію, щоразу двічі промиваючи електроди досліджуваним розчином. Отримані дані заносять у таблицю.

№ розчину	1	2	3	4
C_{Na}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
pNa				
$EPC, мВ$				

Будують градувальний графік у координатах $EPC - pNa$, визначають область лінійності, константу електрода (K), кутовий коефіцієнт нахилу (S) та порівнюють його з теоретичним значенням.

Дослід 2. Визначення концентрації Na^+ у розчині

Досліджуваний зразок води переносять у мірну колбу на 50 мл, переливають у стакан, занурюють електроди та вимірюють EPC . Далі додають 0,1, 0,2 або 0,3 мл стандартного 0,1 н розчину $NaCl$, перемішують і повторно вимірюють EPC .

Вміст Na^+ визначають за градувальним графіком і методом добавок.

Розрахунок концентрації здійснюють за формулами:

- за методом градувального графіка: $C_X = 10^{\frac{E-K}{S}}$

- за методом добавок:
$$C_X = \frac{C_A \cdot \frac{V_{cm}}{V_X + V_{cm}}}{10^{\frac{\Delta E}{S}} - \frac{V_X}{V_X - V_{cm}}},$$

де C_X , V_X , C_{cm} і V_{cm} – концентрації і об'єми досліджуваного та стандартного розчинів, $\Delta E = E_{cm+X} - E_X$, – різниця між потенціалом досліджуваного розчину і досліджуваного розчину з добавкою стандартного розчину, $мВ$, S – крутизна електродної функції.

Дослід повторюють тричі з різними значеннями V_X та V_{cm} , результати заносять у таблицю. Отримані значення концентрацій, визначені методами градувального графіка та добавок, порівнюють між собою.

$V_X, мл$	$V_{cm}, мл$	$E_X, мВ$	$E_{cm+X}, мВ$	C_X, M		$C_{Xсер}$	
				За ГТ	Добавок	За ГТ	Добавок

Перед вимірюванням потенціалу досліджуваного розчину електроди слід спочатку промити дистильованою водою, а потім самим розчином. Після завершення роботи електроди необхідно занурити в дистильовану воду, вимкнути прилад і від'єднати його від електромережі.

Контрольні запитання

- Які електроди для окисно-відновних реакцій ви знаєте?
- Опишіть особливості конструкції та принцип роботи мембранних електродів. Іон-селективні електроди.
- Укажіть принципи метода прямої потенціометрії.
- Метод стандартів. Метод градувального графіка.
- Як застосовують потенціометрію в аналізі харчових продуктів?
- Метод аналізу, який ґрунтується на вимірюванні електропровідності

розчину, називається:

- потенціометрія;
- поляриметрія;
- кондуктометрія;
- кулонометрія.

7. Метод аналізу, який ґрунтується на залежності маси речовини, що виділяється на електроді, від кількості електрики, називається:

- потенціометрія;
- поляриметрія;
- амперометрія;
- кулонометрія.

8. Метод аналізу, який ґрунтується на вимірюванні різниці потенціалів, що виникає між електродами у розчині, називається:

- рефрактометрія;
- поляриметрія;
- хроматографія;
- потенціометрія.

9. При визначенні концентрації речовини у потенціометрії методом градувального графіка будують залежність (E – потенціал системи, C_{cm} – концентрація стандартного розчину):

- а) E від C_{cm} ; в) E від $\lg C_{cm}$;
б) C_{cm} від E ; г) $\lg C_{cm}$ від E .

10. У потенціометричному методі аналізу електрод, потенціал якого є постійним і не залежить від природи досліджуваного розчину називається

- а) індикаторним; в) електроннообмінним;
б) порівняння; г) іонообмінним.

11. До якого типу відносять металічні електроди – Pt , Ag , Cu , Ni ?

- а) іонних; б) порівняння; в) електроннообмінних; г) іонообмінних.

12. Як називається електрод (потенціометричний метод аналізу), на поверхні розділу фаз якого перебігають реакції з участю електронів?

- а) електронним б) порівняння; в) електроннообмінних; г) іонообмінних.

13. У потенціометричному методі аналізу потенціал електроду порівняння:

- а) залежить від концентрації речовини;
б) є постійним і не залежить від концентрації речовини;
в) залежить від природи речовини;
г) залежить від присутності інших речовин.

14. Метод потенціометрії, коли безпосередньо вимірюється потенціал системи електродів індикаторного і порівняння, називається:

- а) пряма потенціометрія; в) зворотна потенціометрія;
б) потенціометричне титрування; г) потенціометрична гравіметрія.

15. До якого типу електродів відносять графітові електроди?

- а) іонних; б) порівняння; в) електроннообмінних; г) іонообмінних.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 17

Потенціометричне титрування

Мета роботи: освоїти потенціометричний метод аналізу, зокрема, потенціометричного титрування; визначити концентрації слабкої та сильної кислоти у сумісній присутності.

Реактиви та обладнання: розчин суміші кислот для дослідження, 0,1 n розчин $NaOH$, дистильована вода; стакан об'ємом 75-100 ml , бюретка, лійка, рН-метр, хлоридсрібний та скляний електроди або комбінований електрод, магнітна мішалка, піпетка Мора 10 ml , груша гумова або дозатор.

Для здійснення потенціометричного титрування необхідно мати в розчині два електроди – *індикаторний електрод*, який реагує на зміну концентрації іона, що визначається, і *електрод порівняння*, індиферентний стосовно до іона, що визначається. Вибір індикаторного електроду у потенціометричному титруванні визначається типом реакції, а також природою даного іона.

Потенціометричне титрування – це об'ємно-аналітичний метод аналізу, точку еквівалентності в якому фіксують за різким стрибком потенціалу індикаторного електроду чи ЕРС (електрорушійна сила) гальванічного елемента. Потенціометричне титрування, як і титрування з індикатором, ґрунтується на різкій зміні концентрації іона, що визначається, поблизу точки еквівалентності при додаванні до розчину невеликої кількості титранту. Для здійснення титрування можна використати розглянуті вище індикаторні електроди: водневий, хінгідронтий, скляний, які є оборотними до іонів H^+ . Максимальна зміна величини потенціалу спостерігається поблизу точки еквівалентності, тому для її визначення використовують графічний спосіб.

На вісі абсцис відкладають об'єм доданого титрованого розчину, а на вісі ординат відповідне значення потенціалу електроду (pH) (рис. 17.1, а). Для точнішого визначення точки еквівалентності використовують диференціальний метод (рис. 17.1, б, в). За законом еквівалентів розраховують концентрацію розчину.

Метод потенціометричного титрування широко використовується для аналізу забарвлених і каламутних розчинів, де застосувати індикаторне титрування неможливо.

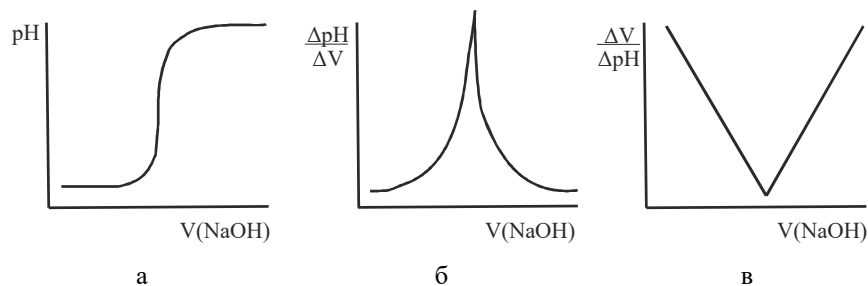


Рисунок 17.1. Криві потенціометричного титрування:
а – інтегральна; б – диференційна та в – крива Грана

Обладнання для потенціометричного титрування

Прилад для потенціометричного титрування показаний на рис. 17.2. До нього входить *магнітна мішалка* (1), на столик якої встановлено *хімічний стакан* для розчину (2).

В стакан поміщають *магніт* (4) для перемішування розчину, який при вмиканні магнітної мішалки обертається. Швидкість обертання магніту можна регулювати (в залежності від моделі магнітної мішалки).

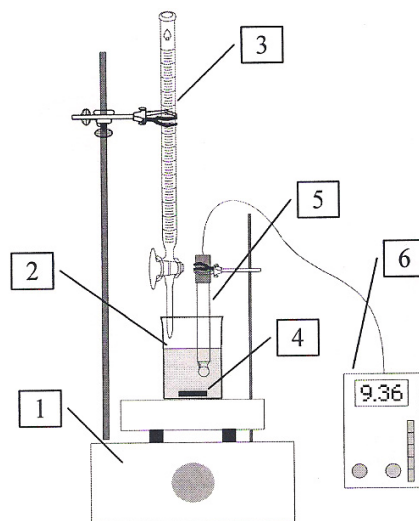


Рисунок 17.2. Прилад для потенціометричного титрування

Над стаканом розміщена *бюретка* з розчином титранту (3). У стакан з розчином, який аналізують, опускають *електроди* (5) *pH-метра* або *іоніміра* (6), таким чином, щоб магніт (4) в процесі обертання не міг ці електроди пошкодити.

Приготування розчину суміші кислот для аналізу

Для досліду береться розчин, що містить суміш хлоридної та оцтової кислот. При необхідності, за вказівкою викладача, розчин слід розвести в мірній колбі до сумарного вмісту кислот 0,1-0,2 моль-екв/л.

Хід роботи

У хімічний стакан об'ємом 100 мл помістити магніт магнітної мішалки і налити дистильованої води, так, щоб в розчин можна було занурити електроди і вони були вище рівня магніту мішалки на 5-10 мм. Аліквоту підготовленого на попередньому етапі розчину кислоти об'ємом 10 мл перенести у той же стакан і поставити його на столик мішалки. Увімкнути мішалку і при необхідності відрегулювати обороти магніту, після чого вимкнути її до початку титрування. Над стаканом з розчином помістити завчасно підготовлену бюретку з розчином титранту (*носік бюретки повинен бути заповнений розчином, рівень розчину у бюретці встановити на нуль*). Бюретку встановлюють так, щоб при доливанні титранту рівень розчину в стакані не досяг носика.

У стакан з розчином помістити індикаторний та порівняльний електроди pH-метра (в ряді сучасних конструкцій вони для зручності об'єднані в один комбінований електрод). Увімкнути pH-метр і дати йому прогрітись до стабілізації показань. Увімкнути магнітну мішалку.

До розчину в стакані додавати з бюретки по 0,5 мл 0,1 н розчину *NaOH* при увімкненій магнітній мішалці. Після додавання кожної порції розчину дочекатись стабілізації показань pH-метра і записати об'єм титранту і *pH* у таблицю:

V	pH	ΔpH	ΔV	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	$\frac{\Delta V}{\Delta pH}$

продовжуйте таблицю до досягнення точки еквівалентності (різкий «скачок» pH) та зафіксуйте ще 5-7 значень pH після неї

При наближенні до точки еквівалентності різниця *pH* в послідовних вимірюваннях зростає, а після проходження точки еквівалентності знову зменшується. Титрування закінчують через 2-3 мл після точки еквівалентності. За одержаними даними для другого досліду обчислюють величини $\Delta pH/\Delta V$ та $V_{сер.}$ для інтервалу ΔV , а далі на *міліметровому папері* будують три графіки: інтегральну та

диференціальну криві титрування та криву Грана (криву в координатах ($\Delta V/\Delta pH$) - V). При побудові диференційної кривої і кривої Грана використовують не всі точки, а в межах $\pm 2,5$ мл від точки еквівалентності.

За точне значення еквівалентного об'єму приймають об'єм, що відповідає максимуму на диференціальній кривій титрування. Найкраще знаходити точку еквівалентності за кривою Грана. Для цього проводять дві прямих лінії по точках, що знаходяться ліворуч і праворуч від точки еквівалентності. Абсциса точки перетину цих прямих і є точкою еквівалентності. Для підвищення точності прямі можна провести за методом найменших квадратів. Знайти рівняння $y = a_0 + a_1x$ для кожної прямої ($y - \Delta V/\Delta pH$, $x - V$ сер.), прирівняти їх праві частини і з отриманого рівняння знайти x . Це і буде об'єм, що відповідає точці еквівалентності. За знайденим об'ємом (у точці еквівалентності) розраховують концентрацію проаналізованого розчину стандартними методами.

Контрольні запитання

1. Які електроди називають індикаторними і які електродами порівняння? Наведіть приклади.

2. На чому ґрунтується метод потенціометричного титрування? Переваги та недоліку методу.

3. Опишіть способи визначення концентрації у потенціометричному титруванні.

4. Які індикаторні електроди використовують у потенціометричному кислотно-основному, комплексонометричному та осаджувальному титруванні?

5. Як застосовують потенціометричне титрування в аналізі харчових продуктів?

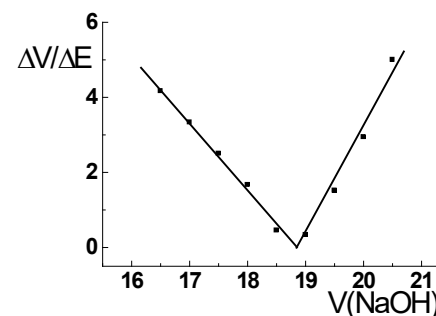
6. У потенціометричному титруванні концентрацію визначуваної речовини (точку еквівалентності) знаходять :

- | | |
|------------------|------------------------------|
| а) розрахунково; | в) за градувальним графіком; |
| б) графічно; | г) методом добавок. |

7. Як називається електрод (потенціометричний метод аналізу), на поверхні розділу фаз якого перебігають реакції з участю іонів?

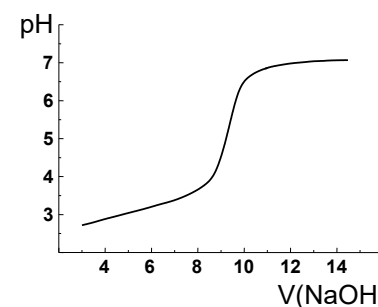
- а) іонним; б) порівняння; в) електроннообмінним; г) іонообмінним.

8. Вкажіть значення об'єму реагенту, що відповідає точці еквівалентності графіка потенціометричного титрування:



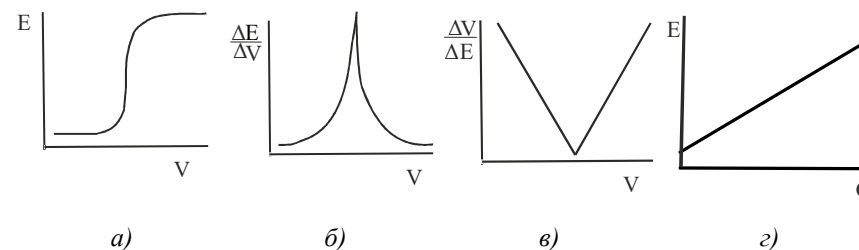
- а) 16,3;
б) 18,8;
в) 20,6;
г) 0.

9. Вкажіть значення об'єму реагенту, що відповідає точці еквівалентності кривої потенціометричного титрування:



- а) 3,5;
б) 8,7;
в) 9,5;
г) 14,3.

10. Який із наведених графіків не використовується у потенціометричному титруванні?



11. До якого типу електродів відносять хлоридсрібний електрод?

- а) іонних; б) порівняння; в) електроннообмінних; г) іонообмінних.

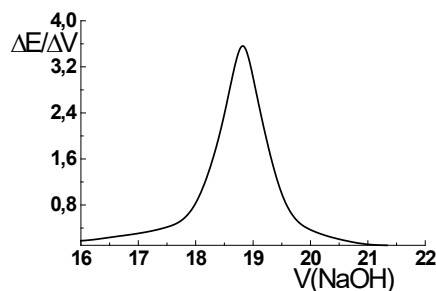
12. Як називається електрод (потенціометричний метод аналізу), потенціал якого залежить від концентрації визначуваної речовини?

- а) індикаторний; в) концентраційний;
б) порівняння; г) потенціальний.

13. Метод потенціометрії, коли до розчину визначуваної речовини поступово додають розчин реагенту і вимірюють потенціал системи, називається:

- а) пряма потенціометрія; в) зворотна потенціометрія;
б) потенціометричне титрування; г) потенціометрична гравіметрія.

14. Вкажіть значення об'єму реагенту, що відповідає точці еквівалентності кривої потенціометричного титрування:



- а) 16;
б) 18;
в) 18,7;
г) 21.

15. До якого типу електродів відносять скляний електрод?

- а) іонних; б) порівняння; в) електроннообмінних; г) іонообмінних.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 18

Кондуктометричне титрування

Мета роботи: освоїти кондуктометричний метод аналізу, зокрема, кондуктометричного титрування; визначити концентрації слабкої та сильної кислоти у сумісній присутності.

Реактиви та обладнання: розчин кислоти для дослідження, 0,1 н розчин NaOH, дистильована вода; скляний стакан 100 мл, бюретка, конічна колба, кондуктометр, піпетка Мора 10 мл, груша гумова.

Кондуктометричний метод ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчину. Цей метод дозволяє проводити титрування забарвлених і каламутних розчинів. За допомогою кондуктометричного титрування можна провести з достатньо високою точністю аналіз суміші речовин (наприклад, кислот). Метод дозволяє з більшою точністю фіксувати точку еквівалентності при визначенні слабких кислот і слабких основ. Кондуктометричний аналіз застосовують при дослідженні матеріалів, барвників, латексів, дубильних речовин, у технологічному контролі харчових виробництв, зокрема у виробництві цукру. Так, наприклад, при випаровуванні цукрового сиропу у вакуумному апараті до 80%-ого вмісту в ньому сухих речовин електропровідність сиропу зменшується в 4 рази, оскільки зростає в'язкість розчину. Це дає можливість застосовувати кондуктометричний метод для автоматичного контролю випаровування цукрових розчинів.

Визначення вологості зерна за допомогою вологомірів ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів, що є основою кондуктометричного методу. Для цього певну кількість зерна поміщають у спеціальну ємність між двома електродами, після чого за допомогою містка Кольрауша вимірюють опір зразка. Чим вища вологість зерна, тим нижчий його електричний опір. Для кожного виду зерна встановлюють залежність між електропровідністю та вмістом вологи, створюючи калібрувальні графіки. Як правило, шкала приладу градуую-

ється у відсотках масової частки вологи для конкретного типу зерна. Цей метод є простим і дозволяє швидко отримати результати.

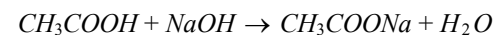
Залежність питомої та еквівалентної електропровідності від концентрації електроліту має досить складний характер, що обмежує використання кондуктометрії як прямого фізико-хімічного методу визначення концентрації речовини лише на основі змін її електропровідності. Втім, цей метод застосовується в автоматизованих системах контролю для аналізу електролітів, концентрація яких змінюється в незначних межах.

Широке використання має кондуктометричне титрування — метод аналізу, в якому точка еквівалентності визначається за зміною електропровідності розчину. При титруванні одного електроліту стандартним розчином іншого відбуваються хімічні реакції між іонами, що можуть призводити до утворення слабоіонізованих або малорозчинних сполук. Ці реакції спричиняють зміну електропровідності розчину, що дозволяє точно встановити точку еквівалентності.

Для кількісного визначення речовин методом кондуктометричного титрування використовують реакції кислотно-основної взаємодії та реакції осадження. Наприклад, при титруванні хлоридної кислоти лугом електропровідність розчину поступово зменшується, що зумовлено зв'язуванням сильно рухливих іонів H^+ у слабоіонізовану сполуку – воду. У точці еквівалентності електропровідність буде найменшою, оскільки електропровідність натрій хлориду значно нижча від електропровідності хлоридної кислоти. Кожна зайва крапля титранту після точки еквівалентності, призводить знову до різкого підвищення електропровідності розчину вже за рахунок надлишку досить рухливих іонів OH^- .

Якщо на вісі ординат відкласти електропровідність розчину (κ), а на вісі абсцис – об'єм доданого розчину лугу, в мл, то одержимо криву кондуктометричного титрування сильної кислоти лугом (рис. 18.1, а). Точка згину кривої є точкою еквівалентності.

У випадку титрування слабкої, наприклад, оцтової кислоти, сильною основою, з додаванням розчину лугу концентрація оцтової кислоти в розчині поступово зменшується. Але, оскільки в результаті протікання реакції:



утворена сіль – натрій ацетат, має вищу електропровідність, ніж оцтова кислота, то при додаванні лугу електропровідність розчину до точки еквівалентності повільно зростає (рис. 18.1, б). Різке зростання величини електропровідності після точки еквівалентності обумовлене надлишком лугу.

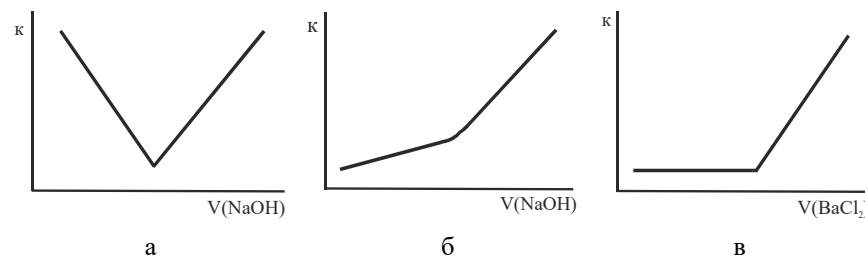
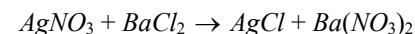


Рисунок 18.1. Вигляд кривих кондуктометричного титрування: а – сильної кислоти сильною основою; б – слабкої кислоти сильною основою; в – титрування методом осадження

Використання реакції осадження розглянемо на прикладі титрування $AgNO_3$ розчином $BaCl_2$ (рис. 18.1, в):



До точки еквівалентності в розчині проходить зміна іону $Ag^+(I = 54)$ на іон $Ba^{2+}(I = 55)$. Оскільки рухливість цих іонів практично однакова, то електропровідність розчину залишається сталою. Після точки еквівалентності додавання надлишку $BaCl_2$ призводить до різкого збільшення електропровідності.

Метод кондуктометричного титрування має обмежене використання через низьку селективність. Оскільки електропровідність розчину залежить від загальної концентрації всіх іонів у системі, точність визначення конкретного іона у присутності інших може бути недостатньою. Крім того, зміна електропровідності внаслідок утворення осаду під час титрування за методом осадження є ще одним недоліком цього підходу. Однак ці обмеження можна значною мірою мінімізувати шляхом застосування методу високочастотного титрування.

Хід роботи

Робота з кондуктометром. Конструкція приладу. Кондуктометр ОК-104 - комбінований прилад для вимірювання *pH* та електропровідності розчинів.

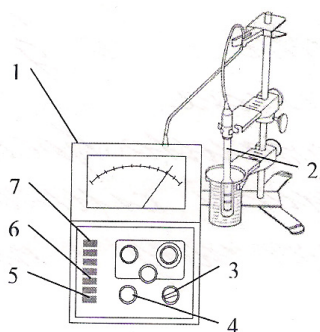


Рисунок 18.2. Кондуктометр

Прилад у комплекті для вимірювання електропровідності зображено на рис. 18.2. Прилад складається з вимірювального блоку (1) та з'єднаного з ним кондуктометричного датчика (2). У нижній розширеній частині кондуктометричного датчика видно три кільцевих електроди чорного кольору. **В процесі вимірювання усі три електроди повинні бути занурені у розчин.** У неробочому стані датчик зберігається чисто вимитим і висušеним.

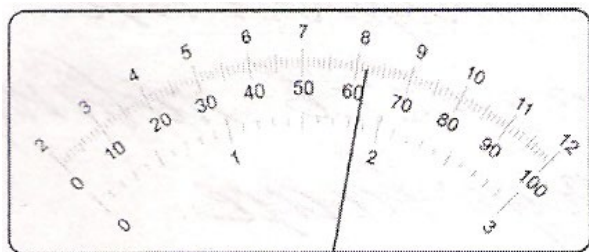


Рисунок 18.3. Шкала кондуктометра

Спеціальної підготовки до роботи датчик не потребує. Шкали приладу (рис. 18.3) проградуйовані у $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ($\text{См}/\text{см}$). Так як електропровідність розчинів змінюється в широких межах, підбір чутливості проводиться ручкою перемикача діапазонів виміру (3). Позначка μ на шкалі перемикача діапазонів означає префікс мікро- (10^{-6}), а позначка m – префікс мілі- (10^{-3}). Цифра, на яку вказує ручка перемикача діапазонів відповідає максимальному відхиленню стрілки приладу. Якщо перемикач встановлено на цифру, кратну трьом, то відлік роблять за нижньою шкалою приладу (від 0 до 3), в інших випадках – за верхньою шкалою (від 0 до 100).

Запис результатів вимірювання

Приклад для зчитування результату зі шкали кондуктометра показано на рис. 18.3. Якщо перемикач діапазонів стоїть у позиції 10μ , то прилад показує питому електропровідність рівну $6,2\cdot 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Якщо при тому ж положенні стрілки перемикач діапазонів стоїть у положенні 30m , то електропровідність дорівнює $18,5\cdot 10^{-3}$ або ж $1,85\cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$.

Вимірювання електропровідності

1. Встановити ручку перемикача діапазонів виміру (3) в крайню за годинниковою стрілкою позицію (100m), яка відповідає найменшій чутливості приладу.
2. Натиснути кнопку (7) – χ .
3. Відпустити кнопку (6) Cal, якщо вона натиснута.
4. Ополоснути датчик приладу (2) спочатку дистильованою водою, потім розчином, електропровідність якого буде вимірюватись.
5. Опустити датчик у посудину з розчином як показано на рис. 18.2, прослідкувати, щоб усі три електрода датчика були занурені у розчин.
6. Увімкнути кондуктометр кнопкою (5) ON.
7. Повертаючи перемикач діапазонів (3) проти годинникової стрілки вибрати оптимальну чутливість (діапазон виміру), так, щоб стрілка приладу не зашкалювала, але знаходилась правіше поділки 30 при відліку по верхній шкалі (діапазони, не кратні трьом) або правіше поділки 1 при відліку по нижній шкалі.
8. Натиснути кнопку (6) Cal і повертаючи ручку калібрування (4) виставити стрілку приладу на крайню праву точку шкали.
9. Відпустити кнопку (6) Cal і через 30 секунд записати значення електропровідності.
10. Вийняти датчик приладу з розчину, промити його дистильованою водою.

Кондуктометричне титрування

Для досліду береться кислота за вказівкою викладача (або суміш кислот). Аліквоту підготовленого на попередньому етапі розчину кислоти об'ємом 10 *мл* помістити у стакан об'ємом 150-200 *мл* і розбавити дистильованою водою приблизно

но до половини об'єму. До одержаного розчину додати з бюретки 1 мл 0,1 н розчину NaOH , опустити у нього магніт, помістити стакан на магнітну мішалку і перемішувати протягом 5 секунд. Користуючись інструкцією до кондуктометра, виміряти питому електропровідність отриманого розчину, результати занести в таблицю. Далі додавати в стакан з бюретки по 1 мл 0,1 н розчину NaOH і кожного разу вимірювати електропровідність розчину в тому ж порядку. Так провести 15 вимірів.

V	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
χ															

Обробка результатів

За одержаними даними будують графік у координатах електропровідність – об'єм титранту. Точку еквівалентності визначають за різким перегином кривої кондуктометричного титрування. Для точного визначення бажано обчислити параметри прямих до і після точки еквівалентності за методом найменших квадратів (використати 5 точок для кожної прямої), а точку еквівалентності знайти за системою рівнянь, наприклад:

$$\begin{cases} y = -0,2087x + 2,534 \\ y = 0,1899x - 1,4702 \end{cases}$$

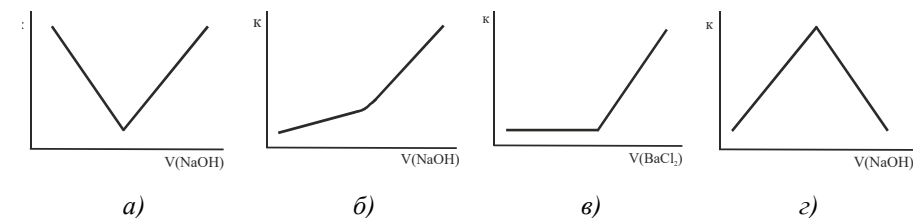
Розв'язуючи систему одержуємо $x = 10,05$.

За об'ємом титранту та його концентрацією визначають нормальність розчину оцтової кислоти.

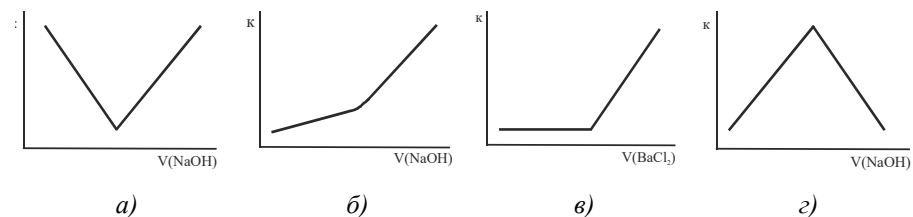
Контрольні запитання

- Від яких факторів залежить електропровідність розчину?
- Який вигляд має кондуктометрична крива при титруванні сильної кислоти, слабкої кислоти, методом осаджувального титрування? Поясніть відмінність.
- Чому пряма кондуктометрія має відносно низьку селективність?
- Де застосовують кондуктометричний метод аналізу?
- Як визначити вологість зерна за допомогою кондуктометричного методу?

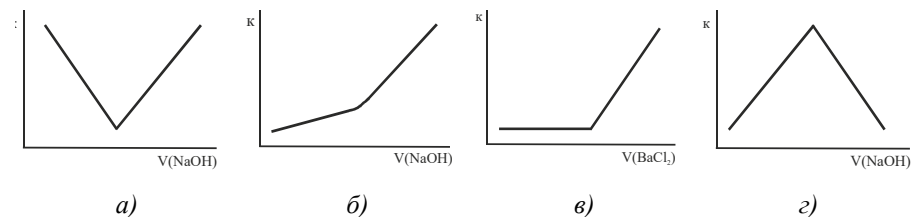
6. Який із наведених графіків є кривою кондуктометричного титрування слабкої кислоти сильною основою?



7. Який із наведених графіків є кривою кондуктометричного титрування сильної кислоти сильною основою?



8. Який із наведених графіків є кривою кондуктометричного титрування з використанням реакції осадження?



9. Як визначають точку еквівалентності у методі кондуктометричного титрування?

- | | |
|-----------------------------|--------------------------------|
| а) зовнішній вигляд кривої; | в) точка перетину двох прямих; |
| б) кут нахилу прямої; | г) половина хвилі кривої. |

10. Який метод використовується для вимірювання вологості зерна?

- | | |
|--------------------|--------------------|
| а) рефрактометрія; | в) кондуктометрія; |
| б) амперометрія; | г) колориметрія. |

a) потенціометрія; *в)* кондуктометрія;
б) поляриметрия; *г)* кулонометрія.

a) зростати; *в)* перпендикулярною вісі ординат;
б) зменшуватись; *г)* перпендикулярною вісі абсцис.

a) зростати; *в)* перпендикулярною вісі ординат;
б) зменшуватись; *г)* перпендикулярною вісі абсцис.

a) зростати; *в)* перпендикулярною вісі ординат;
б) зменшуватись; *г)* перпендикулярною вісі абсцис.

a) зростати; *в)* перпендикулярною вісі ординат;
б) зменшуватись; *г)* перпендикулярною вісі абсцис.

Одержанню високодисперсних систем може перешкоджати злипання частинок дисперсної фази. Швидкість злипання зазвичай збільшується зі зменшенням розмірів частинок. Відомі речовини, які при введенні в дисперсне середовище можуть розташовуватись на твердій поверхні та знижувати поверхневу енергію на

межі твердого тіла з рідиною. Чим нижча поверхнева енергія, тим легше утворюється нова поверхня внаслідок дроблення частинок.

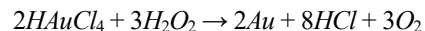
Дисперсні системи утворюються не тільки при дробленні окремих кристалів, але і при руйнуванні агрегатів, що складаються з декількох кристалів, що злиплися. Якщо не відбулося зрощування кристалів, то добавка певних речовин може настільки послабити зв'язок між ними, що агрегати руйнуються при слабкому механічному впливі.

Конденсаційні методи дозволяють отримувати дисперсні системи з гомогенних середовищ. Поява нової фази відбувається за пересичення середовища. Пересичення, тобто створення концентрацій, що перевищують рівноважні, можна викликати проведенням хімічної реакції чи фізичного процесу. Залежно від цього розрізняють фізичні та хімічні конденсаційні методи.

Фізичні методи ґрунтуються на конденсації пари. У газовому середовищі конденсацією пар різних речовин отримують аерозолі. Спільною конденсацією речовин, нерозчинних одна в одній, можна отримувати золі. Зокрема, так одержують золі деяких металів в органічних розчинниках.

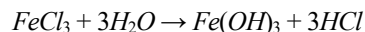
Як приклади наведемо такі *хімічні способи*.

1. *Відновлення*. Класичний приклад цього методу – отримання золю золота відновленням золотохлористоводневої кислоти. Як відновник можна застосовувати пероксид водню (метод Зігмонді):



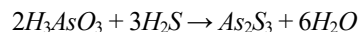
Золі заліза, нікелю, вольфраму, свинцю та інших металів можна отримувати електрохімічним відновленням їх солей.

2. *Гідроліз*. Широко застосовується для одержання золів гідроксидів металів. Наприклад, золь гідроксиду феруму отримують за реакцією

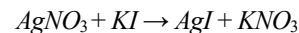


Для очищення води від механічних домішок використовують гідроксид алюмінію, що отримується гідролізом сульфату алюмінію.

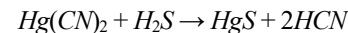
3. *Реакція обміну*. Цей метод найчастіше зустрічається практично. Наприклад, одержання золю сульфідів



одержання золю йодиду аргентуму



Цікаво, що реакції обміну дають можливість одержувати золі в органічних розчинниках. Зокрема, добре вивчено реакцію



Її проводять, розчиняючи $\text{Hg}(\text{CN})_2$ у метиловому, етиловому або пропіловому спирті і пропускаючи через розчин сірководень.

Усі наведені вище реакції застосовні не лише для отримання високодисперсних систем, а й макрокристалічних осадів. Будь-яка з цих двох систем може бути одержана в залежності від умов проведення реакції.

Вкажемо основні правила, виконання яких забезпечує утворення золів.

1. Золі одержують, змішуючи дуже розбавлені розчини реагуючих речовин. Наприклад, змішання 0,1 М розчинів AgNO_3 та KI супроводжується випадінням осаду AgI . Якщо ж створити концентрацію в сотні та тисячі разів менше 0,1 М, то це сприяє утворенню золю йодиду срібла.

2. Золі утворюються легше, якщо в процесі їх отримання у розчини вводять спеціальні сполуки, звані захисними речовинами, або стабілізаторами (захисні колоїди). Як захисні речовини при отриманні гідрозолів застосовують мила, білки та продукти їх часткової переробки, а також інші сполуки. Найбільш вивчений желатин. Стабілізатори використовують не тільки у водних середовищах, а й при отриманні золів в органічних розчинниках.

Зупинимося на умовах утворення нової фази. Як зазначалося, нова фаза утворюється в пересичених системах. Обережно приводячи систему до пересичення, можна досягти того, що з певної міри пересичення нова фаза не виникає. Про такі системи говорять, що вони перебувають у метастабільному стані, тобто стійкі до дуже малих впливів і зазнають незворотних змін за більш значних змін параметрів.

Перший етап утворення нової фази – поява зародків, які є мінімальним скупченням нової фази і перебувають у рівновазі з середовищем. Відомі два механізми утворення зародків: а) гомогенний, при якому нова фаза зароджується в однорідній старій фазі; б) гетерогенний, у якому зародження відбувається у місцях неоднорідностей фази. Домішками, що є центрами конденсації за гетерогенним механізмом, можуть бути окремі порошокинки або заряджені частинки. Утворення зародків за го-

могеним механізмом пояснюється місцевим підвищенням концентрацій внаслідок теплового руху молекул (флуктуації концентрацій).

Термодинамічні розрахунки, проведені Дж. У. Гіббсом та М. Фольмером, показують, що робота, витрачена на утворення рівноважного зародка за гетерогеним механізмом, менша, ніж за гомогеним. Цей висновок підтверджується експериментально: у системі, що містить гетерогенні домішки, конденсація протікає значно легше.

Другий етап конденсаційного утворення нової фази – зростання кристалів. Швидкість росту кристалів визначається різницею діючої концентрації речовини в розчині та рівноважної концентрації цієї речовини за тієї ж температури. Чим більша різниця, тим швидше ростуть кристали.

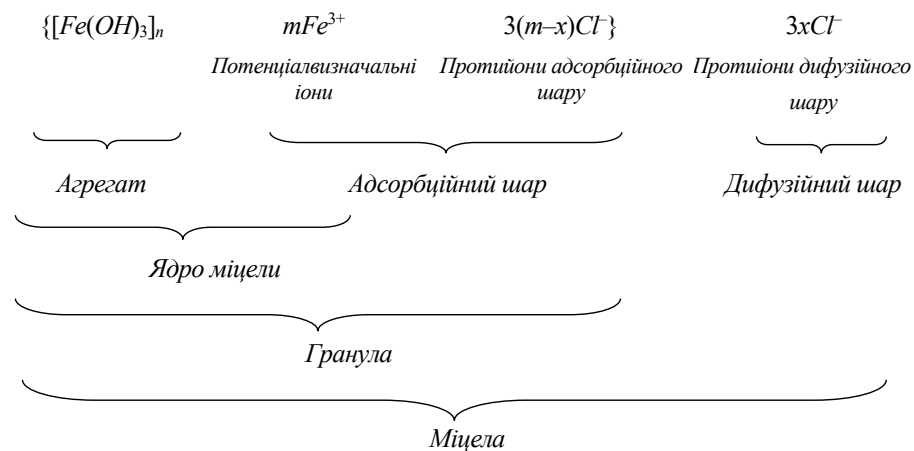
Швидкість росту кристалів може значно уповільнюватися домішками, які є у системі. Уповільнююча дія домішок пов'язана з їх здатністю захоплюватися поверхнею кристала, що росте. Розташовуючись на поверхні, вони ускладнюють доступ молекул або іонів кристалізуючої сполуки.

У даній роботі розглядається отримання золю ферум(III) гідроксиду конденсаційним методом через гідроліз $FeCl_3$ при температурі $100^\circ C$. Стійкість золю $Fe(OH)_3$ забезпечується подвійним електричним шаром на поверхні частинок дисперсної фази. Елементарною частинкою цього золю є міцела. В її основі лежить нерозчинний у даному середовищі агрегат складу $[Fe(OH)_3]_n$. Поверхня агрегату набуває заряду завдяки вибірковій адсорбції іонів або дисоціації молекул у поверхневому шарі. За правилом Панета–Фаянса переважно на агрегаті адсорбуються іони, що входять до його складу або специфічно з ним реагують. Іони, що визначають заряд агрегату, називають потенціалвизначальними.

Товщина адсорбційного шару δ менше 1 нм і залишається сталою, тоді як товщина дифузійного шару λ може перевищувати 10 нм і змінюється залежно від концентрації електролітів. При високій концентрації електролітів $\lambda \rightarrow 0$, частинка втрачає заряд, і досягається ізоелектричний стан, що часто призводить до зменшення агрегативної стійкості дисперсного середовища. Ядро міцели $[Fe(OH)_3]_n \cdot mFe^{3+}$, утворене агрегатом, має позитивний заряд через адсорбцію Fe^{3+} з розчину (m – кількість адсорбованих іонів). Цей заряд компенсується рівною кількістю протилежно заряджених іонів (протиіонів), які розташовані у дисперсійному середовищі.

Протиіони, що безпосередньо прилягають до ядра, формують адсорбційний шар (їх число $m-x$), а решта – дифузійний шар (їх число x).

У гідрофобного золю міцела не має заряду. Золь ферум(III) гідроксиду має наступну формулу:



Іони з великим значенням заряду можуть не тільки знижувати електрокінетичний потенціал, а й змінювати його знак (перезарядка шару Штерна). Це відбувається через їхню високу специфічну адсорбційну здатність, що спричиняє надеквівалентну адсорбцію. Унаслідок цього формується новий подвійний електричний шар: поверхневий потенціал зберігається, тоді як електрокінетичний та адсорбційний потенціали змінюють знак на протилежний.

Хід роботи

Дослід 1. Визначення порогу коагуляції візуальним методом і визначення знаку заряду частинок золю

Для синтезу золь ферум(III) гідроксиду у колбу з 250 мл киплячої дистильованої води додають 10 мл 2%-го розчину $FeCl_3$. Охолоджують золь до кімнатної температури.

У штативі розмішують шість однакових пробірок та наливають в них по 5 мл отриманого золю.

Для визначення порогу коагуляції додають електроліт з однозарядним іоном-коагулятором: в одну пробірку краплями вводять електроліт, а в іншу (контрольну) – воду. Після кожного додавання пробірки струшують і візуально порівнюють змі-

ни в розчинах (коагуляція спостерігається як помутніння або утворення пластівців). Записують у лабораторний журнал об'єм доданого електроліту.

Аналогічно виконують дослідження з електролітами, що містять дво- та тризарядні іони-коагулятори. Використовують розчини таких речовин як KNO_3 , $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, K_2SO_4 (0,1 М), $K_3[Fe(CN)_6]$, калій цитрат $K_3(COO)_3C_3H_4OH$ тощо. Результати досліджень заносять у таблицю.

Електроліт	С _{ел} , ммоль/л	Об'єм електроліту V _к , мл				С _к , ммоль/л
		1	2	3	Середнє	

Для кожного електроліту знаходять С_к, визначають заряд золю. Чи виконується правило Шульце–Гарді? Порівнюють одержані результати з розрахованими теоретично за Дерягіним: С_к (I):С_к (II):С_к (III) = 729:11:1.

Контрольні запитання

1. Що таке колоїдні системи? Як їх одержують?
2. Як реалізуються конденсаційні методи одержання колоїдних систем?
3. Які типи реакцій використовують в конденсаційних методах отримання колоїдних систем?
4. Поясніть механізм диспергаційних методів одержання колоїдних систем.
5. Як відбувається коагуляція дисперсних систем? Пептизація.
6. Методи отримання дисперсних систем подрібненням більших частинок називають:
а) диспергаційними; в) фізичними; б) конденсаційними; г) хімічними.

10. Мінімальні скупчення нової фази, що перебувають у рівновазі з середовищем, мають назву:

- а) зародки; б) агрегати; в) золі; г) гранули.

8. Методи, що ґрунтуються на утворенні частинок в результаті кристалізації або конденсації, називають:

- а) диспергаційними; в) колоїдними;
б) конденсаційними; г) сольватаційними.

9. Які методи широко використовують для отримання суспензій, емульсій, порошків?

- а) диспергаційні; в) колоїдні;
б) конденсаційні; г) гетерогенні.

10. Як називаються сполуки, які полегшують утворення золів?

- а) стабілізатори; в) інгібітори; б) диспергатори; г) каталізатори.

11. Агрегат золю ферум гідроксиду має формулу:

- а) $\{[Fe(OH)_3]_n\}$;
б) $\{[Fe(OH)_3]_n mFe^{3+}\}$;
в) $\{[Fe(OH)_3]_n mFe^{3+} 3(m-x)Cl^-\}$;
г) $\{[Fe(OH)_3]_n mFe^{3+} 3(m-x)Cl^-\} 3xCl^-$.

12. Оберіть формулу потенціалвизначальних іонів золю ферум гідроксиду:

- а) mFe^{3+} ; б) $3xCl^-$; в) $3(m-x)Cl^-$; г) $Fe(OH)_3$.

13. Оберіть формулу протиіонів дифузійного шару агрегату золю ферум гідроксиду:

- а) mFe^{3+} ; б) $3xCl^-$; в) $3(m-x)Cl^-$; г) $Fe(OH)_3$.

14. Гранула золю ферум гідроксиду має формулу:

- а) $\{[Fe(OH)_3]_n\}$;
б) $\{[Fe(OH)_3]_n mFe^{3+}\}$;
в) $\{[Fe(OH)_3]_n mFe^{3+} 3(m-x)Cl^-\}$;
г) $\{[Fe(OH)_3]_n mFe^{3+} 3(m-x)Cl^-\} 3xCl^-$.

15. Ядро міцели золю ферум гідроксиду має формулу:

- а) $\{[Fe(OH)_3]_n\}$;
б) $\{[Fe(OH)_3]_n mFe^{3+}\}$;
в) $\{[Fe(OH)_3]_n mFe^{3+} 3(m-x)Cl^-\}$;
г) $\{[Fe(OH)_3]_n mFe^{3+} 3(m-x)Cl^-\} 3xCl^-$.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 20

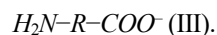
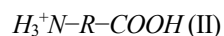
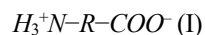
Визначення ізоелектричної точки білка

Мета роботи: дослідити методи визначення ізоелектричної точки білка, зокрема непрямий метод за величиною каламутності розчинів.

Реактиви та обладнання: 0,1 н розчини HCl та $NaOH$, гаряча дистильована вода (297 г) у стакані на 500 мл, желатин харчовий (3 г), вісім пронумерованих колб ємкістю 50 мл, піпетки на 25, 2 та 1 мл, фотоелектроколориметр, 2 кювети на 5 см.

Ізоелектрична точка – це значення pH , характерне для певної речовини, за якого максимальна частка її іонів у розчині стає електронейтральною. У цьому стані речовина має найменшу рухливість в електричному полі, що дає змогу застосовувати цей параметр для очищення та розділення розчинних сполук методом електрофорезу. Наприклад, заряд молекули білка залежить від реакції середовища і змінюється із зміною цієї реакції. Якщо збільшити або зменшити pH в розчинах, то можна зрівняти кислотні властивості білків з основними або навпаки – основні з кислотними. Наступає ізоелектричний стан (ІЕС), при якому від молекули білка відщеплюється стільки іонів H^+ , скільки приєднується. Кількість позитивних зарядів в молекулі білка буде рівна кількості негативних. Водневий показник, при якому наступило ІЕС білка, і є ізоелектричною точкою (ІЕТ).

Різні білки мають різну ізоелектричну точку (ІЕТ). У середовищах, де концентрація іонів H^+ дорівнює ІЕТ, молекула білка містить однакову кількість позитивних і негативних зарядів (І). Якщо pH середовища нижче ІЕТ, іони H^+ приєднуються до карбоксильних груп, що надає білку позитивний заряд (ІІ). При pH вище ІЕТ білкова молекула набуває негативного заряду (ІІІ) через відщеплення протона:



При ІЕТ білки змінюють свої фізико-хімічні властивості. Вони втрачають електрофоретичну рухливість, стають мінімально стабільними, мають найменшу розчинність, гідратацію, в'язкість, осмотичний тиск, електропровідність, ступінь набухання, питоме оптичне обертання і мембранний потенціал. У цих умовах біл-

кові розчини максимально коагулюють, а процес желатинування проходить найшвидше.

Попри часткову дисоціацію білкових молекул при ІЕТ, вони залишаються електронейтральними, оскільки одночасно віддають і приймають однакову кількість іонів H^+ та OH^- . Такий принцип широко використовується при розділенні органічних сполук, зокрема амінокислот, білків і порфіринів.

ІЕТ знаходять прямими і непрямими методами. Прямі методи ґрунтуються на вимірюванні pH білкового розчину, при якому частинки в електричному полі стають нерухомими (електрофоретичні методи). Непрямі методи полягають у знаходженні pH , при якому спостерігається мінімальна в'язкість і набухання або максимальне помутніння й осадження білка.

Для амінокислот, у яких іонізуються лише карбоксильна та аміногрупа, ізоелектричну точку можна обчислити за такою формулою:

$$pI = \frac{pK_{COOH} + pK_{NH_3}}{2}$$

Для речовин, які в розчині мають три і більше заряджених групи, при обчисленні значення ізоелектричної точки використовують узагальнене рівняння:

$$pI = \frac{\sum pK_a}{2},$$

де pK_a – значення константи кислотної іонізації.

Хід роботи

Готують 1 %-вий розчин желатину в кількості 300 мл і гарячим фільтрують його через складчастий фільтр. Після охолодження до кімнатної температури у вісім пронумерованих колб ємкістю 50 мл відбирають піпеткою по 25 мл відфільтрованого розчину желатину. Потім додаванням піпетками розчину кислоти чи лугу доводять розчини в колбах до потрібних значень pH , використовуючи при цьому дані таблиці:

№ колби	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>pH</i>	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	7,0	9,0
0,1 н. <i>HCl</i> (мл)	2,0	1,3	0,9	0,65	0,25	-	-	-
0,1 н. <i>NaOH</i> (мл)	-	-	-	-	-	-	0,24	0,38
Світлопропускання, %								

У шосту колбу не додається ані кислота, ані луг. Після обережного перемішування розчинів колби встановлюють у гнізда металевої ванни і всі одночасно охолоджують проточною водою або кригою протягом 10-15 хв, після чого проводять вимірювання світлопропускання розчинів із зеленим світлофільтром у кюветах товщиною 5 см. Дані заносять у таблицю. Результати наводять у вигляді графіка, відкладаючи по осі абсцис *pH*, а по осі ординат – світлопропускання, в досить великому масштабі, у відсотках. Роблять висновок.

Контрольні запитання

1. Укажіть оптичні властивості колоїдних систем.
2. Поясніть ефект Тіндала.
3. Закон Релея.
4. Перелічіть оптичні методи дослідження дисперсних систем.
5. Молекулярно – кінетичні властивості колоїдних систем.
6. Значення *pH*, за якого максимальна частка іонів у розчині стає електроней-

тральною, це точка...

- а) ізоелектрична;
- б) електронейтральна;
- в) іонна;
- г) кінетична.

7. В ізоелектричній точці речовина в електричному полі має:

- а) найменшу рухливість;
- б) найбільшу рухливість;
- в) найменший розмір;
- г) найбільший розмір.

8. В ізоелектричному стані від молекули білка:

- а) відщеплюються всі іони H^+ ;
- б) приєднуються всі іони H^+ ;
- в) відщеплюється стільки іонів OH^- , скільки приєднується
- г) відщеплюється стільки іонів H^+ , скільки приєднується.

9. В ізоелектричному стані у молекулі білка:

- а) кількість позитивних зарядів рівна кількості негативних;
- б) кількість позитивних зарядів більше кількості негативних;
- в) кількість позитивних зарядів менше кількості негативних;
- г) є лише позитивні заряди.

10. За формулою $\frac{\sum pK_a}{2}$ розраховують:

- а) осмотичний тиск;
- б) ізоелектричну точку;
- в) константу гідролізу;
- г) ступінь дисоціації.

11. Білкові розчини в ізоелектричному стані:

- а) коагулюють безповоротно;
- б) мінімально коагулюють;
- в) максимально коагулюють;
- г) ніколи не коагулюють.

12. При ІЕТ білки:

- а) розкладаються на пептиди;
- б) мають найбільшу розчинність;
- в) не змінюють свої властивості;
- г) змінюють свої фізико-хімічні властивості.

13. Білки в ізоелектричній точці:

- а) стають максимально стабільними;
- б) мають найменшу гідратацію;
- в) мають найбільшу в'язкість;
- г) мають найбільший осмотичний тиск.

14. В ізоелектричній точці білки мають:

- а) найбільшу електропровідність,
- б) найменший ступінь набухання;
- в) найбільше питоме оптичне обертання;
- г) найбільший мембранний потенціал.

15. Якщо рН середовища нижче ізоелектричної точки:

- а) іони H^+ приєднуються до карбоксильних груп;
- б) іони H^+ відщеплюються від карбоксильних груп;
- в) іони OH^- приєднуються до карбоксильних груп;
- г) іони OH^- відщеплюються від карбоксильних груп.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 21

Фотометричне визначення феруму у водах

Мета роботи: освоїти атомно-абсорбційний метод аналізу, визначити концентрацію іонів феруму у воді фотометричним методом.

Реактиви та обладнання: залізоамонійний галун кристалічний, висушений в ексикаторі; розчин аміаку (2:3), розчин аміаку (1:1), 20 % розчин сульфосаліцилової кислоти (20 г речовини розчиняють у 80 мл дистильованої води), розчин амоній хлориду 2 моль/л (10,7 г на 100 мл), розчин хлоридної кислоти (1:1), розчин хлоридної кислоти (2:3), дистильована вода, терези технічні, аналітичні, гирі, фотоелектроколориметр, набір кювет, колби мірні з пробками на 1 л, 100 мл (15 шт), піпетки мірні та Мора.

Велика група фізико-хімічних методів аналізу базується на взаємодії електромагнітного випромінювання з речовинами в атомному або молекулярному стані. Такі методи називають спектроскопічними або оптичними. Одним із них є спектрофотометрія — метод молекулярної абсорбції у видимому та ультрафіолетовому діапазонах електромагнітного спектра (200–780 нм). Поглинання світла певної довжини хвилі речовиною залежить від її кількості, що дозволяє використовувати це явище як для якісного, так і для кількісного аналізу.

У фотометрії у видимому спектрі світла застосовуються хімічні реакції, що викликають появу або зміну світлопоглинання розчину. Аналітична форма речовини повинна мати стабільне забарвлення, яке відтворюється та зберігається з часом. Основою оптичних методів аналізу є закон Бугера-Ламберта-Бера, що математично виражається формулами:

$$I = I_0 \cdot 10^{C \cdot l}; \quad \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C; \quad A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

де: $A = \lg(I_0/I)$ – оптична густина розчину, ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання, який обумовлений природою речовини, C – молярна концентрація розчиненої речовини, моль/л, l – товщина розчину, крізь який проходить світло (см), I_0 та I – інтенсивності потоку світла, який попадає на розчин та проходить

через нього відповідно.

З цього закону випливає, що оптична густина розчину прямо пропорційна концентрації речовини та товщині шару, через який проходить світло.

Фотометричний аналіз включає такі основні етапи:

- підготовка проби та переведення досліджуваної речовини у розчин;
- отримання забарвленої аналітичної форми шляхом хімічної реакції з фотореагентом за певних умов;
- вимірювання оптичної густини розчину (реєстрація аналітичного сигналу);
- обробка отриманих даних, розрахунок концентрації речовини та метрологічна оцінка результатів.

Для визначення концентрації застосовують декілька методів. Одним із них є метод *градувального графіка*.

Будують графік залежності оптичної густини (A) від концентрації (C). Для цього вимірюють оптичну густина серії еталонних розчинів, які готують із стандартного розчину. Графік повинен бути лінійним та по можливості проходити через початок координат. Цей метод є точним та дозволяє врахувати світлопоглинання всіх реактивів, взятих для аналізу.

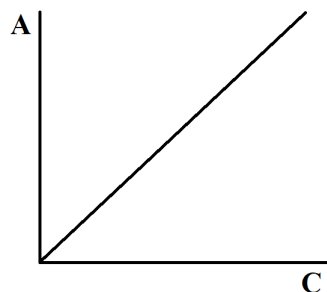


Рисунок 21.1. Градувальний графік

Другий метод – *метод молярного коефіцієнта поглинання*, який передбачає вимірювання оптичної густини кількох стандартних розчинів з подальшим розрахунком молярного коефіцієнта поглинання за формулою:

$$\varepsilon = \frac{A_e}{C_e \cdot l}.$$

Отримані значення усереднюють, а знайдений середній молярний коефіцієнт використовують для визначення концентрації досліджуваного розчину за формулою:

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l}.$$

Метод молярного коефіцієнта можна використовувати, якщо виконується закон Бугера-Ламберта-Бера.

Третій метод – *метод добавок*, який доречно використовувати для аналізу складних систем, у яких можлива взаємодія і інших компонентів з електромагнітним випромінюванням даної довжини хвилі. Спершу вимірюють оптичну густина A_x розчину, який аналізують, потім додають відомий об'єм стандартного розчину та повторюють вимірювання з отриманням A_{x+cm} . Концентрацію досліджуваної речовини розраховують за формулою:

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot A_x}{(A_{x+cm} - A_x)}.$$

де C_x та C_{cm} – концентрації розчинів визначуваної та стандартної речовин відповідно.

Четвертий метод – *метод диференційної фотометрії*, що використовується для підвищення точності вимірювань, усунення впливу домішок та підбору оптимальних умов аналізу. Також даний метод використовують для аналізу більш концентрованих розчинів без їх розведення. Для реалізації цього методу як розчин порівняння при вимірюванні оптичної густини A_x використовують не розчинник, а розчин визначуваної речовини відомої концентрації C_0 та інші речовини, що додаються до визначуваного розчину. При цьому необхідно, щоб концентрація визначуваного розчину C_x не перевищувала C_0 . Розрахунки проводять згідно формули:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x - C_0).$$

де ε – молярний коефіцієнт поглинання аналізованого розчину.

П'ятий метод – *метод порівняння* є простим та експресним. За однакових умов для вимірювання оптичної густини готують розчини визначуваної речовини та стандартний. Оскільки

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x, A_{cm} = \varepsilon \cdot l \cdot C_{cm},$$

то

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot A_x}{A_{cm}}.$$

C_x та C_{cm} – концентрації досліджуваного та стандартного розчинів відповідно, A_x та A_{cm} – оптичні густини цих розчинів. Бажано, щоб значення концентрацій визначуваного та стандартного розчинів були близькими, тоді не обов'язковим є дотримання закону Бугера-Ламберта-Бера.

Шостий метод – *метод обмежуючих розчинів* є точним та швидким якщо значення концентрацій визначуваного та стандартних розчинів є близькими. Для виконання цього методу використовують два стандартні розчини таких концентрацій C_1 і C_2 , щоб були $A_1 < A_x < A_2$.

Розрахунок концентрації досліджуваного розчину проводять за формулою:

$$C_x = \frac{C_1 + (C_2 - C_1) \cdot (A_x - A_1)}{(A_2 - A_1)}.$$

Метод фотометричного визначення іонів феруму у водах ґрунтується на властивості сульфосаліцилової кислоти або її натрієвої солі утворювати з солями заліза забарвлені комплекси. При цьому у слабкокислому середовищі реакція іде тільки з солями феруму(III) (червоне забарвлення), а у слабколужному – з солями заліза(III) і (II) (жовте забарвлення). Мінімальна виявлювана концентрація 0,1 мг/л. Оптичну густину забарвленого комплексу вимірюють при 425 нм для феруму загального та при 500 нм для феруму(III). Визначенню перешкоджає присутність забарвлених домішок, високий вміст органічних речовин, сполук Алюмінію або Купруму у кількостях, що перевищують 0,2 мг/л. Для усунення власного інтенсивного забарвлення води (у випадку стічних вод) проводять холостий дослід: повторюють всі операції, крім додавання розчину сульфосаліцилової кислоти. Оптичну густину цього розчину віднімають від оптичної густини розчину досліджуваного. Якщо вода містить великий вміст органічних речовин, їх вплив усувають наступним чином. Відібрану пробу упарюють з додаванням 1 мл концентрованої сульфатної кислоти і 1 мл концентрованої нітратної кислоти до поя-

ви густої пари. Залишок розчиняють у чашці у 5 мл теплої розведеної (1:9) нітратної кислоти і фільтрують. При відборі проби для визначення загального феруму пробу не консервують. При визначенні феруму(III) проба має заповнювати всю посудину так, щоб під кришкою не було повітря, інакше ферум(II) буде окиснений до феруму(III) киснем. Пробу консервують ацетатним буферним розчином (68 г ацетату натрію тригідрату та 166,7 мл льодяної оцтової кислоти довести дистильованою водою до 1 л): 50 мл на 1 л проби. Пробу для визначення розчиненого загального феруму фільтрують на місці відбору проб через мембранний фільтр або паперовий фільтр «синя стрічка» і відразу консервують фільтрат 2 мл нітратної кислоти на 100 мл проби.

Хід роботи

Дослід 1. Приготування стандартного розчину феруму

Основний розчин феруму: 0,8634 г залізоамонійного галуна ($FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), висушеного в ексікаторі при нормальній температурі, розчиняють у дистильованій воді, додають 2 мл концентрованої хлоридної кислоти і розводять дистильованою водою до 1 л. 1 мл цього розчину містить 1 мг феруму(III). Робочий розчин феруму готують у день проведення аналізу, розбавляючи основний розчин у 10 разів. Вміст феруму у ньому 0,01 мг/л.

Дослід 2. Побудова градувального графіка

У термостійкі стакани місткістю 250 мл наливають певний об'єм робочого стандартного розчину (V_{cm}) і доводять дистильованою водою до 100 мл.

Для визначення *загального феруму*: додають 0,5 мл концентрованої нітратної кислоти та упарюють до 1/3 об'єму. До отриманого розчину додають 2 мл хлориду амонію 2 моль/л, 2 мл сульфосаліцилової кислоти 20 % та доливають розчин аміаку до pH 7–9 (забарвлення зміниться з рожевого на жовте). Доводять дистильованою водою до позначки, перемішують і залишають на 5 хв. Вимірюють оптичну густину при 425 нм у порівнянні з дистильованою водою.

№ п/п	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$V_{см}, мл$	0	2	4	6	8	10	20	30	50	60	80	90
$C_{см}, мг/л$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0	3,0	5,0	6,0	8,0	9,0
$l, см$	5	5	5	5	5	5	1	1	1	1	1	1
A												
A'	—											
A''	—											

A' – оптична густина за однієї товщини поглинаючого шару (1 або 5 см),

$$A'' = A' - A_0$$

Для **визначення феруму(III)**: доливають розчин хлоридної кислоти або аміаку до pH 3–5 (забарвлення рожеве), додають 2 мл сульфосаліцилової кислоти 20 % та доводять дистильованою водою до позначки, перемішують і залишають на 5 хв. Вимірюють оптичну густина при 500 нм у порівнянні з дистильованою водою.

Будують градувальний графік залежності A'' від $C_{см}$.

Дослід 3. Визначення загального феруму

Пробу води, об'ємом 25–100 мл, при необхідності фільтрують у мірну колбу на 100 мл, фільтр промивають дистильованою водою, фільтрат додають до проби і доводять дистильованою водою до 80 мл. Якщо не усували вміст органічних сполук, то додають до проби 0,5 мл концентрованої нітратної кислоти та упарюють до 1/3 об'єму. До отриманого розчину додають 2 мл хлориду амонію 2 моль/л, 2 мл сульфосаліцилової кислоти 20 % та доливають розчин аміаку до pH 7–9 (забарвлення зміниться з рожевого на жовте). Доводять дистильованою водою до позначки, перемішують і залишають на 5 хв. Вимірюють оптичну густина при 425 нм у порівнянні з дистильованою водою.

Від отриманого значення оптичної густини віднімають оптичну густина холостого дослід. Знаходять концентрацію розчину за градувальним графіком.

Дослід 4. Визначення феруму(III)

Пробу об'ємом 10–80 мл вносять у 100 мл мірну колбу, доливають розчин хлоридної кислоти або аміаку до pH 3–5 (забарвлення рожеве), додають 2 мл сульфосаліцилової кислоти 20 % та доводять дистильованою водою до позначки, перемішують і залишають на 5 хв. Вимірюють оптичну густина при 500 нм у порівнянні з дистильованою водою.

Від отриманого значення оптичної густини віднімають оптичну густина холостого дослід. Знаходять концентрацію розчину за градувальним графіком.

Дослід 5. Обчислення результатів аналізу

Концентрацію феруму C , мг/л у аналізованій пробі обчислюють за формулою:

$$C = \frac{C_{ГГ} \cdot 100}{V}$$

де $C_{ГГ}$ – концентрація феруму, знайдена за градувальним графіком;

V – об'єм проби, мл.

Результати аналізу подайте у вигляді таблиці:

№ дослід	V проби, мл	$C_{ГГ}$, мг/л	C , мг/л	$C_{сер} \pm \Delta$, мг/л

Контрольні запитання

1. На чому ґрунтується спектрофотометричний аналіз, у чому його переваги?
2. Як залежить оптична густина розчину від концентрації речовини? Закон Бугера-Ламберта-Бера. Умови його застосування.
3. Що таке молярний коефіцієнт поглинання? Вкажіть фактори, від яких він залежить.
4. Що таке градувальні графіки? Як і для чого їх будують?
5. Застосування спектрофотометрії в аналізі харчових продуктів.

6. Метод аналізу, що ґрунтується на залежності між інтенсивністю поглинання світла забарвленими розчинами і концентрацією речовини, це –

- а) рефрактометрія; в) спектральний аналіз;
- б) атомно-абсорбційний аналіз; з) люмінесцентний аналіз.

7. Величина, що визначається відношенням інтенсивності світла, пройде-ного крізь розчин, до інтенсивності світла, пройденого крізь розчинник, це –

- а) пропускання; в) відбивання;
- б) оптична густина; з) поглинання.

8. Закон Бугера-Ламберта-Бера виражається рівнянням:

а) $A = \frac{l \cdot C_M}{\varepsilon}$; б) $A = \frac{\varepsilon \cdot l}{C_M}$; в) $A = \frac{C_M}{\varepsilon \cdot l}$; з) $A = \varepsilon \cdot l \cdot C_M$.

9. При якій довжині хвилі слід проводити вимірювання оптичної густини?

- а) мінімальній; б) максимальній; в) середній; з) не має значення.

10. Пропускання визначається за формулою (I та I_0 – інтенсивності світла, що пройшли крізь розчин і розчинник відповідно):

а) $T = \frac{I}{I_0}$; б) $T = \frac{I_0}{I}$; в) $T = -\lg A$; з) $T = -\lg \frac{I}{I_0}$.

11. Молярний коефіцієнт поглинання знаходять за формулою:

а) $\varepsilon = \frac{l \cdot C_M}{A}$; б) $\varepsilon = \frac{A \cdot l}{C_M}$; в) $\varepsilon = \frac{A}{C_M \cdot l}$; з) $\varepsilon = A \cdot l \cdot C_M$.

12. Величина, що визначається як від'ємний десятковий логарифм пропускання, називається:

- а) поляризація; б) оптична густина; в) відбивання; з) поглинання.

13. За наявності у розчині декількох забарвлених речовин оптична густина розчину буде дорівнювати...

- а) оптичній густині речовини, концентрація якої у розчині найбільша;
- б) сумі оптичних густин кожної речовини;
- в) оптичній густині речовини, концентрація якої у розчині найменша;
- з) середньому значенню оптичних густин кожної речовини.

14. Молярний коефіцієнт поглинання (коефіцієнт пропорційності) залежить від:

- а) концентрації розчину; в) природи речовини;
- б) товщини кювети; з) розчинника.

15. Закон Бугера-Ламберта-Бера зберігається за умов:

- а) невеликої концентрації речовини; в) прозорих розчинів;
- б) монохроматичності світла; з) все з вище переліченого.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 22

Рефрактометрія

Мета роботи: освоїти рефрактометричний метод аналізу, принципи роботи з рефрактометром, навчитись проводити якісний і кількісний рефрактометричний аналіз.

Реактиви та обладнання: розчин цукру з масовою часткою 50%; глюкоза кристалічна; органічні речовини: бутанол, ізопропанол, пропанол, ізоаміловий спирт, складні ефіри (з наявних) або інші; дистильована вода; рефрактометр, м'яка тканина для протирки призми, пробірки 10 шт., мірна пробірка або мірний циліндр 10 мл, піпетка.

Рефрактометрія – метод кількісного і якісного аналізу, що ґрунтується на визначенні показника заломлення світла розчином. Зміну напрямку прямолінійного поширення світла при переході його з одного середовища в інше називають *заломленням* або *рефракцією*. Показником заломлення n називають відношення синуса кута падіння променя світла α до синуса кута його заломлення β (рис. 22.1) при $n_2 > n_1$ для двох середовищ:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}.$$

Заломлення світла, так само як і поглинання, є наслідком взаємодії його з середовищем. Внаслідок взаємодії поля електромагнітних хвиль світла в атомах речовини, через яку проходить світло, виникають вимушені коливання електронів та ядер, що призводить до зміщення “центрів ваги” позитивного та негативного зарядів в атомах. Атоми стають диполями. Так відбувається *поляризація* атомів та молекул.

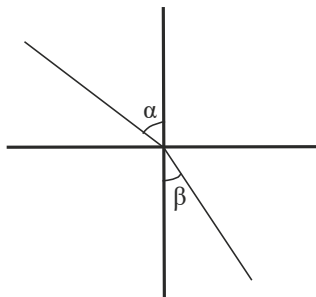


Рисунок 22.1. Заломлення променя світла

Диполі генерують вторинні хвилі, взаємодія з якими світлової хвилі призводить до виникнення результуючої хвилі. Остання поширюється у речовині зі швидкістю, відмінною від швидкості світла в первинному середовищі, і дещо в іншому напрямку. Ці явища підлягають закону заломлення світла на межі розділу двох прозорих середовищ.

Поляризовані молекули здатні заломлювати світло. Величина показника заломлення залежить від природи речовини, її густини, довжини хвилі направленої світла, температури та тиску. Природа речовини визначає ступінь поляризованості молекул. Чим більша поляризованість, тим значніше заломлення світла. Саме на цій залежності базується рефрактометричний аналіз.

Показник заломлення даного середовища n_1 можна знайти за граничним кутом заломлення β при значенні кута падіння $\alpha = 90^\circ$ (тобто чисельник є рівним 1) і знаючи n_2 іншого середовища:

$$n_1 = n_2 \cdot \sin \beta.$$

У кількісному рефрактометричному аналізі використовується залежність показника заломлення від концентрації речовини у розчині. Рефрактометричний аналіз здійснюють наступними методами: з використанням рефрактометричного фактору, градувальних графіків та за довідниковими таблицями показників заломлення розчинів та індивідуальних речовин.

При використанні рефрактометричного фактору концентрація розчину не повинна перевищувати 20%. Рефрактометричний фактор F – різниця значень показників заломлення, яка відповідає одиниці концентрації розчину речовини:

$$F = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1} = \frac{\Delta n}{\Delta C}.$$

Концентрацію досліджуваного розчину C_x обчислюють за формулою:

$$n_x = n_o + F \cdot C_x; \quad C_x = (n_x - n_o) / F$$

де: n_2 і n_1 – показники заломлення розчинів відомої концентрації, і $C_2 > C_1$;

n_x – показник заломлення розчинника.

Температура і тиск впливають на густину речовини, що змінює показник заломлення. Введені характеристики – *молярна рефракція* R_m (см³/моль) і *ни-*

тома рефракція r (см³/г) – відображають внутрішню структуру речовини та не залежать від зовнішніх факторів:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d},$$

$$R_M = r \cdot M,$$

де d – густина речовини, n – показник заломлення, M – молярна маса.

Молярна рефракція залежить лише від поляризованості молекул, тобто природи речовини, і не змінюється під впливом температури, тиску чи агрегатного стану. У розчинах вона обчислюється за адитивним принципом:

$$R_B = R_p N_p + R_M N_M,$$

де R_B – молярна рефракція розчину, R_p – рефракція розчинника, R_M – рефракція речовини, N_p – кількість молей розчинника, N_M – кількість молей речовини у розчині.

Оскільки молярна рефракція є адитивною величиною, вона дорівнює сумі рефракцій атомів або хімічних зв'язків. При рефрактометричних вимірюваннях враховують температурний вплив на показники заломлення та проводять відповідний перерахунок:

$$n_D^t = n_D^{20} + (20^\circ - t) \cdot 0,0002$$

Молярна рефракція застосовується для аналізу на чистоту речовини, визначення її структури та ідентифікації органічних сполук. Визначивши n та d невідомої органічної речовини, можна встановити її природу за відповідними довідниковими даними та обчислити молярну рефракцію, суму рефракцій зв'язків та атомів, то за співпадінням виявлених величин рефракцій можна зробити висновок щодо природи речовини.

Кількісний рефрактометричний аналіз базується на залежності показника заломлення від концентрації речовини в розчині. Наприклад, крива залежності показника заломлення розчину сахарози від концентрації сахарози має вигляд, представлений на рис. 22.2.

Рефрактометричний аналіз використовується для визначення зв'язаної води в різноманітних продуктах, які містять високомолекулярні речовини. Суть

визначення зводиться до наступного: певну кількість продукту, наприклад крохмалю, поміщають на 20-30 хв. у водний розчин сахарози з відомою концентрацією. Відбувається зв'язування води крохмалем, внаслідок чого концентрація сахарози в розчині збільшується. За величиною зміни концентрації сахарози та наважкою крохмалю розраховують кількість зв'язаної води. Для проведення рефрактометричних визначень користуються приладами *рефрактометрами та інтерферометрами*.

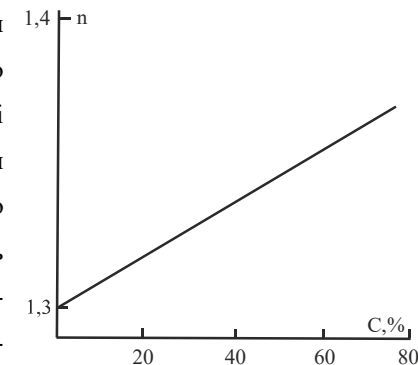


Рисунок 22.2. Калібрувальний графік для визначення сахарози

Хід роботи

Конструкція рефрактометра

Схема і принцип роботи рефрактометра показана на рис. 22.3. При падінні променя світла під кутом на межу розділу фаз між рідиною (Р) та призмою (П), виготовленою з матеріалу з високим показником заломлення, промені заломлюються так,

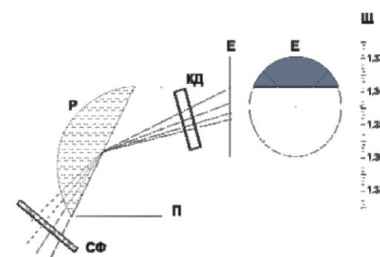


Рисунок 22.3. Принцип роботи рефрактометра

що на екрані (Е) ми бачимо межу світла і тіні. При зменшенні показника заломлення ця межа зміщується вгору (для зображеної на малюнку конструкції призми і вказаного способу освітлення). В кружечку показано вигляд екрану в окуляр рефрактометра. Конструкція рефрактометра може бути іншою, але вигляд екрану в окулярі, як правило, буває саме таким, як показано на малюнку. Для вимірювання показника заломлення призму повертають так, щоб сумістити межу світла і тіні з перехрестям. Шкала приладу (Ш) механічно зв'язана з призмою і тому зміщується разом з нею. Риска на шкалі вказує на показник заломлення.

Показник заломлення залежить від довжини хвилі, тому на шляху променя світла бажано встановити світлофільтр (СФ) – при його відсутності межа світла і тіні буде райдужною. У багатьох конструкціях рефрактометрів для усунення райдужності використовують спеціальний оптичний прилад – компенсатор дисперсії (КД). Зовнішній вигляд рефрактометра RL-2 показаний на рис. 22.4 (вигляд з лівого і правого боків).

Забороняється торкатись поверхонь оптичних елементів (об'єктив, робоча поверхня призми, дзеркальце освітлювача шкали) руками та твердими і гострими предметами. Витирати призму слід м'якою чистою ганчіркою. Після роботи з рефрактометром призму залишають на деякий час відкритою для того, щоб вона повністю просохла.

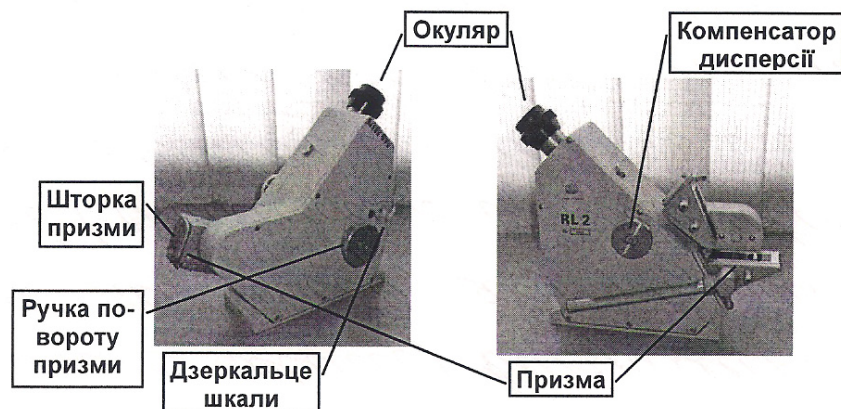


Рисунок 22.4. Зовнішній вигляд та головні елементи рефрактометра RL-2

Вимірювання на рефрактометрі RL-2

1. Встановіть рефрактометр на стіл, призмою від себе так, щоб джерело світла (лампа, вікно) було розташоване з боку призми. Поворотом вгору відкрийте шторку призми.

2. Відкрийте призму (підніміть вгору її верхню частину), як вказано на правій частині рис. 22.4. Не торкаючись поверхні піпеткою, нанесіть на робочу

поверхню призми 4-5 крапель рідини, показник заломлення якої вам треба визначити, і знову закрийте призму.

3. Дивлячись в окуляр рефрактометра, поворотом верхнього кільця окуляра досягніть різкості ліній перехрестя (рис. 22.5, а). Відкрийте дзеркальце шкали і відрегулюйте його так, щоб шкалу було добре видно в окуляр (в зеленому полі нижче перехрестя – рис. 22.5, б).

4. Повертаючи ручку повороту призми лівою рукою, досягніть такого її положення, щоб в полі зору окуляра було видно межу світла і тіні (рис. 22.5, а).

5. Повертаючи ручку компенсатора дисперсії правою рукою, добийтесь того, щоб межа світла і тіні була не райдужною і максимально різкою (рис. 22.5, а).

6. Ручкою повороту призми добийтесь співпадіння межі світла і тіні з перехрестями (рис. 22.5, а) і за положенням риски на шкалі (рис. 22.5, б) зробіть відлік. Відлік робиться за верхньою шкалою (показник заломлення), нижня шкала призначена для вимірювання концентрації розчинів у спеціальних випадках.

7. Відкрийте призму і зніміть залишки рідини з призми чистою м'якою ганчіркою.

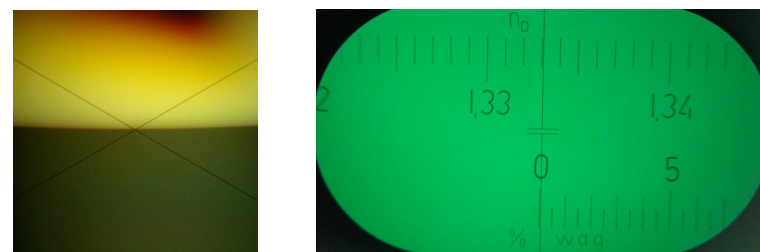


Рисунок 22.5. Вигляд поля зору окуляра (а) та шкали (б) рефрактометра RL-2

Дослід 1. Визначення концентрації розчину сахарози методом градуального графіка

У дев'ять пронумерованих пробірок налейте мірною піпеткою відповідно 1, 2, 3, ... 9 мл виданого викладачем 50%-вого розчину цукру і долити водою вміст кожної пробірки до 10 мл. Ретельно перемішайте приготовані розчини. У результаті цих дій будуть одержані розчини з вмістом цукру від 1 до 9%.

Виміряйте їх показники заломлення, а також показники заломлення дистильованої води і 50%-вого розчину. Результати вимірювань занесіть у таблицю.

Вміст, %											
n											

За отриманими даними побудуйте градувальний графік (по вісі абсцис – показник заломлення, по вісі ординат – вміст солі в розчині).

Отримайте у викладача контрольний розчин, виміряйте його показник заломлення і знайдіть концентрацію цього розчину за градувальним графіком.

Дослід 2. Визначення концентрації глюкози у водних розчинах з використанням рефрактометричного фактора

Виміряйте показник заломлення води n_0 , потім показник заломлення досліджуваного розчину глюкози – n . Розрахуйте його концентрацію за формулою:

$$C = \frac{n - n_0}{F}.$$

Рефрактометричний фактор знайдіть експериментально. Для цього виміряйте показники заломлення розчинів глюкози з масовими частками 4 та 2% та проведіть розрахунки за формулою:

$$F = \frac{n(4\%) - n(2\%)}{4 - 2}.$$

Дослід 3. Визначення показників заломлення індивідуальних речовин

Визначити показники заломлення виданих викладачем речовин, результати вимірювання занесіть у таблицю.

Речовина	n	
	Виміряний	Довідниковий

У таблицю запишіть показники заломлення тих же речовин, взяті з довідника (табл. 7 Додатку). Порівнявши виміряні результати з довідниковими даними зробіть висновок про чистоту реактивів.

Контрольні запитання

1. У чому суть рефрактометричного методу аналізу? Чому відбувається заломлення світла при проходженні його через межу розділу фаз?

2. Що таке показник заломлення? Дайте визначення. Які фактори на нього впливають?

3. Фізичний зміст питомої і молярної рефракції.

4. Опишіть принцип дії рефрактометра. Що таке компенсатор дисперсії і в яких випадках його необхідно використовувати?

5. Кількісний рефрактометричний аналіз та його використання в аналізі харчових продуктів.

6. Заломленням або рефракцією називають зміну напрямку прямолінійного поширення світла:

- а) у просторі; в) при переході його з одного середовища в інше;
- б) у вакуумі; г) при переході його з повітря у вакуум.

7. Від чого залежить показник заломлення світла?

- а) концентрації речовини; в) ступеня подрібнення;
- б) активності іонів; г) швидкості реакції.

8. Показник заломлення n знаходять за формулою (α – кут падіння променя світла, β – кут його заломлення):

- а) $n = \sin \alpha / \sin \beta$; в) $n = \sin \alpha \cdot \sin \beta$;
- б) $n = \cos \alpha / \cos \beta$; г) $n = \cos \alpha \cdot \cos \beta$.

9. Показником заломлення n називають відношення:

- а) синуса кута падіння променя світла до косинуса кута його заломлення;
- б) косинуса кута падіння променя світла до синуса кута його заломлення;
- в) косинуса кута падіння променя світла до косинуса кута його заломлення;
- г) синуса кута падіння променя світла до синуса кута його заломлення.

10. Показник заломлення n знаходять за формулою (α – кут падіння променя світла, β – кут його заломлення):

- а) $n = \sin\alpha/\sin\beta$; в) $n = \sin\alpha \cdot \sin\beta$;
б) $n = \sin\beta/\sin\alpha$; г) $n = \sin\beta \cdot \sin\alpha$.

11. Від чого залежить молярна рефракція?

- а) природи речовини; б) температури; в) тиску; г) агрегатного стану.

12. Чому температура і тиск змінюють показник заломлення?

- а) впливають на густину речовини;
б) змінюють розчинність речовин;
в) прискорюють швидкість реакції;
г) уповільнюють швидкість реакції.

13. Яку величину розраховують за формулою $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$?

- а) питому рефракцію; б) рефрактометричний фактор;
в) молярну рефракцію; г) показний заломлення.

14. Що розраховують як різницю значень показників заломлення на одиницю концентрації розчину?

- а) питому рефракцію; б) рефрактометричний фактор;
в) молярну рефракцію; г) показний заломлення.

15. Яку величину розраховують за формулою $R_p N_p + R_M N_M$?

- а) питому рефракцію; б) рефрактометричний фактор;
в) молярну рефракцію; г) показний заломлення.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 23

Визначення концентрації сахарози поляриметричним методом

Мета роботи: освоїти поляриметричний метод аналізу, принципи роботи з поляриметром, визначити концентрацію сахарози поляриметричним методом з використанням градуувального графіка.

Реактиви та обладнання: розчин оптично активної речовини для дослідження (розчин цукру), суха речовина для приготування стандартного розчину (сахароза), дистильована вода, колби мірні (50 мл – 4 шт., 100 мл – 1 шт.), піпетки Мора 25, 15, 10 і 5 мл, груша гумова, поляриметр СМ-1.

Згідно з теорією електромагнітного випромінювання, коливання хвиль у природному пучку світла здійснюються у всіх площинах, перпендикулярних до напрямку його поширення (рис. 23.1, а). Світлові хвилі є поперечними і будь-яка орієнтація коливань відсутня. Таке світло неполяризоване.

Після проходження світла через деякі кристали, наприклад, кристали ісландського шпату, коливання променя відбувається тільки в одній площині (рис. 23.1, б). Світловий промінь, коливання якого відбувається лише в одній площині, називається плоскополяризованим. Площина, в якій проходять ці коливання, називається площиною коливань поляризованого променя, а перпендикулярна до неї площина – площиною поляризації. Природний і поляризований пучки світла наведені на рис. 23.1.

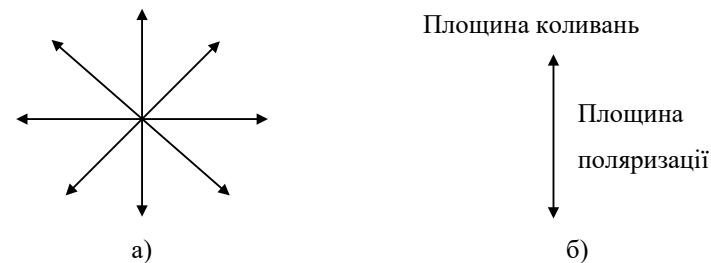


Рисунок 23.1. Природний (а) та поляризований (б) промені світла

Речовини, що здатні змінювати (обертати) площину поляризації світла, називають оптично активними (ОАР), тоді як речовини, які не впливають на поляризацію, є оптично неактивними. Оптичну активність виявляють речовини, у складі яких присутні асиметричні атоми Карбону. *Асиметричні атоми Карбону* – це такі атоми, які мають чотири різних замісники, наприклад молочна (2-гідроксипропанова) кислота.

Оптична активність речовин зумовлена особливістю структури кристалічної решітки та особливістю будови молекул речовини. Залежно від цих факторів, оптично активні речовини поділяють на два типи:

- 1) тверді речовини – кристали, наприклад, кристал кварцу SiO_2 та інші;
- 2) речовини, які проявляють оптичну активність тільки в розчиненому вигляді. Оптична активність речовин у розчиненому виді зумовлена особливостями будови їх молекул. До цих речовин відносяться органічні речовини з асиметричними атомами Карбону, такі як молочна кислота, глюкоза, фруктоза, сахароза, амінокислоти та ін.

Якщо поляризоване світло проходить через оптично неактивну речовину, напрямок його коливань не змінюється, і вони залишаються в тій самій площині (рис. 23.2, а). Однак, при проходженні через оптично активну речовину площина поляризації світла повертається на певний кут відносно початкового положення. Цей кут називають кутом обертання площини поляризації (рис. 23.2, б).

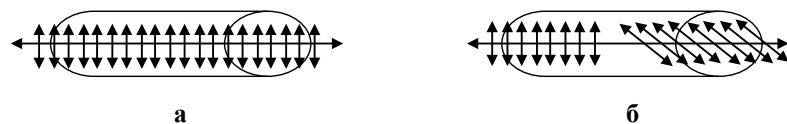


Рисунок 23.2. Проходження поляризованого променя через оптично неактивну речовину (а); обертання площини поляризації оптично активною речовиною (б)

Величина кута обертання залежить від концентрації оптично активної речовини, її фізико-хімічних властивостей і товщини шару, через який проходить світло. Поляриметричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні цього кута

після проходження плоскополяризованого світла через оптично активне середовище. Кут обертання визначається за формулою:

$$C_x = \frac{\alpha \cdot l \cdot C}{100} = \alpha \cdot l \cdot C',$$

де:

α – питома обертання площини поляризації (характерне для кожної оптично активної речовини),

l – товщина шару розчину речовини (дм),

C та C' – концентрації розчинів у г/100 мл та у г/мл відповідно.

Питома обертання залежить від природи речовини, довжини хвилі поляризованого світла та температури середовища.

При збільшенні довжини хвилі питома повертання зменшується, а при збільшенні температури – зростає. Тому всі дослідження потрібно проводити при сталих температурі та довжині хвилі. Питома обертання відносять до 20°C і жовтої лінії Натрію ($\lambda_D = 589 \text{ нм}$).

Обертання площини поляризації може здійснюватись за годинниковою стрілкою і навпаки, тобто може бути правим і лівим. Наприклад, D-молочна кислота обертає площину поляризації ліворуч, а L-молочна кислота – праворуч.

Якісний поляриметричний аналіз полягає у визначенні величини питомого обертання α . Питома обертання – це обертання площини поляризації розчину ОАР з концентрацією 1 г/мл і товщиною шару розчину 1 дм. Кожна ОАР має своє питома обертання, значення якого подаються відповідними довідниками.

Існування лінійної залежності між кутом обертання площини поляризації та концентрацією оптично активної речовини дає можливість визначати концентрацію речовини в розчині. Якщо відоме α , то концентрацію ОАР визначають за рівнянням:

$$C = \frac{100 \cdot \beta}{\alpha \cdot l}.$$

Якщо α невідоме, то для визначення концентрації оптично активної речовини будують калібрувальний графік в координатах $\beta - C$. За виміряним кутом обертання розчину графічно визначають його концентрацію.

Крім розрахункового методу та методу калібрувального графіка, для визначення концентрації оптично активних речовин використовують метод стандарту і метод добавок.

Поляриметричний метод аналізу використовують для визначення вмісту цукристих речовин у харчовій промисловості, для ідентифікації масел в масложирових продуктах, для ідентифікації лікарських препаратів у фармацевтичній промисловості.

Хід роботи

Робота з поляриметром СМ-1

Принцип дії приладу (рис. 23.3)

Існують оптичні пристрої, які здатні виділяти з променя світла частину, яка є плоскополяризованою. Такі пристрої називають *поляризаторами*. Є поляризатори двох видів: клеєні кварцові призми (призми Ніколя) і полімерні плівки. Поляризатор можна вважати подібним до вузької щілини, яка пропускає тільки коливання, направлені вздовж щілини, але не пропускає всі інші. Якщо на шляху променя поляризованого світла помістити ще одну призму Ніколя, то світло пройде через неї лише у тому випадку, коли обидві призми розміщені паралельно – екран на шляху променя буде світлим. При повороті другої призми навколо вісі променя на 90° світло зовсім не може проходити через неї – екран на шляху променя буде темним. Так як за орієнтацією другої призми ми визначаємо напрямок площини поляризації, то її називають *аналізатором*.

Рисунок 23.3. Принцип дії поляриметра

На рис. 23.4 наведена схема найпростішого поляриметра. Освітлювач – це спеціальна, досить потужна лампа, світло якої спочатку проходить через сві-

тлофільтр, що виділяє з усього спектра одну довжину хвилі (як правило, це так звана лінія D Натрію $589,3 \text{ нм}$), а потім через лінзу поступає у поляризатор. Поляризоване світло проходить через кювету з розчином і аналізатор, в кінці якого, як правило, розміщують матовий екран. Аналізатор може повертатись навколо вісі світлового променя. Освітленість екрану при відсутності у кюветі оптично активної речовини залежить від кута між поляризатором і аналізатором. З аналізатором безпосередньо зв'язана кругова шкала. Якщо виставити поляризатор і аналізатор так, щоб екран був темний, а потім помістити між ними кювету з оптично активною речовиною, то екран стане більш світлим, і для того, щоб він знов став темним, треба повернути аналізатор на певний кут – це і є кут повороту площини поляризації для даного розчину. Як правило, в приладах реалізують напівтіньову систему, при якій добиваються вирівнювання освітленості двох або трьох частин екрану, за якими спостерігають через окуляр.

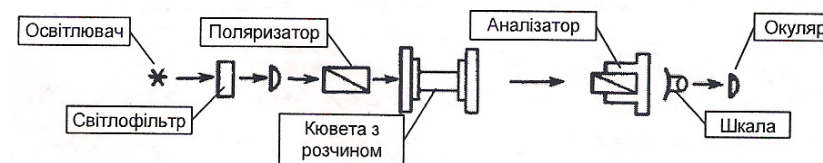


Рисунок 23.4. Схема поляриметра

На рис. 23.5 а, показано розміщення основних деталей поляриметра СМ-1. Прилад живиться від мережі змінного струму через спеціальний блок живлення. В освітлювачі встановлена натрієва лампа, яка випромінює, зокрема, робочу лінію D. Кюветне відділення приладу конструкційно об'єднане з поляризатором (з правого боку від кювети, закріплений жорстко), аналізатором (з лівого боку від кювети, може обертатись разом із шкалою). Кювета встановлюється вільно в трубу поляриметра і закривається світлонепроникною кришкою.

На рис. 23.5 б, показана вимірювальна частина приладу. За освітленістю екрану спостерігають через окуляр. Два окуляри шкали (на фото видно тільки один, інший розташований симетрично) дозволяють зробити точний відлік кута. Аналізатор плавно повертають за допомогою поворотного пристрою до такого положення, в якому три частини екрану, які видно через окуляр, будуть рі-

вномірно затемнені. Дивлячись на шкалу через окуляр, фіксують відлік (точність з використанням шкали поправок $-0,05^\circ$).

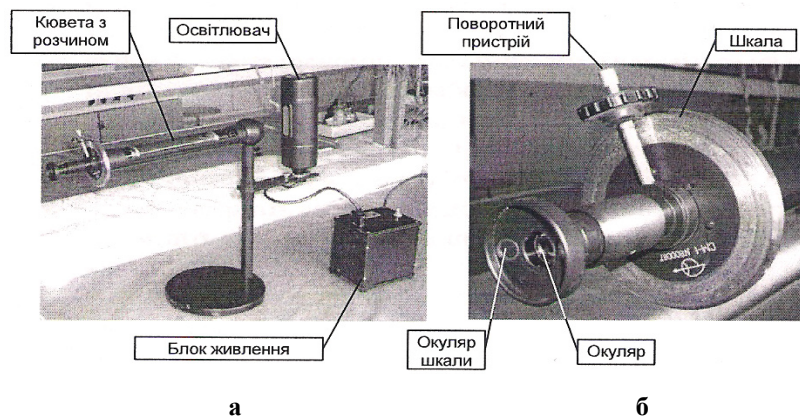
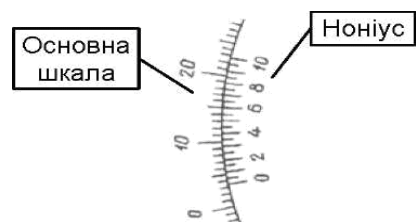


Рисунок 23.5. Зовнішній вигляд і конструкція приладу



Основна шкала приладу і шкала поправок (ноніус) показані на рис. 23.6 так, як їх видно у лівий окуляр шкали. Основна шкала має ціну поділки 1° . Нуль ноніуса (шкала від 0 до 10) в наведеному прикладі (рис.

Рисунок 23.6. Шкала поляриметра 23.6) стоїть між третьою і четвертою поділками, тому наближене значення кута -3° . Щоб визначити десяті і соті градуса шукаємо першу риску ноніуса, яка найкраще співпадає з будь якою рисою основної шкали. В наведеному прикладі це риска ноніуса 5,5, тому точне значення кута $-3,55^\circ$.

Кювета (рис. 23.7) є товстостінною скляною (іноді металевою) трубкою з розширенням, що закривається з двох боків скляними віконцями з гумовими ущільненнями. Віконця притискаються до трубки за допомогою плас-

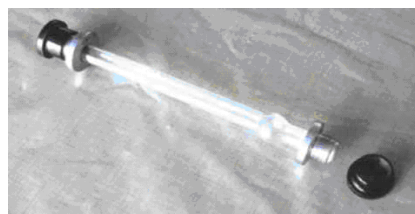


Рисунок 23.7. Кювета поляриметра

тмасових кришок з різьбою (права кришка на рис. 23.7 знята). Кришки нагвинчуються на різби металевих центруючих кілець, опираючись на які кювета стоїть точно по центру труби поляриметра. Рідина в кювету заливається при знятій одній з кришок. Кювету заповнюють до верху. Якщо під кришкою залишається бульбашка повітря, то її зганяють в розширення при горизонтальному положенні кювети.

Порядок роботи на поляриметрі СМ-1

1. Перед початком роботи слід ознайомитися з принципом дії приладу.
2. Уважно перевірте стан з'єднувальних дротів, вилки, корпусу блоку живлення та освітлювача на відсутність зовнішніх пошкоджень. У разі виявлення останніх зверніться до викладача. Перевірте положення тумблера на блоці живлення (повинен стояти у положенні "Вимкнено").
3. Включіть прилад у розетку, та увімкніть його тумблером на корпусі блоку живлення. Перевірте, чи лампа в освітлювачі світить і дайте їй прогрітись на протязі 5 хвилин.
4. Спостерігаючи за освітленістю через окуляр, при пустій трубці аналізатора і закритій кришці труби, повертайте ручку поворотного пристрою аналізатора до тих пір, доки екран не стане рівномірно затемненим. Подивіться на шкалу через окуляр шкали і запишіть нульовий відлік у лабораторний журнал.
5. Заповніть кювету розчином, загвинтіть кришку (обережно, не зірвіть різьбу на пластмасовій деталі і, в той же час, добийтесь герметичності кювети!) і встановіть її в трубу поляриметра. Слідкуйте за тим, щоб кювета була сухою і розчин не підтікав.
6. Знову поверніть аналізатор до рівномірного затемнення екрану і зніміть відлік.
7. Обчисліть кут повороту площини поляризації, віднявши від виміряного кута нульовий відлік.
8. Вийміть кювету з труби поляриметра, розберіть її, злийте розчин і промийте дистильованою водою.
9. Після проведення всіх вимірів вимкніть прилад тумблером і вийміть розетку з вилки. Трубу поляриметра залиште відкритою, прилад накрийте чохлам.

10. Після завершення роботи слід зняти обидві кришки кювети і ретельно промити її, спочатку звичайною, потім дистильованою водою. Скельця кришок покладіть у коробочку, на кусочок тканини.

Дослід 1. Приготування розчинів

Наважку сахарози приблизно 20 г зважити в бюксі на аналітичних терезах з точністю $\pm 0,001$ г, перенести в мірну колбу об'ємом 200 мл (колба №5), розчинити і довести об'єм розчину до риски дистильованою водою. Точну концентрацію розчину обчислити виходячи з маси наважки.

У чотири мірних колби об'ємом 50 мл (колби №1-4) відміряти відповідно 10, 20, 30 і 40 мл приготовленого розчину і довести об'єм розчину до риски дистильованою водою.

Дослід 2. Побудова градувального графіка

Виміряти оптичне обертання п'яти приготовлених розчинів сахарози, результати вимірів занести в таблицю:

Номер колби	1	2	3	4	5
Об'єм ст. р-ну	10 мл	20 мл	30 мл	40 мл	-
C, г/мл					
α					
$[\alpha]$					

За отриманими даними побудувати градувальний графік на міліметровому папері формату А5 (приблизно 15 x 20 см). Провести пряму на графіку, обчисливши коефіцієнт нахилу за методом найменших квадратів:

$$\alpha = k \cdot C; \quad k = \frac{\sum_{i=1}^5 C_i \alpha_i}{\sum_{i=1}^5 C_i^2}$$

Дослід 3. Визначення питомого обертання сахарози

Обчислити питома обертання $[\alpha]$ сахарози для кожного виміряного значення α , дані занести у таблицю:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot C},$$

де l – довжина кювети в дм, C – концентрація розчину в г/см³.

По знайденим величинам знайти середнє значення, записати в лабораторний журнал і знайти абсолютну та відносну похибки вимірювання, порівнюючи отриманий результат з табличним значенням для сахарози ($[\alpha]_D = +66,53$).

Дослід 4. Визначення концентрації контрольного розчину

Отримати у викладача контрольний розчин, виміряти його оптичне обертання і визначити концентрацію розчину за градувальним графіком. Результат записати в лабораторний журнал.

Контрольні запитання

- Пояснити різницю між поляризованим і неполяризованим світлом.
- Що таке поляриметрія? Яке світло називають поляризованим?
- Які речовини називають оптично активними, які особливості їх структури?
- Як вимірюють кут обертання площини поляризації світла?
- Що таке питома та молярна оптична активність? Наведіть формулу.
- Як називається промінь світла, коливання якого здійснюється лише в одній площині?
 - неполяризованим;
 - поляризованим;
 - за і проти годинникової стрілки;
 - проти годинникової стрілки;
 - за і проти годинникової стрілки;
 - прямо.
- Обертання площини поляризації може здійснюватись:
 - при сталій температурі;
 - при сталих температурі та довжині хвилі;
 - при сталій довжині хвилі;
 - не залежить від температури та довжини хвилі.

9. Як називаються речовини, що здатні змінювати (обертати) площину поляризації світла?

- а) неполяризованими; в) оптично неактивними;
- б) поляризованими; г) оптично активними.

10. Як називається промінь світла, коливання якого здійснюється у різних площинах?

- а) неполяризованим; в) плоскополяризованим;
- б) поляризованим; г) оптично активним.

11. Як визначають концентрацію речовини у поляриметрії?

- а) метод градуювального графіка; в) метод добавок;
- б) метод стандартів; г) все з вище переліченого.

12. Кут обертання площини поляризації світла залежить від:

- а) концентрації речовини; в) товщини шару;
- б) індивідуальних властивостей речовини; г) все з вище переліченого.

13. Обертання площини поляризації розчину речовини з концентрацією 1 г/мл і товщиною шару розчину 1 дм це –

- а) питоме обертання; в) відносне обертання;
- б) середнє обертання; г) стандартне обертання.

14. Асиметричні атоми Карбону – це такі атоми, які мають...

- а) однакові замісники; в) три різних замісники;
- б) два різних замісники; г) чотири різних замісники.

15. Лінійна залежність концентрації оптично активної речовини від якого фактору дозволяє визначати концентрацію речовини в розчині поляриметричним методом?

- а) кута обертання площини поляризації; в) кута заломлення світла;
- б) питомого обертання; г) довжини хвилі.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 24

Визначення адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям

Мета роботи: опанувати методику експериментального визначення адсорбції карбонової кислоти з водного розчину на твердому адсорбенті. Побудувати ізотерму адсорбції і визначити константи рівнянь Фрейндліха і Легмюра.

Реактиви та обладнання: розчини оцтової кислоти різних концентрацій: 0,025, 0,05, 0,1, 0,2 н, розчин натрій гідроксиду 0,1 н, порошок активованого вугілля (4 наважки по 1 г), дистильована вода; 7 конічних колб на 250 мл, бюретка.

Із-за відсутності компенсації сил міжмолекулярної взаємодії поверхневий шар будь-якого тіла має силове поле що направлене всередину тіла. У зв'язку з цим поверхня будь-якого тіла має надлишок енергії який можна розглядати як нарощування енергії Гіббса системи, що відбулось при побудові поверхні цього тіла. У випадку рідин ця енергія оцінюється як поверхневий натяг, а у випадку твердого тіла – як вільна поверхнева енергія, що описується співвідношенням

$$G = \sigma \cdot S,$$

де σ – питома поверхнева енергія, що дорівнює нарощуванні енергії Гіббса при збільшенні поверхні системи на 1 м², тобто рівна надлишковій енергії 1 м² поверхні тіла; S – загальна площа поверхні тіла.

Із другого закону термодинаміки витікає, що процеси, які протікають за участі поверхні тіла, призводять до зменшення її енергії:

$$\Delta G = \Delta(\sigma \cdot S) < 0.$$

Ця умова виконується або при зменшенні площі поверхні тіла ($\Delta S < 0$) або при зменшенні його питомої поверхневої енергії ($\Delta \sigma < 0$).

На рисунку 24.1 відображено елемент термодинамічної системи поблизу поверхні розділу фаз: заштрихована ділянка зображує тверде тіло, а не заштрихована – газ або рідину. Частинки поверхні твердого тіла, маючи надлишок енергії, створюють поблизу його поверхні деяке енергетичне поле – поверхневу енергію. При появі поблизу поверхні тіла А і чужорідних частинок Х частина

надлишкової енергії витрачається на зв'язування цих частинок і поверхнева енергія тіла А зменшується. На ділянці взаємодії поверхні з чужорідною частиною енергетичне поле поверхні слабшає. У результаті поблизу поверхні тіла накопичуються (концентруються) чужорідні частинки і зменшується поверхнева енергія.

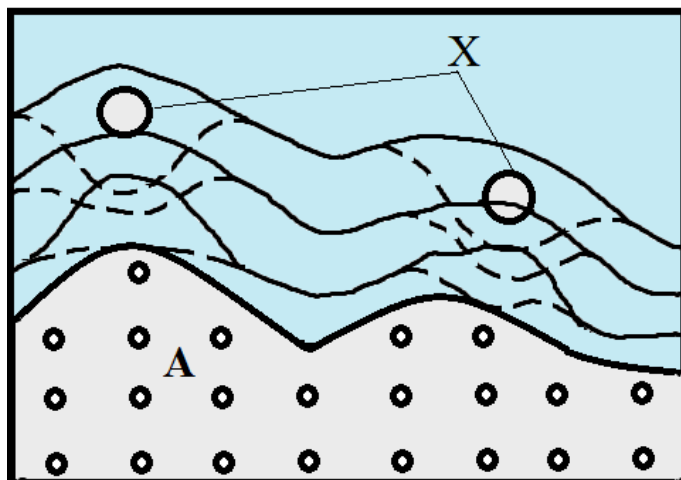


Рисунок 24.1. Вплив адсорбтива на поверхневу енергію адсорбента: суцільні лінії характеризують силове поле поверхні адсорбента до адсорбції, а штрихові – після неї.

Різні речовини по-різному впливають на поверхневу енергію тіл. Цей вплив зазвичай описують похідною величиною $d\sigma/dc$, що виражає зміну питомої поверхневої енергії тіла $d\sigma$ в залежності від нарощування концентрації dc відповідної речовини. У вищевказаному прикладі $d\sigma/dc < 0$, тобто питома поверхнева енергія тіла А зменшилась під впливом частинок речовини Х.

Процес самовільного концентрування речовини на поверхні будь-якого тіла називається *адсорбцією* (поглинанням). Оскільки будь-яка поверхня розділу фаз має поверхневу енергію адсорбція можлива на будь-якій поверхні розділу фаз: між рідиною і газом, між твердим тілом і газом, між двома рідинами, що не змішуються, між твердим тілом і рідиною.

Тіла, на поверхні яких відбувається адсорбція, називаються *адсорбентами*. Зазвичай це тверді тіла з розвинуеною поверхнею. Наприклад, у активованого вугілля, що використовуються як адсорбент, питома поверхня досягає $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Речовина, що адсорбується на поверхні адсорбента, називається *адсорбтивом*, іноді *адсорбатом*.

Глибину протікання адсорбції характеризує питома адсорбція яка визначається як кількість адсорбтива у молях адсорбованого на поверхні адсорбента площею в 1 м^2 .

$$\Gamma = \frac{n}{S}, \text{ моль/м}^2,$$

де n – число молей адсорбтива, площа поверхні якого дорівнює S .

Визначення площі поверхні адсорбента – це операція доволі трудомістка тому на практиці питому адсорбцію відносять до 1 кг адсорбента:

$$\Gamma = \frac{x}{m} = k \cdot c^{1/n}, \quad (24.1)$$

де x – кількість адсорбованої речовини, моль; m – маса адсорбенту, г; c – рівноважна концентрація цієї речовини в розчині, моль/л; k і $1/n$ – емпіричні сталі.

Це рівняння має назву емпіричне рівняння Фрейндліха та описує залежність адсорбції речовини з розчину твердим адсорбентом від рівноважної концентрації цієї речовини у розчині при постійній температурі.

Якщо це рівняння прологарифмувати, отримаємо рівняння прямої:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg c. \quad (24.2)$$

При різних значеннях концентрації речовини у розчині c експериментально знаходять значення x/m і будують графік залежності $\lg x = f(\lg c)$.

Тангенс кута нахилу цієї прямої з віссю x , дорівнює $1/n$, а відрізок, який ця пряма відтинає на вісі y , дорівнює $\lg k$ (рис. 24.1).

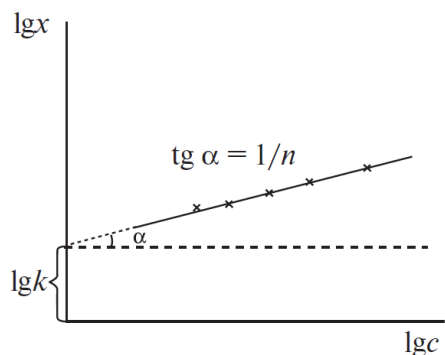


Рисунок 24.2. Ізотерма адсорбції $\lg x = f(\lg c)$.

Питому адсорбцію розчинених речовин на поверхні твердих тіл розраховують за рівнянням:

$$\Gamma = \frac{x}{m} = \frac{c_0 - c}{m} \cdot V, \quad (24.3)$$

де c_0 експериментально визначена вихідна концентрація розчину об'ємом V , m – маса адсорбенту, г, c – концентрація, що встановлюється при досягненні адсорбційної рівноваги. В залежності від природи розчиненої речовини обирають метод визначення її концентрації. У даній роботі використовують розчини органічних кислот. Зручним та експресним є метод протолітичного титрування розчином лугу в присутності індикатора фенолфталеїну.

Хід роботи

У чотири конічні колби налейте по 100 мл ($V_{адс}$) розчинів оцтової кислоти різних концентрацій: 0,025 н, 0,05 н, 0,1 н, 0,2 н. До кожної додайте по 1 г (m) активованого вугілля, після чого суміш струсіть і залиште на 20–30 хв для досягнення адсорбційної рівноваги, періодично (кожні 5 хв) перемішуючи розчин.

Паралельно визначте точну концентрацію (c_0) вихідних розчинів методом титрування 0,1 н розчином $NaOH$ ($c(NaOH)$) у присутності фенолфталеїну. За результатами трьох титрувань обчисліть середнє значення об'єму титранту (V_0 сер.).

Після досягнення адсорбційної рівноваги активоване вугілля відфільтруйте. Перші 3–5 мл фільтрату відкидають, оскільки концентрація кислоти в них може бути заниженою через часткову адсорбцію фільтрувальним папером.

У фільтраті визначте рівноважну концентрацію кислоти (c), використовуючи ті ж об'єми розчинів, що й при визначенні початкової концентрації ($V_{титр}$). Кожне титрування повторіть щонайменше три рази, а отримані результати занесіть у таблицю:

Температура дослідів, °С...

Концентрація кислоти	$V_{титр}$, мл	Кількість мл 0,1 н $NaOH$, витраченого на титрування								$\Delta V = V_{1сер} - V_{2сер}$
		V_1 до адсорбції				V_2 після адсорбції				
		1	2	3	сер.	1	2	3	сер.	
0,025	25									
0,05	25									
0,1	10									
0,2	5									

За рівнянням обчисліть адсорбцію:

$$\Gamma = \frac{\Delta V \cdot V_{адс} \cdot c(NaOH) \cdot 100}{m \cdot V_{титр}} = \frac{\Delta V \cdot 100 \cdot 0,1 \cdot 100}{1 \cdot V_{титр}} = \frac{\Delta V \cdot 1000}{V_{титр}}, \text{ мекв} / 100 \text{ г}.$$

Визначте рівноважну концентрацію оцтової кислоти за формулою:

$$C = \frac{c(NaOH) \cdot 1000}{V_{титр}} \cdot V_{2сер} = \frac{0,1 \cdot 1000}{V_{титр}} \cdot V_{2сер} = \frac{100}{V_{титр}} \cdot V_{2сер}, \text{ мекв} / \text{ л}.$$

Отримані результати занесіть у таблицю:

Концентрація кислоти	Γ	C	$\lg \Gamma$	$\lg C$
0,025				
0,05				
0,1				
0,2				

За отриманими даними побудуйте ізотерми адсорбції в координатах $\Gamma = f(c)$ (рис. 24.3, а), $\lg \Gamma = f(\lg c)$ (рис. 24.1), $1/\Gamma = f(1/c)$ (рис. 24.3, б). З графіків визначте значення сталих рівнянь Фрейндліха (K і $1/n$, рис. 24.2) і Ленгмюра (K і Γ_∞ , рис. 24.3, б). Знайдені числові значення K і $1/n$ можна застосувати при визначенні кількості адсорбованої речовини за рівнянням Фрейндліха при різних концентраціях оцтової кислоти. Площа, яка припадає на одну адсорбовану молекулу у поверхневому шарі за умови, що адсорбований шар мономолекулярний, розрахуйте за формулою:

$$S_0 = 1 \text{ см}^2 / (\Gamma_\infty \cdot N_A),$$

де N_A – стала Авогадро. Оскільки молекули у насиченому адсорбційному шарі орієнтовані вертикально, то S_0 – площа поперечного перерізу молекули. Товщину адсорбційного шару розрахуйте за формулою: $L = (\Gamma_\infty M) / \rho$, см.

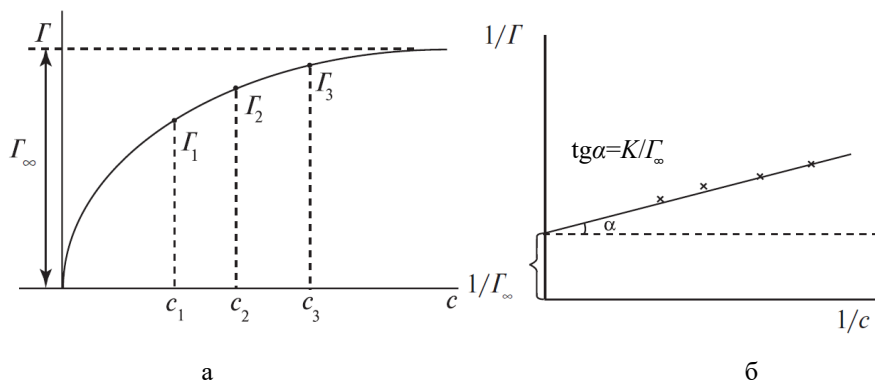


Рисунок 24.3. Ізотерми адсорбції: а) $\Gamma = f(c)$; б) $1/\Gamma = f(1/c)$

Контрольні запитання

1. Які явища називають поверхневими? Їх класифікація.
2. Що таке адсорбція? Як розрахувати питому адсорбцію розчинених речовин?
3. Наведіть рівняння Фрейндліха. Як визначити константи в рівнянні Фрейндліха?
4. Наведіть рівняння Ленгмюра. Як визначити константи рівняння Ленгмюра?

5. Як розрахувати товщину адсорбційного шару і площу молекули?

6. Яке рівняння описує залежність адсорбції речовини з розчину твердим адсорбентом від рівноважної концентрації цієї речовини у розчині при постійній температурі?

- а) Нернста;
- б) Оствальда;
- в) Кольрауша;
- г) Фрейндліха.

7. Процес самовільного концентрування речовини на поверхні будь-якого тіла називається:

- а) абсорбцією;
- б) адсорбцією;
- в) десорбцією;
- г) люмінісценцією.

8. Оберіть суміші, у яких можлива адсорбція:

- а) етанол і вода;
- б) ацетон і вода;
- в) бензен і гексан;
- г) бензен і вода.

9. Адсорбтив це –

- а) речовина, що адсорбується на поверхні адсорбента;
- б) речовина, що десорбується з поверхні адсорбента;
- в) рідина, що містить сорбент;
- г) рідина, що залишається після сорбції.

10. За рівнянням $\frac{c_0 - c}{m} \cdot V$ розраховують:

- а) питому адсорбцію;
- б) граничну адсорбцію;
- в) площу поверхні адсорбента;
- г) концентрацію речовини після сорбції.

11. Питома адсорбція характеризує:

- а) глибину протікання адсорбції;
- б) кількість речовини, що залишилась після сорбції;
- в) площу поверхні адсорбента;
- г) масу адсорбента, необхідну для сорбції.

12. У яких речовинах неможлива адсорбція?

- а) силікон і вода;
- б) ацетон і вугілля;
- в) бензен і гексан;
- г) метан і вугілля.

13. Який параметр розраховують за формулою $1 \text{ cm}^2 / (\Gamma_{\infty} \cdot N_A)$?

- а) площа, яка припадає на одну адсорбовану молекулу;
- б) товщину адсорбційного шару;
- в) площу поверхні адсорбента;
- г) кількість речовини, що залишилась після сорбції.

14. Який параметр розраховують за формулою $(\Gamma_{\infty} \cdot M) / \rho$?

- а) площу поверхні адсорбента;
- б) площа, яка припадає на одну адсорбовану молекулу;
- в) кількість речовини, що залишилась після сорбції;
- г) товщину адсорбційного шару.

15. Яка величина визначається як кількість адсорбтива у молях адсорбованого на поверхні адсорбента площею в 1 m^2 ?

- а) площа поверхні адсорбента;
- б) питома адсорбція;
- в) концентрація речовини після сорбції;
- г) гранична адсорбція.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 25

Визначення катіонів важких металів хроматографічним методом

Мета роботи: оволодіти методикою проведення паперової хроматографії; розділити суміш важких металів та визначити R_f компонентів.

Реактиви та обладнання: чашки Петрі – 2 шт., пульверизатори – 2 шт., мікропіпетка місткістю 0,1 мл, хроматографічний папір, ножиці, розчинник – суміш ацетону, концентрованої HCl і води в об'ємному співвідношенні 87 : 8 : 5, проявники: 1,0 % аміачний розчин диметилглюксиму, 1,0 М розчин калій гексаціаноферату(II), концентрований розчин аміаку, стандартна суміш хлоридів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , яка містить по 2,0 мг відповідного металу в 1 мл.

Хроматографією називається поділ речовин у результаті сорбційних процесів при спрямованому русі однієї з фаз. *Хроматографічні методи аналізу* – це методи розділення та аналізу суміші сполук, які ґрунтуються на різному розподілі їх між двома фазами, що не змішуються – рухливою (РФ) та нерухомою (НФ), стаціонарною; причому РФ повинна проникати через НФ. Для розділення суміші сполук РФ повинна мати хоча б одну із трьох властивостей: 1 – сорбувати (фізично чи хімічно) речовину, що знаходиться у РФ; 2 – розчиняти сполуки, що розділяються; 3 – утримувати одні речовини і не затримувати інші в залежності від розміру, форми молекул та заряду іонів суміші. РФ має назву елюент. Як РФ використовують газ чи рідину, а як НФ – рідину чи тверду речовину.

В даний час хроматографія – один з найпоширеніших методів аналізу та виділення вітамінів, антибіотиків, білків, гормонів, амінокислот та інших природних сполук.

Існує кілька різновидів хроматографічного методу, що різняться між собою агрегатним станом фаз, з яких здійснюється поглинання речовин, апаратним оформленням процесу, типами поглиначів та ін.

Хроматографічне поділ можна проводити у скляних або пластмасових колонках (цей спосіб називається колонковою хроматографією). Колонки заповнюють поглиначем і пропускають крізь неї суміш досліджуваних речовин. Ця

суміш може перебувати в газовій фазі (газова хроматографія) або в рідині (рідинна хроматографія). Як поглиначі використовують адсорбенти звичайного типу і тверді матеріали, на поверхні яких спеціальними методами наносять тонку плівку рідини. Іноді поглиначами служать такі матеріали, з якими сполуки, що розділяються, здатні утворювати нестійкі хімічні сполуки. Отже, хроматографічне поділ речовин може супроводжуватися всіма типами сорбційних процесів: адсорбцією, хемосорбцією та абсорбцією.

Динамічну сорбцію в хроматографічних методах здійснюють двома способами: безперервно пропускають через шар сорбенту розчин речовин, що розділяються, або вводять в початкову частину шару суміш, що розділяється, а потім пропускають через нього розчинник або інертний газ для того, щоб «протягнути» речовини, що розділяються. Перший спосіб називається фронтальною хроматографією, другий – елютивною.

Фронтальна хроматографія як динамічна сорбція реалізується в такий спосіб. Поява речовин за шаром сорбенту настає через деякий час, зване часом захисної дії. Надалі їх концентрація за шаром адсорбенту зростає і досягає вихідної концентрації розчину, що пропускається через сорбент. Якщо є суміш речовин, то в шарі сорбенту довше утримуються ті, які краще сорбуються.

Фронтальна хроматографія не дозволяє розділяти повністю речовини, що входять до складу досліджуваної суміші. Це може бути досягнуто елютивною або виявною хроматографією.

У паперовій (ПХ) хроматографії розрізняють: *висхідну* (рух РФ за рахунок капілярних сил); *низхідну* (рух за рахунок гравітаційних сил); *одномірну* (у вертикальному напрямку); *двомірну* (по горизонталі та вертикалі); *радіальну* (за радіусом чи колом носія) хроматографії.

У паперовій хроматографії в якості носія для нерухомого розчинника використовують смужки або аркуші фільтрувального паперу без мінеральних домішок, що містять 25% води. Як рухому фазу застосовують органічні розчинники або їхні суміші, менш полярні, ніж вода.

Для проведення аналізу краплю суміші досліджуваних речовин наносять на край смужки паперу, після чого його підвішують у закритій камері так, щоб нижній край занурювався у посудину з рухомим розчинником, наприклад, хлороформом (рис. 25.1). Розчинник поступово піднімається по паперу, змочуючи його, а компоненти суміші переміщуються вгору з різною швидкістю. Після завершення розділення папір висушують, і на хроматограмі з'являється ряд кольорових плям у характерному порядку.

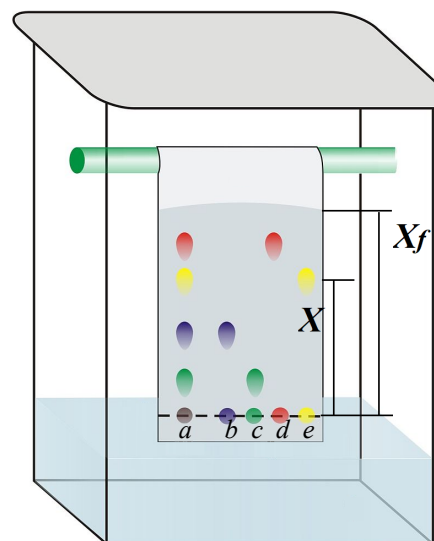


Рисунок 25.1. Хроматограмма: пляма *a* – визначувана речовина, плями *b, c, d, e* – речовини-свідки; відстані, пройдені: *X* – речовиною, *X_f* – фронтом розчинника



Для оцінки ефективності розділення використовують коефіцієнт утримування R_f (рис. 25.1), який визначають за формулою:

$$R_f = \frac{X}{X_f}. \quad (25.1)$$

де X – відстань, яку пройшла речовина, X_f – відстань, пройдена фронтом розчинника. Чим більша різниця між R_f різних компонентів суміші, тим краще перебігає її розділення.

У якісному аналізі паперових хроматограм застосовують «метод свідків». Його суть полягає в тому, що на ту саму смугу паперу наносять краплі індивідуальних речовин, які можуть бути присутні в суміші (рис. 25.1, плями *b-e*), а потім отриману хроматограму порівнюють із хроматограмою досліджуваної речовини.

Радіальна хроматографія є різновидом одновимірної паперової хроматографії. Як і у висхідній хроматографії, швидкість просування речовини можна охарактеризувати величиною R_f , яка у цьому випадку визначається як відношення відстаней, пройдених речовиною та розчинником від центру паперового диска по радіусу.

Хід роботи

Роботу слід виконувати у витяжній шафі при включеній вентиляції!

У дві чашки Петрі поміщають розчинник на 1/2 висоти і закривають іншою чашкою Петрі, що має аналогічний розмір. Готують два круги хроматографічного паперу, діаметр яких на 1 см більше діаметра чашки Петрі. Відзначають на ньому олівцем центр і малюють коло діаметром 2 см. Це коло ділять на рівні частини кількістю, що відповідає кількості проб. Олівцем на відмітках позначають номери проб. У центрі паперового кружальця роблять отвір і розміщують у ньому фітиль – скручену у трубку смужку фільтрувального паперу довжиною 2 см.

На відмітки капіляром наносять по краплі розчинів, що хроматографують, тобто аналізованої речовини та речовин-свідків – розчинів хлоридів Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Діаметр плями після нанесення проби не повинен перевищувати 0,5 см. Папір підсушують на повітрі і повторюють нанесення ще 1-3 рази. Поміщають кружальце на чашку Петрі з елюентом так, щоб фітиль занурювався у нього, та щільно закривають іншою чашкою Петрі, щоб уникнути випаровування розчинника (рис. 25.2, а). Залишають доти, поки під дією капілярних сил розчинник дійде до чашки, тобто 1 см до краю хроматографічного паперу (рис. 25.2, б).

Отриману хроматограму витягують з чашки Петрі і позначають олівцем фронт розчинника. Хроматограму сушать на повітрі та розрізають на сектори, у середині яких будуть відмітки, на які наносили речовини. Кожен з підготовлених секторів проявляють відповідними реактивами і висушують. Забарвлені зони вказують на присутність тих або інших іонів (табл. 25.1)

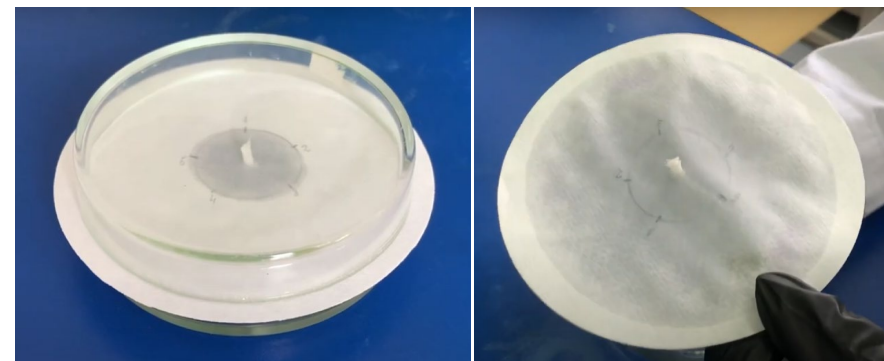


Рисунок 25.2. Техніка хроматографування: а – початок, б – завершення

За кольором і розташуванням забарвлених концентричних кілець ідентифікують катіони. Користуючись рядом коефіцієнтів розподілу іонів $K(Ni^{2+}) > K(Co^{2+}) > K(Cu^{2+}) > K(Fe^{3+})$, роблять висновок про порядок розташування і забарвлення зон кожного катіона на стандартній хроматограмі.

Таблиця 25.1. Характеристики зон катіонів

Катіон, який визначають	Проявник	Забарвлення зони
Ni^{2+}	Диметилглюксим	Рожеве
Co^{2+}		Блакитне
Cu^{2+}	Калій гексаціаноферат(II)	Буро-червоне
Fe^{3+}		Синьо-зелене

Порівнюють стандартну і досліджувану хроматограми та ідентифікують катіони аналізованої суміші. Вимірюють на стандартній і досліджуваній хроматограмах зсув зон катіонів X , тобто відстань від центра хроматограми до середини відповідної зони і величину зсуву фронту розчинника X_f – відстань від центра хроматограми до межі поширення розчинника. Розраховують коефіцієнт R_f для кожного катіона за формулою 25.1. Отримані результати заносять до таблиці:

Катіон	Хроматограма					
	Стандартна			Досліджувана		
	X	X_f	R_f	X	X_f	R_f
Ni^{2+}						
Co^{2+}						
Cu^{2+}						
Fe^{3+}						

Порівнюють коефіцієнт R_f для катіонів на стандартній і досліджуваній хроматограмах і роблять висновок про склад аналізованого розчину.

Контрольні запитання

1. Що таке хроматографія? Дайте визначення термінам «елюент», «рухома і нерухома фази»?

2. Які типи хроматографії Ви знаєте?

3. Типи паперової хроматографії.

4. Що таке іонно-обмінна хроматографія?

5. Кількісні визначення у хроматографії.

6. Як у хроматографії називають окрему ділянку хроматографічної колонки?

a) кружальце; *б)* чашка; *в)* тарілка; *г)* фаза.

7. Що у рідинній хроматографії є нерухомою фазою?

a) газ і рідина; *б)* гель; *в)* тверда речовина і рідина; *г)* папір.

8. Який вид хроматографії широко використовується для розділення і кількісного визначення ліпідів рослинних клітин і тканин?

a) рідинна; *б)* газова; *в)* тонкошарова; *г)* осадова.

9. У якому із перелічених видів хроматографії не використовують колонку?

a) газова; *б)* рідинна; *в)* іонообмінна; *г)* тонкошарова.

10. Що у хроматографії називають «колонкою»?

a) бюретку; *в)* хроматографічний папір;

б) бюретку, наповнену нерухомою фазою; *г)* рухливу фазу.

11. Що у газовій хроматографії є нерухомою фазою?

a) газ або рідина; *в)* гель або тверда речовина;

б) рідина або тверда речовина; *г)* папір.

12. Що у хроматографії називають «елюент»?

a) сорбент; *в)* нерухома фаза;

б) забарвлені зони; *г)* рухлива фаза.

13. Як називають вид хроматографії, в якому рух рухливої фази відбувається у всіх напрямках за колом?

a) висхідна; *б)* низхідна; *в)* радіальна; *г)* двомірна.

14. Що у тонкошаровій хроматографії є нерухомою фазою?

a) газ; *б)* рідина; *в)* тверда речовина; *г)* папір.

15. Що у паперовій хроматографії є рухливою фазою?

a) газ; *б)* рідина; *в)* тверда речовина; *г)* папір.

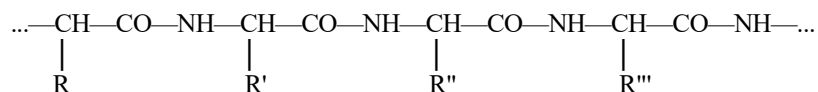
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 26

Вивчення кінетики обмеженого набухання полімерів

Мета роботи: вивчити кінетику обмеженого набухання полімеру, визначити кількісні характеристики процесу набухання полімеру.

Реактиви та обладнання: бюкс, пластинка желатину (0,2–0,4 г), пінцет, хімічна склянка на 100 мл, дистильована вода, секундомір, термометр, терези, фільтрувальний папір.

Велику і виключно важливу групу високомолекулярних природних сполук (біополімерів) складають білки. Білкові макромолекули побудовані із залишків амінокислот, з'єднаних один з одним пептидними зв'язками —CO—NH— . У ланцюг білкової молекули входять амінокислотні залишки, що містять карбоксильні групи, аміногрупи та інші основні та кислотні групи:



де R, R', R'', R''' і т. д. – бокові групи амінокислотних залишків. Їхня дисоціація у воді надає макромолекулі той чи інший сумарний заряд. Величина та знак заряду залежать від *pH* розчину. У кислому середовищі посилюються основні властивості білків, а в лужному – кислотні. *pH*, якому відповідає рівність позитивних та негативних зарядів у молекулі, називається ізоелектричною точкою (ІЕТ). В ІЕТ білки мінімально розчиняються і мають мінімальний ступінь набухання. При значеннях *pH*, що відрізняються від ІЕТ, білкові молекули можуть переміщатися в електричному полі.

Іншу групу найважливіших біологічних високомолекулярних сполук складають нуклеїнові кислоти, до складу яких входять залишки фосфорної кислоти, пентозанових сахаридів та пуринових або піримідинових основ.

Природні макромолекули, побудовані із залишків моносахаридів (глюкози, маннози, галактози), становлять третю групу – полісахариди. Вони розрізняються не тільки за складовими їх залишками сахаридів, а й порядком їх чергування в макромолекулі. До полісахаридів належать неіоногенні природні високомолекулярні сполуки та речовини, що мають кислотні властивості (альгінові кислоти, гепарин).

Полісахаридом є хітозан – амінополісахарид, що виділяється з панцирів ракоподібних.

Продуктами природного походження є високомолекулярні вуглеводні – каучук і гуттаперча, що відрізняються просторовим розташуванням металевих груп.

Полімери, молекули яких складаються із ланцюгів, що містять однакові атоми, називаються гомоцепними. Якщо ж до складу ланцюга входять різні атоми, такі полімери називаються гетероцепними. Гомоцепні полімери найчастіше отримують полімеризацією ненасичених сполук (поліетилен, полістирол та ін), а гетероцепні – поліконденсацією (поліефіри, поліаміди та ін).

Полімерні молекули деяких сполук можна уявити у вигляді окремих ниток. Такі полімери називають лінійними. Деякі макромолекули, наприклад, поліетилен високого тиску мають розгалужену будову.

Відомі полімери у вигляді просторової сітки. Сітчаста структура полімеру утворюється або безпосередньо в ході реакції його отримання або в результаті спеціальної реакції (зшивання макромолекул).

Довжина полімерного ланцюга перевищує її поперечні розміри у тисячі разів. Однак рентгенографічні та інші методи показують, що відношення максимального розміру макромолекул до мінімального (ступінь асиметрії) часто близько десяти. Виходячи з цього, було зроблено висновок, що лінійні макромолекули не розтягнуті, які ланцюги згорнуті в клубки. Спочатку пояснення цього явища передбачалося відповідно до гіпотези Вант-Гоффа вільним обертанням атомів вуглецю навколо зв'язку C—C. Однак виявилось, що внутрішнє обертання атомів пов'язане з подоланням енергетичних бар'єрів і, крім того, гальмується в результаті взаємодії з фрагментами сусідніх молекул або частин однієї макромолекули. Виняткова гнучкість макромолекул пояснюється так. Атоми можуть обертатися навколо молекулярного ланцюга. Кут повороту (він може бути невеликим) сусідніх атомів складається при їхньому спільному русі в один бік, і, якщо ланцюг досить довгий, то в ньому знайдуться такі атоми, на яких сумарне обертання виявиться кратним 360° , тобто повне обертання. Частина ланцюга, у якій у результаті сумарного обертання атомів відбувається повне обертання, називається сегментом. Чим менша довжина сегмента, тим більша гнучкість ланцюга. До найбільш гнучких відносяться макромолекули каучуку, а найбільш жорстких – молекули целюлози (15–20 та кілька сотень моно-

мерних ланок відповідно). Полімери з гнучкими макромолекулами, наприклад, каучук, здатні оборотно деформуватися на кілька сотень відсотків, і при цьому обсяг полімеру залишається практично незмінним. Звичайні кристалічні тіла деформуються лише на кілька відсотків, а обсяг їх при розтягуванні збільшується. При розтягуванні полімерів відбувається впорядкування їхньої структури, отже, зменшення ентропії та виділення теплоти.

Внаслідок великої різниці у швидкості дифузії високомолекулярної сполуки та низькомолекулярного розчинника часто першою стадією процесу розчинення є проникнення маленьких молекул розчинника у простір між ланками полімерного ланцюга. Відбувається збільшення об'єму полімерного зразка. Це називається набуханням, яке перетворюється на власне розчинення (необмежене набухання) у разі, якщо між макромолекулярними ланцюгами, які розсувають молекули розчинника, відсутні поперечні хімічні зв'язки. Ці ланцюги, що відокремлюються один від одного, набувають можливість розподілятися за об'ємом розчинника. У полімерних матеріалах, що мають сітчасту структуру, розчинення неможливе, і процес закінчується набуханням (обмежене набухання).

Кількісною характеристикою обмеженого набухання є ступінь набухання. Її визначають гравіметричним способом: зважують зразок до і після набухання та обчислюють за формулою:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{g}{m_0}, \quad (26.1)$$

де m – наважка набряклого зразка; m_0 – наважка вихідного зразка, g – маса розчинника, який поглинув полімер. Визначають і об'ємним методом, вимірюючи об'єм зразка до і після набухання

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0},$$

де V – об'єм набряклого зразка; V_0 – вихідний об'єм.

Вплив поперечних зв'язків на здатність набухання добре ілюструє приклад з каучуком. Як відомо, невулканізований, тобто той, що не містить поперечних зв'язків, каучук необмежено набухає у вуглеводнях, утворюючи розчини. Вулканізований каучук – гума, містить поперечні сульфідні зв'язки і набухає обмежено. Ебоніт, що є каучуком з дуже «густою» просторовою сіткою, набухає значно мен-

ше. Ступінь набухання слабо вулканізованого каучуку становить 800–1000, а ебоніту трохи більше 150 %.

Про вплив природи розчинника на ступінь набухання можна судити за даними, отриманими для полістиролу, зшитого дивінілбензолом, в органічних рідинах (ав виражено %): хлороформ – 1100, толуол – 1000, циклогексан – 100, гексан – 20, н-гесіловий спирт – 4.

Порівняно невеликі молекули або молекули, що мають глобулярну будову, забезпечують полімерам розчинення без набухання.

Процес набухання описується рівнянням, аналогічним рівнянню незворотної реакції першого порядку:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{\max} - \alpha_t), \quad (26.2)$$

- α_t – ступінь набухання в момент часу t ;
- $\alpha_{\max}$ – рівноважний ступінь набухання;
- k – константа швидкості набухання, що залежить від властивостей полімеру, розчинника та розмірів зразка (зменшення товщини зразка підвищує значення k).

Після інтегрування цього рівняння отримують:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}. \quad (26.3)$$

Тангенс кута нахилу лінійної залежності цієї функції від часу відповідає значенню k (рис. 26.2).

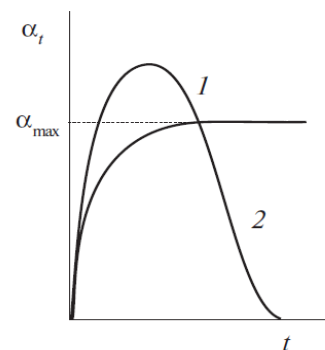


Рисунок 26.1. Кінетичні криві: 1 – обмеженого, 2 – необмеженого набухання

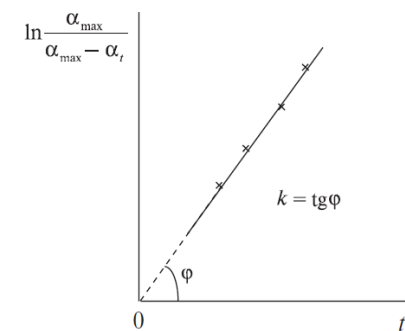


Рисунок 26.2. Залежність $\ln(\alpha_{\max} / \alpha_{\max} - \alpha_t)$ від часу перебігу набухання

Хід роботи

- Зважену пластинку желатину (0,2–0,4 г) поміщають пінцетом у склянку з 50 мл води, фіксуючи час початку експерименту.
- Через визначені інтервали часу здійснюють зважування пластинки, що набухає.
- Перед кожним зважуванням поверхню пластинки висушують фільтрувальним папером.
- Отримані експериментальні дані та результати розрахунків записують у таблицю.

Температура, °C ...

Маса желатини до набухання m_0 , г ...

$\rho(H_2O)$, г/мл ...

$\alpha_{max} = \dots$

Проміжок часу від початку до сліду t , хв	Маса пластинки, що набухає m , г	Маса поглиненої води g , г	α_t	α_{max} $-\alpha_t$	$\frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha_t}$	$\ln \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha_t}$	k , $хв^{-1}$	$k_{сер}$, $хв^{-1}$

Обробка результатів

- Обчислюють масу води, поглинутої желатином, для кожного проміжку часу.
- За рівнянням (26.1) визначають ступінь набухання та будують графік залежності ступеня набухання від часу.
- Визначають рівноважний ступінь набухання.
- Для кожного проміжку часу розраховують константу швидкості набухання за рівнянням (26.3) та знаходять її середнє значення.
- Будують графік (рис. 26.3) і визначають значення k .

Контрольні запитання

- Що таке високомолекулярні сполуки? Які їхні класифікаційні ознаки?
- Як відбувається процес набухання полімерів?
- Чим відрізняється обмежене та необмежене набухання?

- Які кількісні характеристики набухання використовують для його опису?
- Як визначається швидкість набухання високомолекулярних сполук?
- До біополімерів відноситься:

- поліетилен
- бензен
- білок
- пептид

7. Яку назву має зв'язок $—CO—NH—$?

- карбонільний
- карбоксильний
- нітрильний
- пептидний

8. Як змінюються властивості білків в залежності від рН?

- у кислому середовищі посилюються основні, а в лужному – кислотні;
- у лужному середовищі посилюються основні, а в кислому – кислотні;
- у кислому середовищі посилюються і основні, і кислотні властивості;
- у лужному середовищі посилюються і основні, і кислотні властивості.

9. В ізоелектричній точці білки:

- мінімально розчиняються і мають мінімальний ступінь набухання;
- максимально розчиняються і мають мінімальний ступінь набухання;
- мінімально розчиняються і мають максимальний ступінь набухання;
- максимально розчиняються і мають максимальний ступінь набухання;

10. Оберіть сполуку, яка не належить до природних полімерів:

- хітозан, білки
- каучук, гутаперча
- мальтоза, лактулоза
- альгінові кислоти, гепарин

11. Як називається частина молекули полімеру, у якій відбувається обертання на 360 °?
- а) фібрила;
 - б) глобула;
 - в) ланцюг;
 - г) сегмент.

12. Результатом проникнення маленьких молекул розчинника у простір між ланками полімерного ланцюга є:
- а) розчинення;
 - б) деструкція;
 - в) набухання;
 - г) гідроліз.

13. Якщо між макромолекулярними ланцюгами, які розсувають молекули розчинника, відсутні поперечні хімічні зв'язки відбувається:
- а) набухання;
 - б) деструкція;
 - в) розчинення;
 - г) гідроліз.

14. Характеризуються обмеженим набуханням полімери, які мають структуру:
- а) сітчасту;
 - б) лінійну;
 - в) глобулярну;
 - г) фібрилярну.

15. Оберіть рядок полімерів за збільшенням їх здатності до набухання:
- а) каучук > гума > ебоніт;
 - б) каучук < гума < ебоніт;
 - в) гума > ебоніт > каучук;
 - г) гума < ебоніт < каучук.

РЕКОМЕНДОВАНА ТА ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Брускова Д.-М. Я., Кушевська Н. Ф., Малишев В. В. Фізична та колоїдна хімія : підруч. Київ: Університет «Україна», 2020. 530 с.
2. Аналітична хімія : навч. посіб. / О. Іващенко та ін. Полтава : ПДМУ, 2023. 162 с.
3. Кобаса І. М., Воробець М. М. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : навч. посіб. Чернівці : Рута, 2022. 160 с.
4. Аналітична хімія. 2-е вид. / В. А. Копілевич та ін. Київ : ДДП «Експо-Друк», 2020. 260 с.
5. Фізична хімія ONLINE. Ч. II. Термодинаміка та рівноваги : навч. посіб. для студентів інженерно-хімічних спеціальностей / Руднева С. І., Сахненко М. Д., Некрасов О. П., Дженюк А. В. Харків : ФОП Панов А. М., 2023. 308 с.
6. Фізична та колоїдна хімія / Самойленко С. О., Отрошко Н. О., Аксьонова О. Ф., Добровольська В. О. Київ : Світ книг, 2020. 340 с.
7. Аналітична хімія (якісний аналіз) : навч. посіб. / Г. О. Сирова та ін. Харків, 2019. 131 с.
8. Слободнюк Р. Є. Курс аналітичної хімії : навч. посіб. Херсон : ОЛДІ ПЛЮС, 2020. 256 с.
9. Стрельцова О. О., Тимчук А. Ф., Менчук В. В. Колоїдно-хімічні властивості емульсій та пін : електрон. метод. посіб. Одеса: Одеський. націон. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2023. 43 с.
10. Тимчук А. Ф., Менчук В. В. Фізична хімія : навч.-метод. посіб. Одеса : Одеський націон. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. 118 с.
11. Аналітична хімія. Якісний аналіз : практикум / Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Гузенко О. М., Хома Р. Є. Одеса: Одеський націон. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2020. 118 с.
12. Фізична та колоїдна хімія. Лабораторний практикум: Навч. посіб. для студ. вищ. фармац. навч. закладів / В.І. Кабачний, В.П. Колеснік, Л.Д. Грицан та ін.; За ред. В.І. Кабачного. Х.: ВидДво НФаУ: Золоті сторінки, 2004. 200 с.

13. Петрушина Г. О., Киприч В. В. Аналітична хімія : практикум. Дніпропетровськ: «Принтхаус Римм», 2014. 166 с.

14. Петрушина Г. О. Загальна та неорганічна хімія : курс лекцій. Дніпро: ВТК «Друкар», 2022. 260 с.

15. Чигвінцева О. П., Токар А. В. Фізична хімія : курс лекцій. Дніпро: «ФОП Середняк Т. К.», 2019. 172 с.

16. Bansal, P. Maths in Chemistry: Numerical Methods for Physical and Analytical Chemistry. Berlin: De Gruyter, 2020. 196 p.

17. Goyal, A., Kumar, H. (ed.) Advanced Techniques of Analytical Chemistry. Vol. 1. Bentham Books, 2022. 148 p.

18. Pandian, P. S., Sridevi, G., Indirani, R., Surendran, U. Analytical Chemistry: An Introduction. New India : Publishing Agency, 2021. 169 p.

19. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. Fundamentals of Analytical Chemistry, Tenth Edition. Boston: Cengage Learning, 2021. 1165 p.

ДОДАТОК

Таблиця 1

ІНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДУ ДЕЯКИХ ІНДИКАТОРІВ

Індикатор	Область pH	pT	Зміна кольору в області переходу
Метилловий оранжевий	3,1-4,4	4,0	жовтий → рожевий
Метилловий червоний	4,4-6,2	5,5	жовтий → рожевий
Лакмус	5,0-8,0	7,0	синій → червоний
Фенолфталеїн	8,0-10	9,0	малиновий → безбарвний

Таблиця 2

КРІОСКОПІЧНІ ТА ЕБУЛІОСКОПІЧНІ СТАЛІ ДЕЯКИХ РОЗЧИННИКІВ

Розчинник	Кріоскопічна стала, °C	Ебуліоскопічна стала, °C
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,14	2,57
Хлороформ	4,90	3,88
Оцтова кислота	3,90	3,10
Діетиловий етер	1,73	2,02
Анілін	5,87	3,22
Ацетон	2,40	1,48
Етанол	—	1,2

Таблиця 3

КОНЦЕНТРАЦІЇ І ГУСТИНИ ДЕЯКИХ КОНЦЕНТРОВАНИХ КИСЛОТ

Речовина	Молярна маса, г/моль	Масова частка, %	C_m , моль/л	ρ , г/мл
HCl	36,46	36,23	11,73	1,180
H ₂ SO ₄	98,07	95,72	17,91	1,835
HNO ₃	63,01	70,39	15,81	1,415
H ₃ PO ₄	98,0	85,54	14,75	1,690
CH ₃ COOH	60,05	99,9	17,50	1,050
HClO ₄	100,46	70,15	11,70	1,675

Таблиця 4

**КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ДЕЯКИХ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ
(ПРИ 25 °С)**

Назва 1	Формула 2	Константа дисоціації 3
Кислоти		
Нітритна (азотиста)	HNO_2	$K_1 = 5,1 \cdot 10^{-4}$
Ортоборатна	H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$
Тетраборатна	$H_2B_4O_7$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$
		$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-8}$
Йодатна (йоднувата)	HIO_3	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-1}$
Гіпойодитна (йодноватиста)	HIO	$K_1 = 2,3 \cdot 10^{-11}$
Ортоарсенітна	H_3AsO_3	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-4}$
		$K_2 = 1,7 \cdot 10^{-7}$
		$K_3 = 3,0 \cdot 10^{-12}$
Метаарсенітна	$HAsO_2$	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$
Гідроген пероксид	H_2O_2	$K_1 = 2,4 \cdot 10^{-12}$
Дихроматна	$H_2Cr_2O_7$	$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-2}$
Ортосилікатна	H_4SiO_4	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-11}$
		$K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$
		$K_3 = 2,0 \cdot 10^{-14}$
Сульфатна (сірчана)	H_2SO_4	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$
Сульфітна (сірчиста)	H_2SO_3	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$
		$K_2 = 6,8 \cdot 10^{-8}$
Сульфідна (сірководнева)	H_2S	$K_1 = 6,8 \cdot 10^{-8}$
		$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$
Ціанідна (синильна)	HCN	$K_1 = 7,2 \cdot 10^{-10}$
Карбонатна (вугільна)	H_2CO_3	$K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$
		$K_2 = 5,6 \cdot 10^{-17}$
Ортофосфатна	H_3PO_4	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$
		$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$
		$K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13}$
Фосфітна (фосфориста)	H_3PO_3	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-3}$
		$K_2 = 7,0 \cdot 10^{-7}$
Гіпохлоритна (хлорнуватиста)	$HClO$	$K_1 = 3,0 \cdot 10^{-8}$

1	2	3
Селенатна	H_2SeO_4	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-2}$
Селенітна	H_2SeO_3	$K_1 = 2,4 \cdot 10^{-3}$
Флуоридна (плавикова)	HF	$K_1 = 6,8 \cdot 10^{-4}$
Оксалатна (щавлева)	$H_2C_2O_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$
		$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$
Етанова (оцтова)	CH_3COOH	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-5}$
Амінооцтова (гліцин)	H_2N-CH_2-COOH	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-10}$
Бензойна	C_6H_5COOH	$K_1 = 6,2 \cdot 10^{-5}$
Тартратна (винна)	$(CHOH)_2(COOH)_2$	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-4}$
		$K_2 = 4,3 \cdot 10^{-5}$
Метанова (мурашина)	$HCOOH$	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-4}$
Дихлороцтова	$CHCl_2COOH$	$K_1 = 5,0 \cdot 10^{-2}$
Трихлороцтова	CCl_3COOH	$K_1 = 2,0 \cdot 10^{-1}$
Молочна	$CH_3CHOH-COOH$	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-4}$
Основи		
Амоніаку розчин	$NH_3 + H_2O$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Барій гідроксид	$Ba(OH)_2$	$K_2 = 2,3 \cdot 10^{-1}$
Берилій гідроксид	$Be(OH)_2$	$K_2 = 5,0 \cdot 10^{-11}$
Кальцій гідроксид	$Ca(OH)_2$	$K_2 = 4,0 \cdot 10^{-2}$
Літій гідроксид	$LiOH$	$K_1 = 6,8 \cdot 10^{-1}$
Плюмбум гідроксид	$Pb(OH)_2$	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$
		$K_2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$
Аргентум гідроксид	$AgOH$	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-4}$
Цинк гідроксид	$Zn(OH)_2$	$K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$
Гідроксиламін	$NH_2OH + H_2O$	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-9}$

Таблиця 5

ПОКАЗНИКИ ЗАЛОМЛЕННЯ РОЗЧИНІВ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ

ω , %	$[n]_D^{20}$	ω , %	$[n]_D^{20}$	ω , %	$[n]_D^{20}$	ω , %	$[n]_D^{20}$	ω , %	$[n]_D^{20}$
5	1,33616	25	1,35044	45	1,35973	65	1,36402	85	1,36471
10	1,33962	30	1,35349	50	1,36117	70	1,36455	90	1,36419
15	1,34326	35	1,35594	55	1,36233	75	1,36482	95	1,36310
20	1,34695	40	1,35800	60	1,36328	80	1,36489	100	1,36130

Таблиця 6

ПОКАЗНИКИ ЗАЛОМЛЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ САХАРОЗИ

ω , %	$[n]_D^{20}$	ω , %	$[n]_D^{20}$	ω , %	$[n]_D^{20}$	ω , %	$[n]_D^{20}$	ω , %	$[n]_D^{20}$
1	1,33443	18	1,36053	35	1,3902	52	1,4242	69	1,4627
2	1,33588	19	1,36218	36	1,3920	53	1,4264	70	1,4651
3	1,33733	20	1,36384	37	1,3939	54	1,4285	71	1,4676
4	1,33880	21	1,36551	38	1,3958	55	1,4307	72	1,4700
5	1,34027	22	1,36719	39	1,3978	56	1,4329	73	1,4725
6	1,34176	23	1,36888	40	1,3997	57	1,4351	74	1,4749
7	1,34326	24	1,37059	41	1,4016	58	1,4373	75	1,4774
8	1,34477	25	1,3723	42	1,4036	59	1,4396	76	1,4799
9	1,34629	26	1,3740	43	1,4056	60	1,4418	77	1,4825
10	1,34783	27	1,3758	44	1,4076	61	1,4441	78	1,4850
11	1,34937	28	1,3775	45	1,4096	62	1,4464	79	1,4876
12	1,35093	29	1,3793	46	1,4117	63	1,4486	80	1,4901
13	1,35250	30	1,3811	47	1,4137	64	1,4509	81	1,4927
14	1,35408	31	1,3829	48	1,4158	65	1,4532	82	1,4954
15	1,35567	32	1,3847	49	1,4179	66	1,4555	83	1,4980
16	1,35728	33	1,3865	50	1,4200	67	1,4579	84	1,5007
17	1,35890	34	1,3883	51	1,4221	68	1,4603	85	1,5033

- для води $[n]_D^{20} = 1,33299$

Таблиця 7

ПОКАЗНИКИ ЗАЛОМЛЕННЯ ДЕЯКИХ ІНДИВІДУАЛЬНИХ РЕЧОВИН

Речовина	$[n]_D^{20}$	Речовина	$[n]_D^{20}$
Акрилова кислота	1,4224	Етиловий спирт	1,3614
Алліловий спирт	1,4135	Ізоаміловий спирт	1,4058
Анілін	1,5863	Ізобутиловий спирт	1,3977
Ацетон	1,3591	Ізопропіловий спирт	1,3776
Ацетонітрил	1,3442	Каприлова кислота	1,4275
Бензен	1,5017	Капронова кислота	1,4144
Бутилацетат	1,3866	Масляна кислота	1,3991
Бутиловий спирт	1,3991	Метанова кислота	1,3714
Валеріанова кислота	1,4086	Метиловий спирт	1,3312
Гексан	1,3754	Молочна кислота	1,4414
Гліцерин	1,4729	Толуол	1,4969
Діоксан-1,4	1,42241	Оцтова кислота	1,3698
Етиленгліколь	1,4319	Хлороформ	1,4464

Таблиця 8

ГРУПИ КАТІОНІВ. АМІАЧНО-ФОСФАТНА КЛАСИФІКАЦІЯ

Група катіонів	I	II		III	IV	V
		а)	б)			
Катіони	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}	Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{III}	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^{V} , As^{III} , As^{V}	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}
Груповий реагент	Немає	$(NH_4)_2HPO_4$ у сильно аміачному середовищі		NH_4OH	HNO_3	$NaCl$
Характеристика групи	Хлориди, сульфати і гідроксиди розчинні у воді	Фосфати нерозчинні у воді		Фосфати розчинні в NH_4OH з утворенням аміакатів	Утворюються нерозчинні осадки кислот	Хлориди нерозчинні у воді і розв. розчинах кислот
		Розчинні в оцтовій кислоті	Нерозчинні в оцтовій кислоті			

Таблиця 9

ГРУПИ АНІОНІВ

I							
Група	F ⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	SiO ₃ ²⁻
Реагент	BaCl ₂ – білі осадки						
Характеристика	Розч. у надл. кислот, NH ₄ Cl	-	Розчинні у кислотах				Осад з кислотами
			SO ₂ ↑	CO ₂ ↑	SO ₂ ↑, S↓	безбарвн.	
Дія AgNO ₃ на розчини аніонів	-	Ag ₂ SO ₄	Ag ₂ SO ₃	Ag ₂ CO ₃	Ag ₂ S ₂ O ₃	Ag ₃ PO ₄ ↓	Ag ₂ SiO ₃ ↓
		Білий осад		Білий осад, що чорніє		Жовтий	Білий
II							
Група							
Аніони	Cl ⁻		Br ⁻		I ⁻	S ²⁻	
Реагент	AgNO ₃						
	AgCl↓ – білий	AgBr↓ – жовтуватий	AgI↓ – жовтий	Ag ₂ S↓ – чорний			
Дія HNO ₃	-		Br ₂		I ₂	H ₂ S↑	
III							
Група							
Аніони	NO ₂ ⁻		NO ₃ ⁻				
Реагент	Немає						
Дія KI	NO↑, I ₂		-				

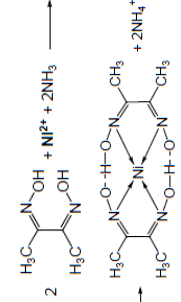
ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КАТІОНІВ ТА АНІОНІВ

Таблиця 10

№ групи	Іон	Реагент	Аналітичний ефект	Рівняння реакції	Характеристика
1	2	3	4	5	6
Якісний аналіз катіонів					
I	K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	Групового реагенту немає			
	K ⁺	Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	Жовтий дрібнокристалічний осад	$2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] = K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow + 2NaCl$	Присутність лугів і сильних кислот, солей амонію заважають реакції. Умови: а) слабкі кислоти (розведений розчин оцтової кислоти); б) у достатньо концентрованих розчинах іонів K ⁺ .
		NaHC ₄ H ₄ O ₆	Білий кристалічний осад	$KBr + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6 \downarrow + NaBr$	Умови: а) слабкі кислоти середовище; б) концентрація іонів K ⁺ має бути достатньо великою; в) реакцію слід проводити при охолодженні у відсутності іонів NH ₄ ⁺ .
		Забарвлення полум'я	Біло-фіолетовий колір		
	Na ⁺	K[Sb(OH) ₆]	Білий кристалічний осад	$NaCl + K[Sb(OH)_6] = Na[Sb(OH)_6] \downarrow + KCl$	Умови: а) концентрація солі натрію має бути достатньо високою; б) на холоді; в) не повинно бути солей амонію; г) нейтральне або слабколужне середовище.
		Мікрокристало-скопична Zn(UO ₂) ₃ (C ₂ H ₃ O ₂) ₈	Зеленувато-жовтий кристалічний осад	$CH_3COONa + Zn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_8 + 9H_2O = NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O \downarrow$	Нейтральне або лужне середовище, не заважає присутності іонів K ⁺ , NH ₄ ⁺
		Забарвлення полум'я	Інтенсивно-жовтий колір		

1	2	3	4	5	6
II а)	NH ₄ ⁺	Лути під час нагрівання	Забарвлення індикаторного папірця у синій колір, запах аміаку	$NH_4Cl + KOH = NH_3 \uparrow + KCl + H_2O$	
		Реактив Несслера (K ₂ [HgI ₄] з KOH)	Червоно-бурий осад	$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH = \left[\begin{array}{c} \text{Hg} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{Hg} \end{array} \right] \downarrow + 7KI + KCl + 3H_2O$	Дуже чутлива і придатна для виявлення навіть «слідів» іону NH ₄ ⁺ .
	Ba ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄ у сильно аміачному середовищі	Білі осад	$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH + 5H_2O = MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \downarrow + 2NaCl$	Фосфати нерозчинні у воді, але розчинні в оцтовій кислоті
	Mg ²⁺	Ідкі лути у відсутності солей амонію	Білий аморфний осад	$MgSO_4 + 2NaOH = Mg(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$	Використовують для відокремлення магнію від катіонів І групи
		О-оксихінолін в аміачному середовищі	Жовто-зелений кристалічний осад	$Mg^{2+} + 2HC_9H_6NO \rightleftharpoons Mg(C_9H_6NO)_2 \downarrow + 2H^+$	Осад розчиняється в кислотах
		Магnezон-І або магnezон-ІІ	Синій колір		У лужному середовищі
		Хромоген чорний	Винно-червоний		
Ca ²⁺		(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ у підкислених розчинах	Білий дрібнокристалічний осад	$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 \downarrow + 2NH_4Cl$	Осад розчиняється в мінеральних кислотах, але не розчиняється в оцтовій кислоті. Ba ²⁺ , Mg ²⁺ , Sr ²⁺ також випадають в осад
		Сульфат-іон	Білий осад	$CaCl_2 + Na_2SO_4 = CaSO_4 \downarrow + 2NaCl$	достатньо концентровані розчини, осад розчиняється в сульфаті амонію
		Забарвлення полум'я	Цегляно-червоний		
Ba ²⁺		C ₂ O ₇ ²⁻ у присутності натрій ацетату	Жовтий осад	$K_2C_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O + 2CH_3COONa = 2BaCrO_4 \downarrow + 2KCl + 2NaCl + 2CH_3COOH$	
		забарвлення полум'я	Жовто-зелений		

1	2	3	4	5	6
	Sr^{2+}	Амоній сульфат або сульфатна кислота	Білий осад	$\text{SrCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SrSO}_4 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$	Як реагент можна використовувати гіпсову воду. При нагріванні з насиченим розчином осаджує.
	Mn^{2+}	Забарвлення потум'я Пломбум(IV) оксид у присутності HNO_3 при нагріванні $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Малиново-червоний Малиново-фіолетовий розчин Жовтий осад	$2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{HMnO}_4 + 5\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnBr}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{MnS} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Br}$	заважає надлишок солі марганцю (II) та інші відновники
	Fe^{3+}	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Темно-синій осад «берлінської блакиті»	$4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$	кисле середовище при $\text{pH} < 3$
II б)	$\text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{\text{III}}$	NH_4SCN або KSCN $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ у сильно аміачному середовищі	Червоний колір Білі осад	$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ $\text{FeCl}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{NaCl}$	Фосфати нерозчинні у воді та в оптовій кислоті
	Fe^{2+}	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Темно-синій осад «турбулевої сині»	$3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$	Нейтральне або слабкокислое середовище
	Cr^{3+}	H_2O_2 у лужному середовищі при нагріванні	Забарвлення із зелено-фіолетового переходить у жовте	$2\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaCl}$	
	Al^{3+}	NH_4OH	Білий осад	$\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$	
III	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	NH_4OH	Розчинні в NH_4OH з утворенням аміакатів	св.-синій осад, синій розчин, тем.-зелений осад, бурий роз-н, блакитний осад, блакитн. роз-н, білі осадн. безбарвні розчини	
	Zn^{2+}	Сірководень у присутності натрі ацетату	Білий осад	$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{ZnS} \downarrow + 2\text{HCl}$	

1	2	3	4	5	6
	Co^{2+}	Концентрований розчин амоній роданіду	Інтенсивно-малиновий розчин	$\text{CoCl}_2 + 4\text{NH}_4\text{SCN} = (\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4] + 2\text{NH}_4\text{Cl}$	Забарвлює суміш діетилового ефіру та амілового спирту в інтенсивно-синій колір
	Ni^{2+}	Водно-сп. розчин диметилглюксиму	Рожево-червоний осад	$2 \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{N} \text{---} \text{OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{N} \text{---} \text{OH} \end{array} + \text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow$ 	У присутності концентрованого розчину аміаку
	Cu^{2+}	NaOH , KOH при нагріванні NH_4OH	Аморфний блакитний осад, чорний осад	$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{NH}_4\text{OH} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	У надлишку лугу і при нагріванні осад частково розчиняється: $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$
	Hg_2^{2+}	H_2S	Осад чорного кольору	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{Hg}_2\text{S} \downarrow + 2\text{HNO}_3$ $\text{Hg}_2\text{S} = \text{HgS} + \text{Hg}$	
IV	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{\text{IV}}, \text{Sb}^{\text{III}}, \text{Sb}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{III}}, \text{As}^{\text{V}}$	Груповий реагент HNO_3	Утворюються нерозчинні осадні кислоти		
	As^{3+}	H_2S	Жовтий осад	$2\text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} + 6\text{HCl} = \text{As}_2\text{S}_3 \downarrow + 6\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$	Розчиняється у натрій сульфіді: $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} = 2\text{Na}_3\text{AsS}_3$
	As^{5+}	H_2S	Жовтий осад	$2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 5\text{H}_2\text{S} + 6\text{HCl} = \text{As}_2\text{S}_5 \downarrow + 6\text{NaCl} + 8\text{H}_2\text{O}$	Розчиняється в Na_2S : $\text{As}_2\text{S}_5 + 3\text{Na}_2\text{S} = 2\text{Na}_3\text{AsS}_4$, також в лугах, амоній карбонати і концентрований HNO_3

1	2	3	4	5	6
V	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	NaCl	Білий осад		Хлориди нерозчинні у воді і розв. розчинах кислот
	Ag^+	NaCl	Білий осад	$\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$ $\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{HNO}_3 = \text{AgCl} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	Не розчиняється в розведених кислотах (HNO_3 і H_2SO_4), але легко розчиняється в розчинах аміаку, амоній карбонату, калій ціаніду, натрій тіосульфату. Під час нагрівання осад розчиняється в конц. HCl
		K_2CrO_4	Цеглисто-червоний осад	$2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow + 2\text{KNO}_3$	$\text{pH}=6,5-7,5$; осад добре розчиняється HNO_3 й аміаку
		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Темно-червоний осад	$2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \downarrow + 2\text{KNO}_3$	Осад добре розчиняється в HNO_3 й аміаку, погано – в оцтовій кислоті
	Pb^{2+}	KI	Жовтий осад	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2 \downarrow$	Осад розчиняється у розчині оцтової кислоти
	Hg_2^{2+}	Na_2S KI	Чорний осад Зелений осад	$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS} \downarrow$ $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{I}^- = \text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow$	Осад розчиняється у HNO_3 Осад розчиняється у надлишку KI з утворенням комплексного іону $[\text{HgI}_4]^{2-}$
		K_2CrO_4	Червоний осад	$\text{Hg}_2^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Hg}_2\text{CrO}_4 \downarrow$	Осад розчиняється у HNO_3

1	2	3	4	5	6
Аналітична класифікація аніонів					
I	$\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{SiO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{BO}_3^{3-}, \text{F}^-, \text{AsO}_4^{3-}, \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{MnO}_4^-$	BaCl_2 у нейтральному або слабко-лужному розчині	Білий кристалічний осад	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaCl}_2 = \text{BaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$ $\text{BaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{BaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSiO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$ $\text{BaSiO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow + \text{BaCl}_2$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaHPO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$	Сульфати нерозчинні у воді і кислотах Осад легко розчиняється у хлоридній і оцтовій кислотах, барій карбонат і сульфат – з виділенням газу, а $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – жовтого осаду вільної сірки Осад барій силікату розчиняється в сильних кислотах з утворенням драглистого осаду силікатних кислот Осад розчиняється у кислотах
II	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}, \text{SCN}^-$	Груповий реагент AgNO_3	Білий осад Жовтуватий осад Жовтий осад Чорний осад		Солі срібла нерозчинні у воді і розведених нітратній кислоті
	Cl^-	AgNO_3	Білий осад	$\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$ $\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{HNO}_3 = \text{AgCl} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	Осад AgCl легко розчиняється у NH_4OH . При підкисленні знов випадає осад
		$\text{MnO}_2, \text{PbO}_2, \text{KMnO}_4$ у кислому середовищі	Знебарвлення KMnO_4	$10\text{NaCl} + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Cl}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	Аніони I^-, Br^- заважають проведенню цієї реакції
	Br^-	AgNO_3	Жовтуватий осад	$\text{KBr} + \text{AgNO}_3 = \text{AgBr} \downarrow + \text{KNO}_3$ $\text{AgBr} + 2\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$	Не розчиняється в нітратній кислоті, але розчиняється в NH_4OH , натрій тіосульфаті та калій ціаніді з утворенням комплексних сполук

1	2	3	4	5	6
		Хлорна вода	Виділяється вільний бром жовтого-коричневого кольору	$2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 = \text{Br}_2 + 2\text{NaCl}$	При $\text{pH}=5-7$; чотирихлористий вуглець, хлороформ, сірковуглець забарвлюються у коричневий колір
	I^-	AgNO_3	Блідо-жовтий осад	$\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} \downarrow + \text{KNO}_3$ $\text{AgI} + 2\text{KCN} = \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{KI}$ $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2 \uparrow$	Не розчиняється в нітратній кислоті та амоній гідроксиді, а розчиняється в натрій тіосульфаті і калій ціаніді
		Хлорна вода у кислому середовищі	Забарвлює крохмаль у синій колір, а органічні розчинники – у фіолетовий		У надлишку хлорної води фіолетове забарвлення зникає внаслідок утворення йодатної кислоти: $5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^-	Групового реактиву не існує			
	NO_3^-	Дифеніламін $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ у сильно-кислому середовищі Металічна мідь у концентрованій сульфатній кислоті	Інтенсивно-синій колір		При подальшому окисненні переходить у сполуку білого кольору
			Блакитне забарвлення розчину, бурий газ	$3\text{Cu} + 8\text{NaNO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	
	NO_2^-	KI в слабкокислому середовищі	Буре забарвлення, крохмаль - у синій колір	$2\text{KNO}_2 + 2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	
		Сульфанілова кислота і α -нафтиламін (реактив Грісса)	Червоне забарвлення		У присутності CH_3COOH
	CH_3COO^-	HCl FeCl_3	Запах оцту Червоно-бурий осад	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ $3\text{FeCl}_3 + 9\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2(\text{OH})] \downarrow + 9\text{NaCl} + 3\text{CH}_3\text{COOH}$	

ДЛЯ НОТАТОК

Навчальне видання

Петрушина Галина Олександрівна

АНАЛІТИЧНА, ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Лабораторний практикум

Друкується в авторській редакції

Відповідальний за випуск Г. О. Петрушина

Комп'ютерна верстка Г. О. Петрушина

Підписано до друку 04.04.2025. Формат 60x84/16.
Папір офсетний. Друк цифровий. Ум. друк. арк 10,93.
Наклад 20 пр. Зам. № 45.

Видавництво та друкарня ПП «ЛІРА ЛТД»
Вул. Наукова, 5, м. Дніпро, 49107
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 6042 від 26.02.2018.
dnipro.lira@gmail.com | +38 (067) 561-57-05 | lira.dp.ua