

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

До 200-річчя НФаУ

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Лабораторний практикум

Навчальний посібник для студентів
вищих фармацевтичних навчальних закладів
і фармацевтичних факультетів вищих медичних
навчальних закладів III–IV рівнів акредитації

*За загальною редакцією
професора В.І. Кабачного*

Харків
Видавництво НФаУ
«Золоті сторінки»
2004

УДК 541.1+541.18 (075.8)

ББК 24.5+24.6

Ф 48

*Рекомендовано ЦМК з вищої медичної освіти МОЗ України
(лист 23-01-25/130 від 01.01.2004 р.).*

Автори: *В.І. Кабачний, В.П. Колеснік, Л.Д. Грицан, Л.К. Осіпенко, Я.А. Лабужева, Т.О. Томаровська, Л.П. Капустіна, Н.І. Горбунова, М.Є. Блажеєвський, М.М. Івашура.*

Рецензенти:

В.І. Лебідь, доктор хімічних наук, професор Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна;

В.В. Болотов, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії Національного фармацевтичного університету;

Кафедра фізичної хімії Національного технічного університету «ХПІ» (завідувач кафедри, доктор фізико-математичних наук, професор *В.М. Кошкін*; доцент кафедри, кандидат хімічних наук *Ю.І. Долженко*);

Кафедра загальної, біонеорганічної та фізколоїдної хімії Львівського національного медичного університету ім. Данила Галицького (завідувач кафедри, кандидат фармацевтичних наук, доцент *В.В. Огуцов*; доцент кафедри, кандидат хімічних наук *В.Й. Роговик*).

Ф 48

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.: Вид-во НФаУ: Золоті сторінки, 2004. — 200 с.

ISBN 966-615-210-X

ISBN 966-8494-30-X

Посібник містить лабораторні роботи, контрольні питання і задачі з основних розділів курсу фізичної та колоїдної хімії.

Перед кожним розділом і лабораторною роботою є коротка теоретична частина, наведена методика проведення експерименту та обробки отриманих даних, причому передбачено декілька варіантів роботи переважно із використанням біологічно активних, лікарських і допоміжних речовин як об'єктів дослідження.

Рекомендується студентам всіх спеціальностей і форм навчання фармацевтичних вузів і факультетів III–IV рівнів акредитації.

Посібник може бути корисним викладачам, аспірантам, а також практичним працівникам.

УДК 541.1+541.18 (075.8)

ББК 24.5+24.6

ISBN 966-615-210-X

ISBN 966-8494-30-X

© Кабачний В.І., Колеснік В.П.,
Грицан Л.Д. та ін., 2004

© НФаУ, 2004

ПЕРЕДМОВА

Фізична та колоїдна хімія як фундаментальна дисципліна в системі вищої фармацевтичної освіти є теоретичною базою спеціальних дисциплін: фармацевтичної, біологічної, токсикологічної хімії, технології фармацевтичних препаратів, технології парфумерно-косметичних засобів, клінічної фармації, біотехнології та ін. Для оволодіння їх основами недостатньо тільки теоретичних знань законів фізикоїдної хімії, необхідно освоєння фізико-хімічних методів вивчення різноманітних систем, придбання навичок експериментального дослідження із застосуванням сучасних приладів і обладнання, вміння обробляти і узагальнювати результати експерименту.

Посібник до лабораторних занять з фізичної та колоїдної хімії написано викладачами кафедри фізичної та колоїдної хімії Національного фармацевтичного університету на основі багаторічного досвіду роботи зі студентами. Зміст навчального посібника відповідає діючим програмам з фізичної та колоїдної хімії для студентів усіх спеціальностей і форм навчання вищих фармацевтичних навчальних закладів III–IV рівнів акредитації.

Структура навчального посібника дозволяє використовувати його як для проведення загального лабораторного практикуму, так і для спеціальних практикумів із урахуванням спеціалізації і профілю вузу.

Головна задача посібника полягає в тому, щоб допомогти студентам опанувати експериментальні методи дослідження термохімічних процесів, фазових рівноваг у дво- і трикомпонентних системах, колігативних властивостей розчинів, їх електричної провідності і рН, кінетики хімічних реакцій, поверхневих явищ, а також методи одержання і дослідження властивостей високодисперсних систем і високомолекулярних сполук.

Посібник містить 46 лабораторних робіт. Кожна робота складається з короткого теоретичного вступу (інформаційної частини), опису методики дослідження, послідовності виконання роботи і обробки експериментальних даних. Питання і задачі, які наведені наприкінці кожного розділу, повинні допомогти студентові та викладачеві перевірити засвоєння поданого теоретичного матеріалу.

Автори висловлюють глибоку вдячність професору В.І. Лебедю, професору В.М. Кошкіну, професору В.В. Болотову, доценту В.В. Огурцову, доценту Ю.І. Долженку, доценту В.Й. Роговик за детальне рецензування. Автори вдячні завідувачу науково-методичної лабораторії

з питань фармацевтичної освіти Національного фармацевтичного університету Л.Г. Кайдаловій за уважний перегляд рукопису і цінні поради. Автори висловлюють подяку співробітникам кафедри фізичної і колоїдної хімії Н.В. Ткаліч, С.П. Карповій, О.А. Лапєєвій та І.Ю. Антолик за допомогу в підготовці рукопису практикуму до друку.

Автори заздалегідь вдячні усім, хто висловить конструктивні зауваження і побажання з приводу даного видання.

ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ І СКОРОЧЕННЯ

A — абсолютна адсорбція	u — рухливість іонів
a — активність	V — об'єм
C — теплоємність	W — робота
C_p — теплоємність при $p = const$	W — корисна робота
C_V — теплоємність при $V = const$	x — молярна доля; питома адсорбція, моль/г
D — коефіцієнт дифузії	z — заряд іона
E_a — енергія активації	Γ — гіббсівська адсорбція (поверхневий надлишок), моль/м ²
E — електрорушійна сила; напруженість електричного поля; енергія	Γ_∞ — гранична адсорбція
F — число Фарадея; енергія Гельмгольца	α — ступінь дисоціації; ступінь набухання
G — енергія Гіббса	ε — діелектрична проникність
g — поверхнева активність	ε_0 — діелектрична стала
H — ентальпія	ζ — електрокінетичний (дзета-) потенціал
I — іонна сила розчину; інтенсивність світлорозсіяння; сила струму	θ — крайовий кут
i — ізотонічний коефіцієнт	η — коефіцієнт корисної дії; в'язкість
K — константа рівноваги	κ — питома електрична провідність
$K_{\text{A/B}}$ — коефіцієнт селективності	λ — молярна електрична провідність; довжина хвилі
k — константа швидкості реакції; константа Больцмана	μ — хімічний потенціал
M — молярна маса	ν — стехіометричний коефіцієнт; частинкова концентрація; число частинок
\overline{M}_w — середньомасова молекулярна маса	π — осмотичний тиск
\overline{M}_n — середньочисельна молекулярна маса	ρ — густина
N_A — число Авогадро	σ — поверхневий натяг
m — маса; молярна концентрація, моль/кг	τ — час; період напівперетворення
n — кількість речовини, моль; кінетичний порядок реакції	φ — електродний потенціал
p — тиск	φ_d — дифузійний потенціал
P — стеричний фактор	ξ — хімічна змінна
Q — кількість теплоти; кількість електрики	БАР — біологічно активна речовина
Q_p — тепловий ефект при $p = const$	ВМР — високомолекулярна речовина
Q_V — тепловий ефект при $V = const$	ГЛБ — гідрофільно-ліпофільний баланс
R — газова стала	ЕРС — електрорушійна сила
S — ентропія	ІЕТ — ізоелектрична точка
T — температура шкали Кельвіна	ККМ — критична концентрація міцелотворення
t — час, число переносу	ПАР — поверхнево-активна речовина
t° — температура шкали Цельсія	ПЕШ — подвійний електричний шар
U — внутрішня енергія; електрична напруга	

ВСТУП

Студент допускається до виконання кожної роботи у фізико-хімічній лабораторії після перевірки викладачем його рівня підготовки, знання методики досліду і правил роботи у лабораторії.

Вимоги щодо одержання допуску до виконання лабораторної роботи:

а) знання теоретичного матеріалу теми, послідовності виконання роботи, уміння користуватися необхідними приладами (див. інструкцію до приладу), посудом і хімічними реактивами;

б) наявність лабораторного журналу, в якому записані назва і мета роботи, коротке теоретичне обґрунтування, послідовність її виконання, таблиця для запису отриманих даних;

в) знання правил техніки безпеки при роботі з тими реактивами й апаратурою, що використовуються в даній лабораторній роботі.

Допуск до виконання роботи кожний студент одержує після індивідуальної співбесіди з викладачем.

Вимоги щодо оформлення виконаної лабораторної роботи:

а) отримані результати роботи заносять у таблицю і підписують у викладача;

б) проводять відповідні розрахунки і вказують розмірність отриманих величин. Графіки будують на міліметровому папері, координати точок тонко наносять на площині і позначають кружком, трикутником, квадратом або хрестом;

в) для обробки експериментальних даних можна використовувати засоби обчислювальної техніки (див. додатки).

Повністю оформлену лабораторну роботу студент зобов'язаний представити на підпис викладачу.

Загальні правила роботи у фізико-хімічній лабораторії:

а) робота в лабораторії проводиться студентами в халатах і шапочках;

б) на робочому місці не повинно бути портфелів, сумок та інших речей; вони можуть зберігатися в спеціально відведеному місці (шафа);

в) при роботі з хімічним посудом і обладнанням треба строго дотримуватись правил користування ними, не допускати псування, поломки устаткування і посуду. За зламані установки і розбитий посуд студенти несуть персональну відповідальність;

г) при роботі з реактивами необхідно дотримуватись особливої акуратності, захищаючи їх від усякого забруднення. Склянки з реактивами мають бути закриті пробками (кришками). Пробку необхідно класти на стіл так, щоб її частина, що входить у склянку, не стикалася з поверхнею столу для запобігання забруднення. Реактивну склянку після взяття реактиву негайно закривають пробкою (кришкою) і ставлять на призначене для неї місце. Відпрацьовані розчини органічних розчинників зливають в склянку для зливу й утилізації відходів (знаходиться під тягою), а не в раковину;

д) після виконання роботи використаний посуд ретельно миють і промивають звичайною, а потім дистильованою водою і здають лаборанту, упорядковують робоче місце, виключають з мережі електроприлади і наводять загальний порядок у приміщенні лабораторії.

Правила техніки безпеки при виконанні робіт у фізико-хімічній лабораторії:

а) під час роботи з легкозаймистими органічними речовинами (ефір, спирт та ін.) виключити наявність відкритого вогню в приміщенні лабораторії (це може призвести до виникнення пожежі). У випадку її виникнення вогнище накрити азбестовою кошмою або засипати піском, але не заливати водою;

б) у випадку приготування робочих розчинів кислот (лугів) із концентрованих строго дотримуватися порядку приготування. Концентровану кислоту (луг) вливати у дистильовану воду, а не навпаки. При попаданні кислоти (лугу) на одяг, шкіру та інше змити її великою кількістю води. Якщо попадання кислоти (лугу) викликало опік, то після промивання водою місце опіку обробити антидотом із аптечки і постраждалого відправити до поліклініки;

в) обережно поводитися з ртутними термометрами (особливо з термометром Бекмана). Якщо термометр розбито, ртуть треба негайно зібрати за допомогою амальгамованої мідної пластинки в склянку з розчином HNO_3 . Місце, де розлилася ртуть, засипати порошком сірки;

г) приступати до роботи з електроприладами і лабораторним обладнанням можна тільки після ознайомлення з інструкцією. Не можна самостійно налаштовувати і регулювати прилади. Не допускати попадання рідини на панель і кришку приладу. У випадку поломки приладу негайно виключити його з електромережі і сповістити про це викладача;

д) усі роботи зі склом проводити акуратно, не докладати великих зусиль. Надломлення скляних трубок, зняття пробок і гумових трубок робити захищеними руками.

Розділ 1

ТЕРМОХІМІЯ

Термохімія — це розділ хімічної термодинаміки, в якому вивчаються теплові ефекти хімічних реакцій.

Тепловим ефектом реакції називають кількість теплоти, що виділяється або поглинається в реакції при сталому тиску або об'ємі, причому продукти реакції мають таку ж температуру, що і вихідні речовини, і відсутні інші види робіт, крім роботи проти сил зовнішнього тиску. Умова ізотермічності необхідна для того, щоб виключити витрату або отримання теплоти системою при її нагріванні або охолодженні.

Теплота — це форма передачі енергії від системи до навколишнього середовища і навпаки. Згідно з першим законом термодинаміки теплота Q , поглинена системою при переході з початкового стану в кінцевий, йде на збільшення її внутрішньої енергії U і на здійснення роботи W проти зовнішніх сил:

$$Q = \Delta U + W. \quad (1.1)$$

Звичайно хімічні процеси проводять при сталому об'ємі (ізохорний процес) або при сталому тиску (ізобарний процес), наприклад, в автоклаві.

При $V = \text{const}$ $W = p \Delta V = 0$ і рівняння (1.1) набуває вигляду

$$Q_V = \Delta U, \quad (1.2)$$

тобто уся кількість теплоти, надана системі, йде на збільшення внутрішньої енергії системи.

За умови $p = \text{const}$ рівняння (1.1) перетворюється на

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (1.3)$$

тобто теплота в ізобарному процесі дорівнює зміні ентальпії.

З рівнянь (1.2) і (1.3) випливає, що теплові ефекти реакцій не залежать від шляху реакції, тому що визначаються зміною відповідних функцій стану U і H . Це є термодинамічним обґрунтуванням експериментально встановленого закону Гесса: *тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху реакції, тобто від проміжних стадій, а визначається лише початковим і кінцевим станами системи.*

Теплові ефекти розраховують при складанні теплових балансів різних технологічних процесів на хімічних і фармацевтичних виробництвах, а також при дослідженні хімічних рівноваг.

Особливе значення має термохімія для вивчення біологічних систем. Створення енергетичних запасів у живому організмі, поповнення їх у результаті прийому їжі і вивільнення при метаболізмі — фундаментальний біохімічний процес, термохімічне вивчення якого почали ще Лавуазьє і Лаплас. Калориметричні дослідження використовуються для визначення змін ентальпій різних біохімічних реакцій, для розрахунку констант рівноваги, для вивчення кінетики реакцій методом безперервних спостережень (створені калориметри для проведення клінічного і токсикологічного аналізу), для вивчення теплових ефектів процесів, що відбуваються в м'язових волокнах.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1.1

Визначення сталої калориметра

Мета роботи: Освоїти калориметричний метод дослідження термохімічного процесу. Визначити сталу калориметра.

Інформаційна частина

В основі калориметричного методу дослідження термохімічних процесів лежить рівняння теплового балансу системи:

$$\Delta H = \Sigma (m_i \cdot c_i) \Delta t = K \Delta t, \quad (1.4)$$

де ΔH — тепловий ефект досліджуваного процесу; m_i і c_i — маси і теплоємності окремих частин калориметра (посудини, мішалки, пробірки, термометра та ін.) та калориметричної рідини; Δt — зміна температури в ході термохімічного процесу за умови відсутності теплообміну з навколишнім середовищем; K — стала калориметра.

Як видно з рівняння (1.4), *стала калориметра K за фізичним смислом* — це кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання всіх частин калориметричної системи на один градус, тобто теплоємність калориметричної системи.

Таким чином, щоб знайти тепловий ефект ΔH будь-якого процесу калориметричним методом, необхідно визначити сталу калориметра K і зміну температури Δt , обумовлену самим процесом.

Стала калориметра K може бути визначена за зміною температури в ході процесу з відомим значенням теплового ефекту, наприклад, при розчиненні у воді солі, теплота розчинення якої відома (KCl, KNO_3 та ін.).

Розрахунок сталої K ведуть за рівнянням:

$$K = \frac{\Delta H}{\Delta t} \cdot \frac{g}{M}, \quad (1.5)$$

де ΔH — інтегральна теплота розчинення солі, кДж/моль; g — наважка солі; M — її молярна маса; Δt — зміна температури в процесі розчинення. Розмірність $[K] = \frac{\text{кДж}}{\text{град}}$.

Калориметр. Експериментальне визначення теплових ефектів проводять у спеціальних приладах — калориметрах. Калориметр складається з калориметричної посудини та ізолюючої системи. Схема найпростішого калориметра наведена на рис. 1.1. Калориметрична посудина є металевою склянкою або посудиною Дьюара (1). Ізолюючою системою служить повітряна оболонка (2), що утворюється другою посудиною і кришкою з пластмаси. Калориметрична посудина встановлюється в другу посудину на азбестовій або пластмасовій підставці (3). У кришці (4) є отвори для термометра Бекмана (5), мішалки (6), ампули з досліджуваною речовиною (7).

Термометр Бекмана. Зміну температури в ході калориметричного дослідження визначають за допомогою термометра Бекмана (рис. 1.2). Термометр має два резервуари: нижній (1) — основний і верхній (4) — запасний, які з'єднані капіляром (3). До капіляра прикріплена шкала (2) на 5°C . Ціна поділки на ній $0,01^\circ\text{C}$. Точність відліку температури становить $0,002$ – $0,003^\circ\text{C}$. Переводячи ртуть із верхнього резервуара в нижній і назад, можна підвищити або знизити рівень ртуті в капілярі при даній температурі. Завдяки цьому можна розширити діапазон вимірюваних температур (від -35 до $+250^\circ\text{C}$) в межах використання ртутного термометра.

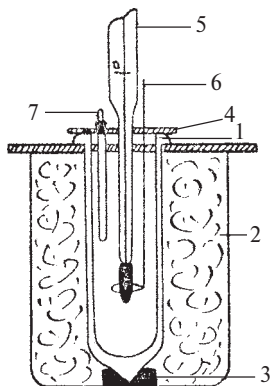


Рис. 1.1. Схема калориметра:
1 — посудина Дьюара;
2 — повітряна оболонка;
3 — пластмасова підставка;
4 — кришка;
5 — термометр Бекмана;
6 — мішалка;
7 — ампула з досліджуваною речовиною

Термометром Бекмана не можна визначити температуру середовища без використання звичайного термометра, який має фіксовану шкалу температур. Це *диференціальний термометр*, який дозволяє визначати з великою точністю *різницю температур* у різних інтервалах.

Перед роботою термометр повинен бути настроєний таким чином, щоб при температурах досліду рівень ртуті в капілярі знаходився в межах шкали.

Термометр занурюють у воду з температурою, що дорівнює температурі калориметричної рідини. Якщо при цьому ртуть у капілярі буде знаходитися у верхній частині у разі ендотермічного процесу або в нижній частині у випадку екзотермічного процесу, то термометр Бекмана встановлений правильно. В іншому випадку його треба настроїти. Якщо ртуть в основному резервуарі не вистачає, то її необхідно додати з верхнього резервуара. Для цього з'єднують ртуть обох резервуарів, підігріваючи рукою або занурюючи в теплу воду нижній резервуар термометра. Ртуть при цьому розширюється, заповнює весь капіляр доверху і витискується у вигляді маленької крапельки у верхній резервуар.

Швидко перевертають термометр голівкою вниз, злегка постукавши по ній так, щоб ртуть у запасному резервуарі з'єдналася зі ртуттю у верхівці капіляра. Потім, обережно, щоб не порушити з'єднання, повертають термометр у вихідне вертикальне положення і занурюють нижній резервуар у посудину з водою, яка має температуру калориметричної рідини. Ртуть у нижньому резервуарі, охолоджуючись, стискається і перетягує додаткову кількість ртуті з верхнього резервуара в нижній.

Щільно затиснувши термометр посередині правою рукою, виймають його з води і, стукнувши голівкою термометра об ребро лівої руки, викликають розрив ртуті в сполучному капілярі. Знову занурюють термометр у воду. Якщо ртуть виявиться вище необхідної поділки шкали, то виймають термометр із води, рукою злегка нагрівають нижній резервуар і крапельку ртуті, що зібралася вгорі, струшують у верхній резервуар. Іноді доводиться повторювати цю операцію декілька разів, щоб досягти необхідного положення ртуті на шкалі.

Увага! З настроєним термометром треба поводитися обережно, щоб не допустити зміни кількості ртуті в нижньому резервуарі: тримати термометр у вертикальному положенні і ні в якому разі не струшувати.

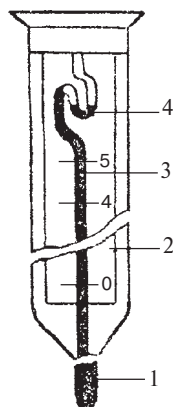


Рис. 1.2. Термометр Бекмана:
1 — основний (нижній) резервуар;
2 — шкала;
3 — капіляр;
4 — запасний (верхній) резервуар

Послідовність виконання калориметричного дослідження. Користуючись довідковими даними, відзначають, яким повинен бути досліджуваний процес: екзотермічним або ендотермічним. Відповідно до цього перевіряють і, якщо це необхідно, настраюють термометр Бекмана.

У калориметр наливають потрібний об'єм калориметричної рідини і готують певну наважку (або об'єм) досліджуваної речовини. Опускають у калориметр термометр Бекмана, намагаючись тримати його приблизно посередині об'єму рідини.

Калориметричний дослід поділяють на три періоди:

- 1) попередній, ~ 5 хв;
- 2) головний, що відповідає перебігу термохімічного процесу (розчинення солі, реакція нейтралізації та ін.);
- 3) заключний, ~ 5 хв.

Попередній період. Перемішуючи калориметричну рідину, спостерігають кожні $0,5$ хв за температурою, що може змінюватися у результаті теплообміну з навколишнім середовищем. Коли встановиться рівномірний хід температури, тобто коли зміни температури кожні $0,5$ хв стануть однаковими ($\sim 0,02$ °C), починають записувати температуру. Проводять не менше 10 відліків.

Головний період. Після цього починають розчинення солі (або інший процес), не вимикаючи секундоміра і не припиняючи запису температури. Якщо температура змінюється дуже швидко, відлік можна робити з точністю до $0,1$ °C.

Заключний період. Відліком температури, з якого починається її рівномірний хід, закінчується головний період калориметричного дослідження і починається заключний період. У заключному періоді роблять не менше 10 відліків через кожні $0,5$ хв. Якщо відлік чергового показання термометра під час дослідження не був зроблений, то слід поставити прочерк і записати наступний відлік під своїм порядковим номером. Пропуск відліку температури без відмітки часу приведе до скорочення періоду і відіб'ється на величині поправки на теплообмін із навколишнім середовищем.

Визначення величини Δt . Якби калориметр не мав теплообміну із зовнішнім середовищем, то Δt можна було б визначити як $t_2 - t_1$, де t_1 і t_2 — початкова і кінцева температури в калориметричному дослідженні. Але оскільки досліджуваний процес відбувається в часі і калориметр має теплообмін, останній необхідно враховувати при визначенні дійсного значення Δt . У зв'язку з цим Δt знаходять графічним методом.

Саме для цього необхідне вивчення ходу температури в попередньому і заключному періодах процесу.

Наприклад, при екзотермічному процесі графік має вигляд кривої типу $ABCD$ (рис. 1.3), де AB — попередній період; BC — головний; CD — заключний. З точок B і C , що відповідають початку і кінцю головного періоду,

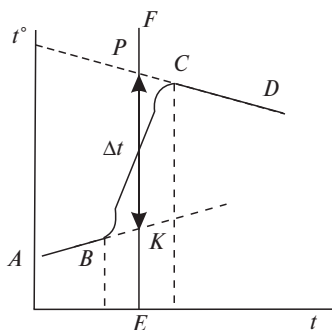


Рис. 1.3. Графічний метод визначення Δt

опускають перпендикуляри на вісь абсцис. З середньої точки E головного періоду встановлюють перпендикуляр EF . Прямі AB і CD продовжують до перетину з перпендикуляром EF . Відрізок KP , отриманий у результаті перетину EF із продовженнями прямих AB і CD , дає дійсну зміну температури, викликану процесом, з урахуванням поправки на теплообмін.

Хід роботи

Беруть порцію (~ 10 г) однієї із солей: KCl , NH_4Cl , KNO_3 , NH_4NO_3 (за вказівкою викладача) і ретельно розтирають у ступці. На аптечних вагах зважують розраховану наважку ($\sim 0,05$ моль) подрібненої солі і переносять її на годинникове скло (у суху пробірку).

У калориметр наливають 300 мл дистильованої води, опускають настроєний термометр Бекмана, мішалку і проводять калориметричний дослід, як описано в інформаційній частині. Результати вимірювань заносять у таблицю:

Попередній період		Головний період		Заклучний період	
час	температура	час	температура	час	температура

Обробка експериментальних даних

1. За експериментальними даними будують графік залежності температури від часу. Масштаб вибирають такий: 1 хв — 1 см; $0,1^\circ C$ — 1 см при $\Delta t \leq 1^\circ C$; $0,2^\circ C$ — 1 см при $\Delta t > 1^\circ C$.

2. З отриманого графіка визначають Δt (рис. 1.3).

3. Розраховують сталу калориметра за рівнянням (1.5).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1.2

Визначення теплоти утворення кристалогідрату солі

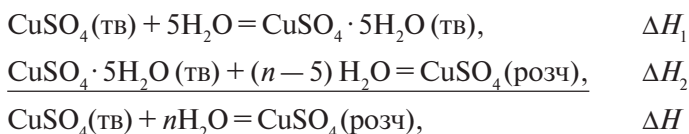
Мета роботи: Визначити інтегральні теплоти розчинення безводної солі і кристалогідрату. Розрахувати теплоту утворення кристалогідрату.

Інформаційна частина

Теплотою утворення кристалогідрату називається кількість теплоти, що виділяється при утворенні одного моля кристалогідрату з твердої безводної солі і відповідної кількості води.

Визначити теплоту утворення кристалогідрату шляхом прямого калориметричного вимірювання важко, оскільки швидкість процесу низька і, крім того, процес ускладнюється розчиненням кристалогідрату, що утворюється, у воді. Тому теплоту утворення кристалогідрату розраховують за різницею теплот розчинення безводної солі та її кристалогідрату.

Наприклад, процес розчинення 1 моль безводної солі CuSO_4 у n моль H_2O можна представити такою схемою:



Згідно із законом Гесса можна записати, що

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2,$$

звідси

$$\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2. \quad (1.6)$$

Теплоти розчинення безводної солі та її кристалогідрату розраховують за експериментальними даними за таким рівнянням:

$$\Delta H = \frac{\Delta t \cdot K \cdot M}{g}. \quad (1.7)$$

Хід роботи

Беруть дві наважки по 7,5 г (~0,025 моль) розтертого в порошок кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (або іншу сіль за вказівкою викладача). Одну з наважок переносять у суху пробірку, а другу — у порцелянову

чашку і нагрівають до зникнення блакитного забарвлення. Пересипають безводну сіль у суху пробірку і закривають гумовою пробкою. Після охолодження пробірку зважують. Величини наважок безводної солі CuSO_4 і кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розраховують за різницею мас пробірок до і після висипання солей у калориметр. Проводять калориметричні досліди, як описано в роботі 1.1. Отримані результати заносять у таблицю (див. роботу 1.1).

Обробка експериментальних даних

1. За експериментальними даними будують графіки залежності температури від часу. Масштаб вибирають такий: 1 хв — 1 см; $0,1^\circ\text{C}$ — 1 см при $\Delta t \leq 1^\circ\text{C}$ і $0,2^\circ\text{C}$ — 1 см при $\Delta t > 1^\circ\text{C}$.

2. З отриманих графіків визначають Δt розчинення безводної солі і кристалогідрату.

3. За рівнянням (1.7) розраховують теплоту розчинення безводної солі CuSO_4 і кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, значення сталої калориметра K беруть із роботи 1.1.

4. За рівнянням (1.6) розраховують теплоту утворення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1.3

Визначення вмісту кристалізаційної води в кристалогідраті

Мета роботи: Навчитися розраховувати вміст води в кристалогідраті за результатами калориметричних вимірювань і довідковими даними.

Інформаційна частина

Ряд препаратів, що використовуються в медицині, є кристалогідратами з різним вмістом води ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ та ін.). При зберіганні кількість води в кристалогідраті змінюється, що ускладнює приготування стандартних розчинів. Вміст води в кристалогідраті можна визначити калориметричним методом. Для цього експериментально визначають питому теплоту розчинення досліджуваного зразка і, використовуючи табличні дані, роблять висновок, суміш яких кристалогідратів

міститься в зразку. Маси цих кристалогідратів розраховують, розв'язуючи систему рівнянь:

$$x_{\text{MeA}\cdot n\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{MeA}\cdot m\text{H}_2\text{O}} = a, \quad (1.8)$$

$$x \cdot \frac{\Delta H_x}{M_x} + y \cdot \frac{\Delta H_y}{M_y} = q, \quad (1.9)$$

де a — наважка зразка; q — теплота її розчинення ($K\Delta t$); $\text{MeA}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ і $\text{MeA}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ — форми кристалогідратів, що містяться в зразку; x і y — маси цих кристалогідратів; M_x і M_y — їх молярні маси; ΔH_x і ΔH_y — молярні теплоти розчинення, які відносяться до певної концентрації солі (додаток 6).

Число молей води, що міститься в наважці, розраховують за формулою:

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x}{M_x} \cdot n + \frac{y}{M_y} \cdot m. \quad (1.10)$$

Масова частка води в досліджуваному зразку:

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}} (\%) = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 18 \cdot 100}{a}. \quad (1.11)$$

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують теплоту розчинення взятої наважки кристалогідрату за значенням Δt , отриманим в досліді 1.2, і сталої калориметра K , що визначається в роботі 1.1.

2. У таблицях додатку 6 знаходять молярні теплоти розчинення кристалогідратів, що містяться в досліджуваній наважці.

3. Обчислюють маси кристалогідратів x і y за рівняннями (1.8) і (1.9).

4. Вміст води в кристалогідраті розраховують, як описано вище, за рівняннями (1.10) і (1.11).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1.4

Визначення теплоти дисоціації слабкого електроліту

Мета роботи: Визначити теплоту нейтралізації слабкої кислоти (основи) сильною основою (кислотою) і розрахувати теплоту дисоціації слабкого електроліту.

Інформаційна частина

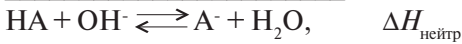
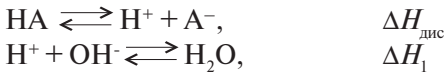
Теплотою дисоціації називається тепловий ефект, що супроводжує процес розпаду 1 моль електроліту на іони.

Тепловий ефект реакції нейтралізації можна розрахувати, використовуючи експериментально отримані значення сталої калориметра K (роб. 1.1) і зміни температури Δt реакції нейтралізації:

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t}{n}, \quad (1.12)$$

де n — число молей електроліту, взяте для калориметричного дослід.

Процес нейтралізації слабкої кислоти проходить у дві стадії:



Згідно із законом Гесса $\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H_{\text{дис}} + \Delta H_1$, тобто теплота нейтралізації слабкої кислоти складається з теплоти її дисоціації і теплоти утворення одного моля води з іонів.

Звідси

$$\Delta H_{\text{дис}} = \Delta H_{\text{нейтр}} - \Delta H_1, \quad (1.13)$$

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

Експериментально отриманий тепловий ефект ΔH (1.12) реакції нейтралізації слабкої кислоти містить у собі також інтегральні теплоти розведення кислоти і основи:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{роз. кислоти}} + \Delta H_{\text{роз. основи}}. \quad (1.14)$$

Однак другий доданок дуже малий, тому що кислота береться вже сильно розведеною, і ним можна знехтувати, тому рівняння (1.14) набуває такого вигляду:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{роз. основи}}. \quad (1.15)$$

$\Delta H_{\text{роз. основи}}$ визначають експериментально, шляхом прямого калориметричного вимірювання Δt при додаванні розчину сильної основи до дистильованої води, що використовується як калориметрична рідина, і розраховують за рівнянням (1.12).

Таким чином, рівняння (1.13) для визначення теплоти дисоціації слабкої кислоти із урахуванням (1.15) має вигляд:

$$\Delta H_{\text{дис}} = \Delta H - \Delta H_{\text{роз. основи}} - \Delta H_1. \quad (1.16)$$

Хід роботи

За допомогою мірних циліндрів відмірюють 250 мл 0,2 М розчину слабкої кислоти (або інший електроліт за вказівкою викладача) і 50 мл 1,5 М розчину NaOH. Переносять кислоту (калориметрична рідина) в калориметр, занурюють у неї настроєний на нижню частину шкали термометр Бекмана і мішалку. Спостерігають за зміною температури, як і при розчиненні солі (роб. 1.1). У момент одинадцятого відліку вливають у калориметр розчин луку і при безперервному перемішуванні суміші мішалкою фіксують зміну температури в головно-му і заключному періодах досліду.

Потім дослід повторюють, узявши замість розчину слабкої кислоти 250 мл дистильованої води. Отримані результати заносять у таблицю (роб. 1.1).

Обробка експериментальних даних

1. За експериментальними даними будують графіки залежності температури від часу. Масштаб вибирають такий: 1 хв — 1 см; 0,2 °С — 1 см.

2. З отриманих графіків визначають Δt нейтралізації слабкої кислоти сильною основою і Δt розведення сильної основи.

3. За рівнянням (1.12) розраховують тепловий ефект нейтралізації слабкої кислоти сильною основою і тепловий ефект розведення сильної основи.

4. Теплоту дисоціації слабкої кислоти розраховують за рівнянням (1.16).

Контрольні запитання і задачі

1. Згідно з першим законом термодинаміки теплота — функція процесу. Закон Гесса стверджує, що тепловий ефект хімічної реакції не залежить від її шляху. Дайте пояснення цьому уявному протиріччю.

2. Реакції перетворення глюкози, що відбуваються в організмі, описуються рівняннями:



Яка з цих реакцій постачає організму більше енергії?

Відповідь: б).

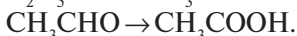
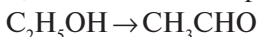
3. При згорянні в калориметричній бомбі 1,25 г сахарози температура підвищилася на 2,91 °С. Теплота згоряння сахарози дорівнює 5651,19 кДж/моль. Визначте теплоємність калориметричної системи.

Відповідь: $-7,098$ кДж/град.

4. Теплота розчинення 2 г суміші кристалогідратів $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дорівнює 0. Розрахуйте масову частку води (%) у досліджуваному зразку.

Відповідь: 31,4%.

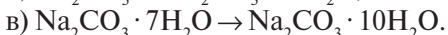
5. За допомогою таблиць стандартних термодинамічних величин розрахуйте зміну стандартної ентальпії реакції окислювання етанолу до оцтової кислоти. В організмі людини ця реакція йде в дві стадії:



Якою буде зміна ентальпії другої стадії, якщо зміна ентальпії першої складає $-256,0$ кДж/моль?

Відповідь: $-236,9$ кДж/моль.

6. Теплоти розчинення Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ відповідно дорівнюють $-23,43$; $45,86$; $69,04$ кДж/моль. Розрахуйте теплові ефекти процесів:



Відповідь: а) $-69,29$ кДж/моль; б) $-92,47$ кДж/моль;

в) $-23,18$ кДж/моль.

7. Основний обмін у дорослої людини складає $104,65$ кДж на 1 кг маси тіла. Скільки грамів глюкози забезпечують енергетичну потребу людини масою 72 кг?

Відповідь: 403,5 г.

Розділ 2

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

Речовини, що входять до термодинамічної системи, можуть знаходитись у різних агрегатних станах: твердому, рідкому і газоподібному, утворюючи одну або декілька фаз. *Фазою* називається однорідна у всіх точках за хімічним складом і фізичними властивостями частина системи, яка відділена від інших частин межею (поверхнею) поділу. Будь-яка система, що містить більше однієї фази, є гетерогенною, а рівновага, що установилася в такій системі, називається фазовою або гетерогенною. Фазова рівновага характеризується рівністю хімічних потенціалів μ_j кожного компонента в усіх фазах при сталих p і T . Основним законом, який описує гетерогенні системи, що знаходяться в стані рівноваги, є закон рівноваги фаз (*правило фаз Гіббса*):

$$C = K - \Phi + n, \quad (2.1)$$

де C — число ступенів (параметрів) свободи; K — число компонентів; Φ — число фаз; n — число зовнішніх факторів, що впливають на стан системи.

Для вивчення фазових рівноваг використовують метод фізико-хімічного аналізу, сутність якого полягає у встановленні залежності будь-якої фізичної властивості системи від її складу. Як властивості можуть служити теплові, електричні, оптичні та ін. Графічним відображенням цієї залежності є діаграми стану (фазові діаграми), побудовані в координатах властивість — склад. Для цього застосовують методи розчинності, термічного аналізу, рентгено-, електронно-, нейтроннографії та ін. За допомогою аналізу діаграм стану встановлюють області співіснування й складу рівноважних фаз, з'ясовують характер взаємодії компонентів, наявність сполук, їх склад і відносну стійкість без поділу суміші на складові частини.

Побудову й аналіз фазових діаграм застосовують для вибору оптимального режиму технологічних процесів синтезу й очищення біологічно активних і лікарських речовин, а також у фармацевтичному аналізі для ідентифікації і визначення ступеня чистоти лікарських препаратів. Дані термічного аналізу використовують у фармацевтичній технології для підбору основ супозиторіїв, при з'ясуванні причин несумісності лікарських речовин, а також для вивчення їх по-

ліморфних перетворень з метою прогнозування оптимальної біологічної активності.

Закон розподілу лежить в основі екстракції, яку широко використовують у фармації для вилучення біологічно активних речовин із природної сировини, очищення антибіотиків та інших лікарських речовин, в аналітичних цілях, для ізолювання лікарських речовин і отрут при проведенні хіміко-токсикологічних досліджень.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2.1

Термічний аналіз бінарних систем лікарських речовин

Мета роботи: Освоїти візуальний метод термічного аналізу. Визначити температури початку і кінця плавлення сумішей лікарських речовин різного складу. Побудувати і проаналізувати діаграму плавкості, визначити склад контрольної суміші.

Інформаційна частина

Розділ фізико-хімічного аналізу, що вивчає залежність температури кристалізації (плавлення) досліджуваної системи від складу, називається *термічним аналізом*. У його основі лежить побудова й аналіз діаграм плавкості, що виражають залежність температур плавлення (кристалізації) бінарних сумішей від їх складу.

Для реєстрації температурних змін, що відповідають фазовим переходам, існує ряд методів:

- *візуальний метод*, при якому вимірюється температура зникнення (появи) кристалів у прозорому розчині;
- *метод спостереження за швидкістю охолодження (нагрівання)* розплавлених чистих речовин і їх сумішей різного складу.

При візуальному методі аналізу визначають температури початку та кінця плавлення чистих компонентів А і В та їх сумішей різного складу. Отримані дані наносять на графік, де на осі абсцис відкладають склад суміші, а на осі ординат — температуру (рис. 2.1). Точки t_A^0 і t_B^0 відповідають температурам плавлення (кристалізації) чистих компонентів А і В.

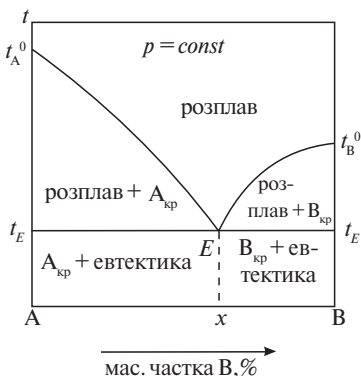


Рис. 2.1. Діаграма плавкості двокомпонентної системи з простою евтектикою

і $t_B^0 E$, які називаються лініями *ліквідуса*. Точка перетину цих кривих із лінією солідуса (точка E) називається *евтектичною*, а розплав, склад якого відповідає точці x , — *евтектичним розплавом*. Суміш дрібних кристалів компонентів А і В, що утворюється при охолодженні цього розплаву, називається *евтектичною* або *евтектикою*.

З'ясуємо фізичний смисл полів діаграми. Вище кривих $t_A^0 E$ і $t_B^0 E$ розташована область, яка відповідає однофазній системі — розплаву компонентів А і В. У будь-якій точці, яка називається фігуративною, взятій на цьому полі, система має два ступені свободи згідно з рівнянням (2.1) за умови $n = 1$: $C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$. Це означає, що в певних межах можна змінювати одночасно і температуру, і масове співвідношення компонентів, а система буде залишатися однофазною. Кожна точка лінії ліквідуса відповідає рівновазі між розплавом і кристалами одного з компонентів. Такі системи будуть моноваріантними: $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Тобто можна в деяких межах змінювати тільки одну незалежну змінну: або температуру, або концентрацію одного з компонентів.

Поля діаграми $t_A^0 E t_E$, $t_B^0 E t_E$, $t_E E x A$, $t_E E x B$ представляють двофазні області. У перших двох із них знаходяться кристали одного з компонентів і розплав цих компонентів, у третьому і четвертому — тверда евтектика і кристали одного з компонентів. У точках t_A^0 , t_B^0 , E число ступенів свободи дорівнює нулю:

$$C(t_A^0, t_B^0) = 1 - 2 + 1 = 0,$$

$$C(E) = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Суміші з різним вмістом компонентів А і В починають плавитись при однаковій температурі t_E (евтектичній), а закінчують плавитися при різних температурах. При з'єднанні точок, що відповідають температурі початку плавлення всіх сумішей (t_E), отримують пряму лінію, паралельну осі абсцис, яка називається лінією *солідуса*. Об'єднавши точки, що відповідають температурам кінця плавлення сумішей різного складу, отримують дві плавні криві $t_A^0 E$

Це означає, що плавлення (кристалізація) компонентів А, В і евтектичної суміші відбувається при постійній температурі, тому що склад розплаву не змінюється.

Діаграма стану дозволяє не тільки визначити число рівноважних фаз і їх склад, але й масу кожної фази. Звернемося до діаграми, зображеної на рис. 2.2. Якщо охолоджувати розплав d , у якому масова частка компонента В дорівнює x_1 , то при досягненні температури t_1 (точка c)

почнуть виділятися кристали компонента А. По мірі зниження температури кількість кристалів компонента А буде зростати, а кількість рідкого розплаву — поступово зменшуватись. При температурі t_3 у точці f у рівновазі будуть знаходитися кристали А і розплав h , в якому масова частка компонента В дорівнює x_3 . Маса кожної з співіснуючих фаз при температурі t_3 можна визначити за правилом важеля:

$$\frac{\text{маса розплаву}}{\text{маса кристалів}} = \frac{lf}{fh},$$

тобто маси розплаву і кристалічної фази обернено пропорційні довжинам відрізків fh і lf . Точки l і h , що відповідають складам двох рівноважних фаз, називаються сполученими, а відрізок lh подібний до важеля з опорою в точці f .

Побудовану діаграму плавкості використовують для визначення складу контрольної суміші (рис. 2.2). Для цього після визначення температури кінця плавлення зазначеної суміші відкладають її значення на осі ординат і проводять через цю точку пряму, паралельну осі абсцис. Якщо ізотерма t_1 перетинає тільки одну вітку кривої плавкості, то перпендикуляр, опущений із точки перетину на вісь абсцис, дає склад контрольної суміші x_1 . Якщо ізотерма t_2 перетинає обидві вітки діаграми, то для визначення істинного складу контрольної суміші (x_2 або x_2') необхідно порівняти температури кінця плавлення цієї суміші і суміші з добавкою одного з компонентів. Наприклад, у тому випадку, коли додавання компонента А приводить до підвищення температури кінця плавлення контрольної суміші t_3 , істинний склад її визначається точкою перетину прямої, паралельної осі абсцис, із лівою віткою лінії ліквідуса, тобто x_2 .

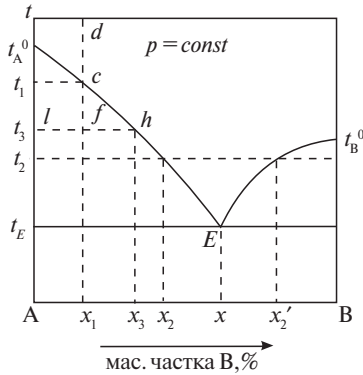


Рис. 2.2. Визначення складу контрольної суміші за діаграмою плавкості

Хід роботи

Для легкоплавких систем, що складаються з органічних речовин, термічний аналіз можна провести візуальним методом за допомогою термометра з ціною поділки 1° .

Чисті лікарські речовини і їх суміші певного складу ретельно розтирають у ступці і щільно набивають у капіляр (внутрішній діаметр — 1 мм, довжина $\sim 2,5$ см), запаяний з однієї сторони. Для цього в капіляр набирають невелику кількість порошку, потім його кидають декілька разів у вертикально поставлену скляну трубку (її висота ~ 50 см). Висота шару порошку в капілярі повинна становити $0,7-1$ см.

Заповнений капіляр прикріплюють гумовим кільцем до термометра з пробкою так, щоб його запаяний кінець був на рівні кульки термометра. Після цього термометр занурюють і фіксують у пробірці, яка служить повітряною сорочкою, потім пробірку поміщають у масляну баню. Останню закріплюють у штативі на відстані декількох сантиметрів від поверхні електроплитки. Швидкість нагрівання регулюють так, щоб температура підвищувалася повільно ($4-5^{\circ}$ на хвилину). Спостереження ведуть при інтенсивному освітленні капіляра, фіксуючи температуру початку плавлення (появи першої краплі рідини) і кінця плавлення (повного переходу речовини в рідкий стан).

Після перевірки викладачем отриманих результатів їх заносять у таблицю, наведену нижче. Потім визначають температуру кінця плавлення контрольної суміші і записують її у ту ж таблицю. Якщо температура кінця плавлення досліджуваної суміші нижче температур плавлення обох чистих компонентів, то до частини цієї суміші додають невелику кількість (менше десятої частини об'єму) одного з компонентів, наприклад А, і після ретельного розмішування та заповнення капіляра визначають температуру кінця її плавлення.

Мас. частка к-та А в дослід. сумішах, %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	Контрольна суміш	Контрольна суміш із добавкою компонента А
Температура початку плавлення													
Температура кінця плавлення													

Обробка експериментальних даних

1. За експериментальними даними будують діаграму плавкості в координатах температура — склад (мас. частка, %). Масштаб вибирають такий: 1 см — 10°; 1 см — 10 %.

2. За діаграмою плавкості визначають евтектичну температуру і склад евтектичної суміші.

3. За діаграмою плавкості визначають склад контрольної суміші.

4. На отриманій діаграмі вибирають декілька фігуративних точок (за вказівкою викладача) і за правилом фаз Гіббса проводять аналіз фазового стану кожної системи, що відповідає цим точкам.

5. За діаграмою плавкості для одного кілограма обраного складу вихідної суміші при заданій температурі (фігуративна точка за вказівкою викладача) за правилом важеля розраховують маси співіснуючих фаз.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2.2

Дослідження обмеженої розчинності в рідких бінарних системах

Мета роботи: Визначити температури гомогенізації та гетерогенізації для ряду сумішей системи фенол — вода. Побудувати діаграму стану системи фенол — вода і проаналізувати її за допомогою правила фаз Гіббса. Визначити критичну температуру розчинення.

Інформаційна частина

Рідкі бінарні системи можна розділити за взаємною розчинністю на такі групи:

1) рідини, що необмежено розчинні одна в одній (метанол — вода, бензол — хлороформ та ін.);

2) рідини, що мають обмежену розчинність одна в одній (фенол — вода, анілін — вода, метанол — гексан та ін.);

3) рідини, які практично нерозчинні одна в одній (бензол — вода, ртуть — вода та ін.).

Обмежено розчинні рідини при різному кількісному співвідношенні компонентів у залежності від температури можуть утворювати як гомогенні, так і гетерогенні системи. Вивчення цієї залежності за допомогою діаграм стану, які будують в координатах температура —

склад, дає можливість виділити чотири характерні типи систем: із верхньою, нижньою, верхньою і нижньою критичними температурами розчинення (рис. 2.3), а також без критичних температур розчинення.

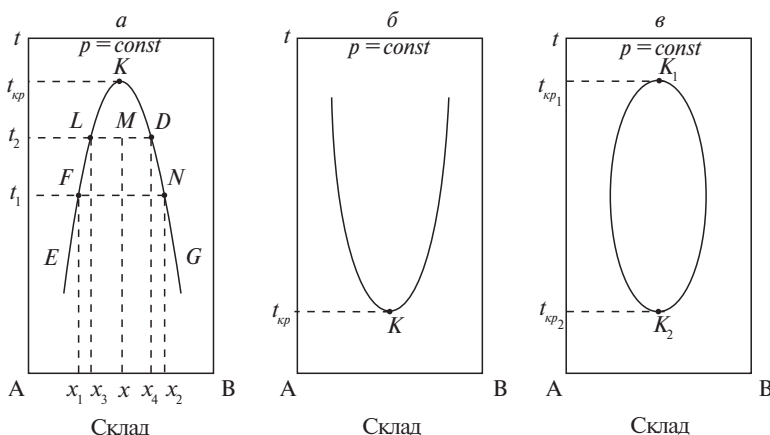


Рис. 2.3. Діаграми стану для різних випадків взаємної розчинності у бінарних рідких системах

Розглянемо діаграму стану обмежено розчинних рідин із верхньою критичною температурою розчинення, наприклад, для системи фенол — вода (рис. 2.3, *a*). Додаючи фенол (компонент В) до води (компонент А) невеликими порціями при температурі t_1 і ретельно струшуючи посудину із сумішшю, можна спостерігати, що до складу x_1 (точка *F*) система залишається прозорою — утворюється ненасичений розчин фенолу у воді. При досягненні насичення води фенолом (склад x_1) подальше додавання фенолу викликає помутніння системи, а при відстоюванні — її розшарування на два шари. Система стає гетерогенною, рідини більше не розчиняються одна в одній. Хімічний аналіз показує, що верхній шар складається, в основному, із води і містить у невеликих кількостях фенол. Нижній шар, навпаки, складається з фенолу і містить незначну кількість води. Концентрація шарів при цьому залишається постійною при зміні їх кількісного співвідношення до точки *M*. Подальше збільшення вмісту фенолу в системі приводить до того, що рідини знову необмежено розчиняються одна в одній, і система стає гомогенною. Таким чином, в інтервалі складів від x_1 до x_2 при температурі t_1 в системі існують два насичені розчини постійного складу.

Зі збільшенням температури взаємна розчинність компонентів зростає і гетерогенна область зменшується (при температурі t_2 вона визначається складами від x_3 до x_4). Температуру, вище якої наступає

необмежена взаємна розчинність компонентів, називають *верхньою критичною температурою розчинення* $t_{кр}$ (точка K). Температуру, що відповідає появі (або зникненню) другої фази, називають *температурою розшарування*. Крива EKG називається *кривою розшарування* і показує залежність температури розшарування системи від її складу ($C = 2 - 2 + 1 = 1$). Таким чином, якщо вказана температура, то стан системи буде повністю визначеним, тому що склад рівноважних фаз можна визначити за перетинанням ізотерми t_2 і кривої розшарування EKG (рис. 2.3, а). Точка L характеризує склад насиченого розчину фенолу у воді, точка D — склад насиченого розчину води в фенолі або фенольного шару. Вище кривої EKG розташована гомогенна область. Кожна точка в цій області відповідає однофазній системі, яка в такому стані має два ступені свободи ($C = 2 - 1 + 1 = 2$). Тобто довільно в деяких межах можна змінювати одночасно температуру і склад, а система буде залишатися однофазною. Будь-яка фігуративна точка в області під кривою EKG (наприклад, M) характеризує загальний склад системи x . Для визначення складу кожної з рівноважних фаз проводять через точку M коноду LD до перетинання з кривою розшарування EKG . Масу кожного з шарів можна визначити за правилом важеля:

$$\frac{\text{маса розчину складу } L}{\text{маса розчину складу } D} = \frac{MD}{ML}$$

В точці K обидва розчини тотожні за складом. Тому при $p = const$ $C = 2 - 1 - 2 + 1 = 0$, і система буде безваріантною.

Аналогічний аналіз проводять для систем із нижньою критичною температурою розчинення (рис. 2.3, б), а також верхньою та нижньою критичними температурами розчинення (рис. 2.3, в).

Хід роботи

Найбільш розповсюдженим методом вивчення обмеженої розчинності двох рідин є метод В.Ф. Алексєєва.

У пронумеровані скляні ампули вміщують наважки фенолу та води і запаюють їх. Штатив з набором ампул, що містять досліджувані суміші різного відомого складу, занурюють у водяну баню, температуру якої повільно ($\sim 5-6^\circ/10$ хв) підвищують. Така умова забезпечує встановлення температурної рівноваги між водою, що нагрівається в бані, та вмістом ампул. Контроль здійснюють термометром, зануреним у водяну баню. Визначають ту температуру, при якій мутнувата

суміш стає прозорою (однорідною) (температура освітлення). Під час нагрівання вміст ампул перемішують шляхом зсуву штатива. Коли суміші у всіх ампулах стануть гомогенними (прозорими), підвищують температуру системи на $3-5^{\circ}$ та відключають підігрів.

Під час охолодження для кожної суміші визначають температуру помутніння, при якій з'являються перші краплі нової фази. Температури освітлення і помутніння вмісту ампул можуть відрізнятись на 1° (в ідеальному випадку вони повинні збігатися).

Увага! Під час роботи необхідно стежити, щоб вміст ампул не потрапив на шкіру, тому що фенол викликає опіки!

Отримані температури освітлення, помутніння та їх середні арифметичні значення заносять у таблицю:

Склад суміші, мас. частка, %		Температура, $^{\circ}\text{C}$		
фенол	вода	освітлення (гомогенізації), t_1	помутніння (гетерогенізації), t_2	середня, $t_{\text{ср}}$

Обробка експериментальних даних

1. За отриманими даними будують фазову діаграму. На осі абсцис відкладають склад сумішей (масова частка фенолу або води, %), а на осі ординат — середню температуру. Масштаб вибирають такий: 1 см — 10 %, 1 см — 5° .

2. За отриманою діаграмою визначають верхню критичну температуру розчинення і склад, що відповідає їй.

3. На отриманій діаграмі вибирають декілька фігуративних точок (за вказівкою викладача) і за допомогою правила фаз Гіббса проводять аналіз фазового стану систем, що відповідають цим точкам.

4. За діаграмою плавкості для 1 кг вихідної суміші обраного складу при заданій температурі (фігуративна точка x за вказівкою викладача), використовуючи правило важеля, розраховують маси співіснуючих фаз.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2.3

Вивчення розподілу речовини між двома рідкими фазами

Мета роботи: Розрахувати коефіцієнт розподілу і кількість речовини, що була екстрагована органічним розчинником. Зробити висновок про стан молекул речовини в органічній фазі.

Інформаційна частина

Рівноважний розподіл речовини між двома рідинами, що не змішуються, при сталих температурі і тиску, згідно з другим законом термодинаміки, характеризується рівністю її хімічних потенціалів в обох фазах:

$$\mu_2^{(I)} = \mu_2^{(II)}. \quad (2.2)$$

Якщо в першій фазі хімічний потенціал досліджуваної речовини

$$\mu_2^{(I)} = \mu_2^{0(I)} + RT \ln a_2^{(I)}, \quad (2.3)$$

а в другій фазі

$$\mu_2^{(II)} = \mu_2^{0(II)} + RT \ln a_2^{(II)}, \quad (2.4)$$

де $a_2^{(I)}$ і $a_2^{(II)}$ — активності розчиненої речовини в першому та другому розчинниках, то при рівновазі, враховуючи (2.2, 2.3, 2.4),

$$\mu_2^{0(I)} + RT \ln a_2^{(II)} = \mu_2^{0(II)} + RT \ln a_2^{(I)}. \quad (2.5)$$

Оскільки стандартні хімічні потенціали $\mu_2^{0(I)}$ і $\mu_2^{0(II)}$ при $T = \text{const}$ сталі, то після перетворення рівняння (2.5), отримаємо

$$\ln \frac{a_2^{(II)}}{a_2^{(I)}} = \frac{\mu_2^{0(I)} - \mu_2^{0(II)}}{RT} = \frac{\Delta\mu_2^0}{RT}. \quad (2.6)$$

Отже, рівняння (2.6) набуває вигляду

$$\frac{a_2^{(II)}}{a_2^{(I)}} = \exp \frac{\Delta\mu_2^0}{RT} = K^\circ. \quad (2.7)$$

Рівняння (2.7) є загальним виразом *закону розподілу*: відношення рівноважних активностей третього компонента в двох взаємно нероз-

чинних рідинах є постійним при даній температурі і називається *термодинамічною константою розподілу* K° .

Для розведених розчинів замість відношення активностей можна використовувати відношення рівноважних концентрацій розчиненої речовини в першому і другому розчинниках:

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{c_2^{(I)}}, \quad (2.8)$$

де K — коефіцієнт розподілу.

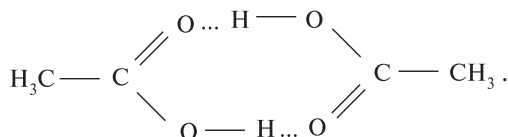
Рівняння (2.8) виражає закон розподілу Нернста і добре виправдовується в тих випадках, коли додавання речовини до системи не викликає зміни взаємної розчинності рідких фаз і якщо ця речовина в кожній із фаз знаходиться в однаковому молекулярному стані.

Рівняння (2.7) і (2.8) практично використовують рідко, тому що в більшості випадків молекулярний стан речовини в відповідних розчинниках невідомий. У ряді випадків застосовують інші рівняння, які враховують дисоціацію або асоціацію молекул речовини, наприклад, рівняння Шилова — Лепінь:

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{(c_2^{(I)})^m}, \quad (2.9)$$

де m — постійний показник, який характеризується властивостями даних трьох компонентів системи.

Якщо стан молекул речовини, що розподіляється, в обох фазах є відомим, то коефіцієнт розподілу розраховують за відповідним рівнянням. Наприклад, згідно зі спектроскопічними та криометричними даними для карбонових кислот у неполярних розчинниках характерне утворення димерів за рахунок водневих зв'язків. Так, для CH_3COOH в неполярній органічній фазі



У воді CH_3COOH незначно дисоціює. Якщо прийняти, що в неполярному розчиннику (CHCl_3 або інший) відбувається повна асоціація молекул кислоти, та зневажити її дисоціацією у воді, то $m = 2$,

і рівняння закону розподілу (2.9) для цього граничного випадку набуває вигляду

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{(c_2^{(I)})^2}, \quad (2.10)$$

де $c_2^{(I)}$ і $c_2^{(II)}$ — рівноважні концентрації кислоти у воді (I) і неполярному розчиннику (II). Тобто можна вважати, що показник m є співвідношенням середніх молекулярних мас розчиненої речовини в другому

та першому розчинниках $m = \frac{M_2^{(II)}}{M_2^{(I)}}$.

Частіше невідомо, чи буде молярна маса розчиненої речовини однаковою в обох рідких фазах. Тому експериментально визначають ряд рівноважних концентрацій речовини в першому і в другому розчинниках, використовуючи об'ємний метод або фізико-хімічні методи (наприклад, фотоелектроколориметричний метод). Потім підставляють значення $c_2^{(I)}$ і $c_2^{(II)}$ у рівняння Шилова — Лепінь, перетворене на лінійне шляхом логарифмування, і розраховують K та m :

$$\lg c_2^{(II)} = m \lg c_2^{(I)} + \lg K. \quad (2.11)$$

Вивчення розподілу речовини між двома незмішуваними розчинниками можна використовувати для визначення наявності дисоціації, асоціації або хімічних реакцій розчиненої речовини в тому чи іншому розчиннику, активності розчиненої речовини та ін.

Закон розподілу знаходить також дуже широке застосування в фармацевтичній практиці, тому що він лежить в основі *екстракції*.

Екстракцією називається процес добування речовини з розчину іншим розчинником (екстрагентом), що не змішується з першим і краще розчиняє цю речовину.

Екстракція може бути *однократною*, коли екстрагент додають в один прийом, і *багатократною* (дробною), коли розчинник додають порціями.

Після однократного екстрагування у вихідному розчині залишається m_1 г недобутої речовини

$$m_1 = m_0 \frac{V_0}{V_0 + KV}, \quad (2.12)$$

а в екстракт перейде $(m_0 - m_1)$ г речовини, де m_0 — маса речовини у вихідному розчині об'ємом V_0 , V — об'єм екстрагента, K — коефіцієнт розподілу.

Після n екстрагувань у вихідному розчині залишиться m_n г речовини

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n, \quad (2.13)$$

а всього буде добуто $m = m_0 - m_n$, тобто

$$m = m_0 \left[1 - \left(\frac{V_0}{V_0 + KV} \right)^n \right]. \quad (2.14)$$

Хід роботи

Д о с л і д 1. Вивчення розподілу CH_3COOH (або іншої кислоти) між двома рідкими фазами.

У конічну колбу з притертою пробкою наливають за допомогою мірного циліндра 10 мл водного розчину кислоти і додавають рівний об'єм неполярного розчинника (розчини та розчинник беруть за вказівкою викладача). Колбу з приготовленою сумішшю ставлять на магнітну мішалку для перемішування протягом 10 хв. Потім вміст конічної колби переносять у ділильну лійку та залишають до повного розшарування рідин (приблизно протягом 20 хв). Після встановлення рівноваги відокремлюють водний шар від органічного, відкриваючи спочатку пробку, а потім кран ділильної лійки.

Увага! Неводну фазу виливають у спеціальну склянку.

Точну концентрацію водних розчинів кислоти — вихідного $c_2^{(I)}$ і рівноважного (після розподілу) $c_2^{(II)}$ — визначають методом кислотно-основного титрування. Для цього піпеткою відбирають по 1,00 мл розчинів кислоти, концентрації яких треба визначити, і титрують 0,1 М розчином NaOH у присутності фенолфталеїну (1–2 краплі). Титрування повторюють не менше трьох разів, обчислюють середні значення й отримані дані заносять у таблицю:

Температура дослід, °С...

№ пор.	Об'єм NaOH, використаний на титрування 1,00 мл водного розчину к-ти, мл		$V_0 - V_{\text{сеп}}$	Рівноважна концентрація кислоти, моль/л		$\lg c_2^{(I)}$	$\lg c_2^{(II)}$	K	$K_{\text{сеп}}$
	вихідного водного р-ну V_0	рівноважного водного р-ну V_1		у H_2O $c_2^{(I)}$	у неполярному розчиннику $c_2^{(II)}$				

Д о с л і д 2 . Вивчення розподілу гексаметилентетраміну (або амідопірину) між двома рідкими фазами.

Проводять за методикою, наведеною у варіанті 1. Для виконання експерименту беруть однакові об'єми (по 20 мл) водного розчину лікарської речовини й органічного розчинника. Концентрації вихідного та рівноважного водних розчинів визначають титруванням 5,00 мл кожного із зазначених розчинів 0,05 М розчином HCl у присутності метиленового синього (1 крапля) і метиленового жовтогарячого (2 краплі) до переходу забарвлення від зеленого до червоно-фіолетового. Кожне титрування повторюють три рази, обчислюють середнє значення і результати заносять у таблицю:

Температура досліду, °С...

№ пор.	Об'єм HCl, використаний на титрування водного розчину, мл		Концентрація лікарської речовини у водному розчині, моль/л		Рівноважна концентрація лікарської речовини в неполярному розчиннику, моль/л $c_2^{(II)} = c_0^{(I)} - c_2^{(I)}$	$\lg c_2^{(I)}$	$\lg c_2^{(II)}$	K	$K_{\text{ср}}$
	вихідного водного р-ну	рівноважного водного р-ну	у вихідному р-ні	у рівноважному р-ні					
	V_0	V_1	$c_{02}^{(I)}$	$c_2^{(I)}$					

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують рівноважні концентрації речовини у водній $c_2^{(I)}$ і органічній $c_2^{(II)}$ фазах за законом еквівалентів.

2. Константи K і m рівняння Шилова — Лепінь визначають:

а) *алгебраїчним методом*. Для цього рівняння (2.11) записують двічі, підставляючи значення $c_2^{(I)}$ і $c_2^{(II)}$, визначені для будь-яких двох досліджуваних розчинів. Розв'язують отриману систему з двох рівнянь і визначають K і m ;

б) *графічним методом*. Використовуючи серію експериментальних даних, будують графік залежності $\lg c_2^{(II)} = f(\lg c_2^{(I)})$, що представляє собою пряму, тангенс кута нахилу якої до осі абсцис дорівнює m , а відрізок, що відтинається на осі ординат, $\lg K$ (рис. 2.4).

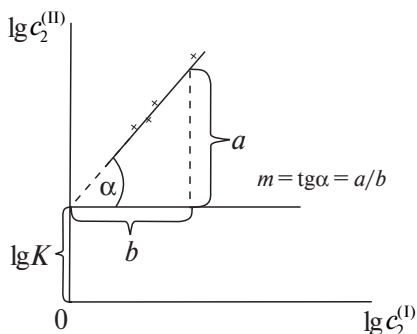


Рис. 2.4. Графік залежності

$$\lg c_2^{(I)} = f(\lg c_2^{(II)})$$

Константи K і m можна також розрахувати методом найменших квадратів за допомогою засобів обчислювальної техніки (додаток 2).

3. Записують рівняння Шилова — Лепінь із конкретними значеннями констант для даної системи.

4. Розраховують кількість речовини, яка була екстрагована органічним розчинником за рівнянням (2.14).

5. Роблять висновок про стан молекул речовини в органічній фазі.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2.4

Однократна і багатократна екстракції

Мета роботи: Провести однократну і трикратну екстракції йоду, порівняти ефективність однократної і трикратної екстракції, розрахувати коефіцієнт розподілу йоду між органічною і водною фазами.

Інформаційна частина

При вивченні процесів екстракції йоду з води органічним розчинником (CCl_4 , CHCl_3 або іншим) вважають, що молекулярний стан йоду не змінюється при переході йоду з водної фази в органічну. Тому коефіцієнт розподілу розраховують за даними багатократної екстракції за рівнянням (2.8).

Для визначення маси добутого йоду застосовують *фотоелектроколориметричний метод*. Відомо, що розчини йоду в органічних розчинниках (CCl_4 , CHCl_3) мають малинове забарвлення й у досліджуваній області концентрацій підпорядковуються закону Бугера — Ламберта — Бера

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (2.15)$$

де A — оптичне поглинання розчину; ε — молярний показник поглинання; l — товщина середовища, що поглинає; c — молярна концентрація розчину.

Молярний показник поглинання є постійною величиною, яка залежить від властивостей розчиненої речовини, довжини хвилі випромінювання, що проходить через розчин, і температури розчину. Показник ϵ не залежить від товщини шару, що поглинає, і концентрації розчину.

Таким чином, з рівняння (2.15) випливає, що при постійному значенні l залежність $A=f(c)$ являє собою пряму лінію, що проходить через початок координат (рис. 2.5).

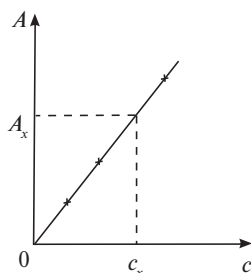


Рис. 2.5. Калібрувальна пряма

Зважаючи на викладене вище, для визначення концентрації речовини в розчині був запропонований *метод калібрувальної прямої*. Суть його полягає в побудові калібрувальної прямої $A=f(c)$ за стандартними розчинами відомої концентрації. Потім вимірюють оптичне поглинання досліджуваного розчину і за калібрувальною прямою визначають концентрацію цього розчину (рис. 2.5).

Знаючи вихідну масу йоду у водному розчині m_0 і визначивши фотоелектроколориметричним методом масу йоду, що перейшла в органічну фазу при триразовій екстракції $\sum m_i^{(II)}$, розраховують рівноважну концентрацію йоду у неводному розчині:

$$c_2^{(II)} = \frac{\sum m_i^{(II)}}{V},$$

де $V=30$ мл — об'єм неводного розчину.

Рівноважна концентрація йоду у водному розчині буде такою

$$c_2^{(I)} = \frac{m_0 - \sum m_i^{(II)}}{V_0},$$

де $V_0=100$ мл — об'єм водного розчину.

Звідси коефіцієнт розподілу йоду за результатами триразової екстракції:

$$K = \frac{c_2^{(II)}}{c_2^{(I)}} = \frac{\sum m_i^{(II)} \cdot 100}{30 \cdot (m_0 - \sum m_i^{(II)})}. \quad (2.16)$$

Хід роботи

Для побудови калібрувального графіка готують серію стандартних розчинів йоду в CCl_4 (CHCl_3 або іншому неводному розчиннику) послідовним розведенням із вихідного розчину з концентрацією 0,01 моль/л (5–6 розчинів за вказівкою викладача). Для цього в мірні колби з пробками на шліфах місткістю 25 мл відміряють певні (точні) об'єми вихідного розчину йоду та доводять до мітки відповідним розчинником. Для зручності подальшого розрахунку маси йоду, що перейшов в органічну фазу, концентрації стандартних розчинів виражають у мг/10 мл.

Світлофільтр підбирають за розчином середньої концентрації (за вказівкою викладача) з такою довжиною хвилі, при якій спостерігається максимальне поглинання світла (λ_{max}). У цій області вимірювання оптичного поглинання проводиться з найбільшою точністю та чутливістю.

З вибраним світлофільтром вимірюють оптичні поглинання приготовлених розчинів, починаючи з найбільш розбавленого. Кожне визначення для кожного розчину повторюють не менше трьох разів і обчислюють середнє значення.

Однократна екстракція. 100 мл водного розчину йоду поміщають у колбу на 200 мл із пробкою на шліфі, відміряють циліндром 30 мл тетрахлориду вуглецю (або CHCl_3) і додають його до водного розчину йоду. Колбу закривають пробкою, поміщають на магнітну мішалку та перемішують протягом 10 хв, періодично відкриваючи пробку, щоб випустити повітря. Потім суміш переливають у ділильну лійку і залишають стояти протягом 20 хв для розшарування рідин. Зливають нижній шар (органічну фазу) у колбу на 50 мл, намагаючись, щоб у неї не потрапила вода. Колбу закривають пробкою. Якщо в процесі перемішування утворилася емульсія (шар тетрахлориду вуглецю мутний), то його осушують додаванням хлориду кальцію. Водний шар, що залишився в ділильній лійці, виливають у склянку для відпрацьованих розчинів.

Багатократна екстракція. Нову порцію водного розчину йоду (100 мл) поміщають в колбу на 200 мл із пробкою на шліфі, додають із бюретки 10 мл CCl_4 , суміш перемішують 10 хв, а потім переливають її в ділильну лійку і залишають стояти 20 хв для розшарування. Зливають нижній шар CCl_4 у пробірку з пробкою. Водний шар, що залишився в ділильній лійці, знову зливають у колбу з притертою пробкою, додають нову порцію CCl_4 (10 мл) і дослід повторюють. Отриманий у результаті другої екстракції шар CCl_4 зливають в іншу пробірку з пробкою. Дослід повторюють утретє.

Вимірюють оптичне поглинання отриманих розчинів йоду в CCl_4 після однократної та багатократної екстракцій та за калібрувальним графіком визначають їх концентрації.

Обробка експериментальних даних

1. Експериментальні дані, за допомогою яких був обраний світло-фільтр, заносять у таблицю:

№ світло-фільтра	Ефективна довжина хвилі l , нм	Оптичне поглинання A	№ світло-фільтра	Ефективна довжина хвилі λ , нм	Оптичне поглинання A
1	315		5	490	
2	364		6	540	
3	400		7	582	
4	440		8	800	

Світлофільтр №...

$$\lambda_{\max} = \dots$$

2. Калібрувальну пряму $A=f(c)$ (рис. 2.5) для визначення концентрації йоду в органічній фазі будують за даними таблиці:

№ розчину	Концентрація розчину йоду c , мг/10 мл	Оптичне поглинання			
		A_1	A_2	A_3	$A_{\text{сеп}}$

3. Порівнюють ефективність одно- і трикратної екстракцій на підставі даних таблиці:

Однократна екстракція			Багатократна екстракція			
A	$A_{\text{сеп}}$	$m_1^{(II)}$, мг/10 мл	№ екстракції	A	$A_{\text{сеп}}$	$m_i^{(II)}$, мг/10 мл
			1			
			2			
			3			

$$\sum m_3^{(II)} = \sum m_i^{(II)}$$

4. За рівнянням (2.16), розраховують коефіцієнт розподілу; за рівняннями (2.12) і (2.13) — маси йоду, що залишився недобутим після одно- і трикратної екстракцій.

Контрольні питання і задачі

1. Які дані необхідні для побудови діаграми плавкості?
2. Як впливає присутність домішок на температуру плавлення речовини?
3. Наведіть діаграму плавкості евтектичного типу і проаналізуйте її за допомогою правила фаз Гіббса.
4. Поясніть фізичний смисл понять «евтектична точка», «евтектична температура», «евтектика».
5. Як відрізнити евтектичну суміш від суміші будь-якого іншого складу?
6. Які дані можна одержати, застосувавши до діаграми плавкості правило важеля?
7. Як визначити склад контрольної суміші за діаграмою плавкості, якщо:
 - а) пряма, що відповідає температурі кінця плавлення контрольної суміші, перетинає одну вітку лінії ліквідуса?
 - б) пряма, що відповідає температурі кінця плавлення контрольної суміші, перетинає обидві вітки лінії ліквідуса?
8. Які питання можна вирішити за допомогою фізико-хімічного аналізу?
9. У чому полягає сутність термічного аналізу? Наведіть приклади застосування термічного аналізу в фармації.
10. Що таке критична температура розчинення?
11. Наведіть відомі вам типи діаграм стану обмежено розчинних рідин.
12. Як визначити константи в рівнянні Шилова — Лепінь?
13. Яким рівнянням варто скористатися для розрахунку коефіцієнта розподілу I_2 між хлороформом і водою? Чому?
14. Що таке екстракція? Наведіть приклади використання екстракції в фармації.
15. Як вибрати розчинник для екстракції?
16. Коефіцієнти розподілу йоду між сірковуглецем і водою та тетрахлоридом вуглецю і водою дорівнюють відповідно 590 і 85,5. Який із неводних розчинників є більш ефективним екстрагентом йоду з водного розчину? Відповідь мотивуйте.
17. Як треба проводити процес екстрагування, щоб досягти максимально можливої повноти добування досліджуваної речовини певним об'ємом розчинника?
18. Обчисліть об'єм октанолу, який необхідно взяти для екстрагування 90 % морфіну з 100 мл водного розчину. Прийміть, що процес розподілу описується рівнянням Нернста

$$\frac{c_2^{(II)}}{c_2^{(I)}} = 5,0 \text{ при } 298 \text{ К.}$$

Відповідь: 180 мл.

Розділ 3

РОЗЧИНИ

Розчином називають дво- або багатокомпонентну гомогенну систему, склад якої може безперервно змінюватися в межах, припустимих розчинністю.

Розчини належать до найбільш поширених систем, що зустрічаються в природі. Всі фізіологічні рідини в організмі людини є розчинами. Майже всі лікарські препарати засвоюються організмом у розчиненому стані. Синтез і виробництво основної маси лікарських препаратів здійснюється в розчинах.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3.1

Визначення молярної маси неелектроліту кріометричним методом

Мета роботи: Освоїти методику вимірювання температури замерзання розчинника в розчині неелектроліту в кріоскопі (кріостаті). Розрахувати молярну масу неелектроліту і відносну помилку її визначення.

Інформаційна частина

Метод дослідження властивостей розведених розчинів, оснований на вимірюванні температури їх замерзання, називається *кріометрією* (*кріоскопією*).

Дані кріометричних вимірювань дозволяють визначити молярну масу біополімерів, біологічно активних і лікарських речовин, а також ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа, ступінь електролітичної дисоціації, осмотичну концентрацію та осмотичний тиск розведених розчинів цих речовин.

Кріометричний метод можна застосовувати для вивчення дуже розведених бінарних розчинів неізоморфних речовин. Експериментально було встановлено, що при затвердінні такого розчину спочатку випадають кристали чистого розчинника і розчин стає більш концентрованим, а температура кристалізації — нижчою (роб. 2.1). Тому при визначенні температури затвердіння розчину слід визначати тем-

пературу початку кристалізації розчинника. Фактично температурою замерзання розбавленого розчину є температура, при якій замерзає розчинник у розчині даної концентрації.

Залежність зниження температури замерзання розчинника в розчині від концентрації розчину можна теоретично обґрунтувати за допомогою закону Рауля, згідно з яким відносно зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини x_2 :

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2, \quad (3.1)$$

де p_1^0 і p_1 — тиск насиченої пари над чистим розчинником і над розчином відповідно.

Якщо побудувати діаграму в координатах $p = f(T)$ (рис. 3.1), то можна показати, що зниження температури замерзання розчину нелеткої речовини порівняно з чистим розчинником зв'язане зі зниженням тиску насиченої пари розчинника над розчином.

Криві 1 і 2 показують залежність тиску насиченої пари над твердою фазою (1) і над рідким розчинником (2) від температури, криві 3 і 4 — залежність тиску насиченої пари розчинника від температури над розчинами з концентраціями c_1 і c_2 відповідно ($c_2 > c_1$). Чим більша концентрація розчину, тим нижче розміщується крива і тим нижчий тиск насиченої пари розчинника над розчином.

Температура замерзання рідини характеризується рівноважним співіснуванням рідкої, кристалічної та газової фаз. Як видно з діаграми, тиски насиченої пари над рідкою та кристалічною фазами стають рівними в точці O , тобто точка перетину кривих OA та OF відповідає температурі замерзання чистого розчинника T_{03} .

Розчин з концентрацією c_1 замерзає при більш низькій температурі T_{13} , що відповідає точці перетину кривої BC із кривою FO (точка B), а розчин із концентрацією c_2 — при температурі T_{23} (точка D). Таким

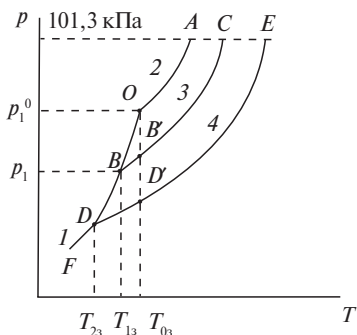


Рис. 3.1. Залежність тиску насиченої пари над розчинником і над розчинами нелеткої речовини різних концентрацій від температури

чином, як впливає з рис. 3.1, зниження температури замерзання розчину

$$\Delta T_3 = T_{03} - T_3,$$

або *депресія*, зростає зі збільшенням концентрації розчину.

Для розведених розчинів можна вважати дуже малі ділянки кривих *OB*, *BB'*, *OD*, *DD'* лінійними. З подібності трикутників *BOB'* і *DOD'* випливає, що зниження температури замерзання прямо пропорційне зниженню тиску пари, яке за законом Рауля пропорційне концентрації розчиненої речовини. Отже, зниження температури замерзання пропорційне моляльній концентрації розчиненої речовини *m*:

$$\Delta T_3 = K \cdot m, \quad (3.2)$$

де *K* — криоскопічна стала.

Як впливає з рівняння (3.2), *K* чисельно дорівнює зниженню температури замерзання розчину, що містить моль неелектроліту в 1000 г розчинника (за умови, що утворюється ідеальний розчин, у якому розчинена речовина не дисоціює і не асоціює).

Моляльну концентрацію розчину *m* можна виразити через масові частки розчинника ω_1 і розчиненої речовини ω_2 ,

$$m = \frac{\omega_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{\omega_1}, \quad (3.3)$$

де M_2 — молярна маса розчиненої речовини.

Після підстановки виразу (3.3) у формулу (3.2) отримуємо

$$\Delta T_3 = K \frac{\omega_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot \omega_1}. \quad (3.4)$$

Із рівняння (3.4) знаходимо M_2 :

$$M_2 = K \frac{\omega_2 \cdot 1000}{\omega_1 \cdot \Delta T_3}. \quad (3.5)$$

Рівняння (3.5) дозволяє визначати молярну масу розчиненої речовини (неелектроліту) за зниженням температури замерзання розчину.

Точність визначення маси моля криометричним методом залежить головним чином від точності вимірювання температури. Внаслідок необхідності застосування розведених розчинів ($m < 0,3$ моль/кг) зна-

чення зниження температури замерзання не перевищують декількох десятих долей градуса. Тому при виконанні роботи використовують диференціальний термометр Бекмана (точність вимірювання температури $0,002-0,003\text{ }^{\circ}\text{C}$) (роб. 1.1).

Хід роботи

Для визначення температур замерзання розчинника T_{03} і розчину T_3 використовують кріоскоп (рис. 3.2).

Посудину (4) заповнюють охолоджуючою сумішшю, яку готують з льоду (або снігу), солі і невеликої кількості води (температура $-5 \dots -7\text{ }^{\circ}\text{C}$).

При проведенні кріометричних вимірювань зверніть **увагу** на те, що:

а) термометр Бекмана треба настроїти при температурі 0°C (у суміші «вода — лід»). При цьому рівень ртуті в капілярі повинен бути у верхній частині шкали;

б) між вимірюваннями термометр Бекмана повинен знаходитися у вертикальному положенні в посудині з льодом (при 0°C).

У пробірку (1) наливають дистильовану воду і охолоджують до температури, близької до температури замерзання розчинника (контроль за технічним термометром). Після цього в пробірку занурюють попередньо настроєний на 0°C термометр Бекмана (3) (причому нижній резервуар термометра Бекмана повинен бути цілком зануреним у воду).

Потім пробірку (1) з термометром (3) та мішалкою (2) опускають у сорочку (5) і занурюють в охолоджуючу суміш. Розчинник перемішують мішалкою та спостерігають за показаннями термометра. Внаслідок переохолодження температура падає нижче температури замерзання розчинника, але після появи кристалів розчинника виділяється теплота кристалізації, ртуть починає швидко підніматися по капіляру термометра Бекмана і встановлюється на постійному рівні. Досягнута максимальна постійна температура приймається за T_{03} .

Потім виймають внутрішню пробірку разом із термометром з охолоджуючої суміші, розплавляють кристали, нагріваючи пробірку

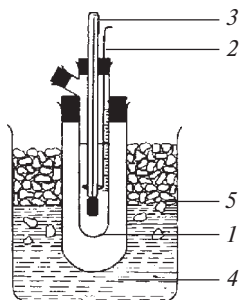


Рис. 3.2. Прилад для визначення температури замерзання розчинів:

- 1 — пробірка;
- 2 — мішалка;
- 3 — термометр Бекмана;
- 4 — посудина із охолоджуючою сумішшю;
- 5 — повітряна сорочка

рукою, і повторюють визначення T_{03} декілька разів (не менше трьох) до одержання відтворюваних результатів. Розбіжність між окремими вимірюваннями T_{03} не повинна перевищувати $\pm 0,005^\circ\text{C}$. Аналогічно визначають температуру замерзання досліджуваного розчину T_3 (за вказівкою викладача). Отримані значення температур заносять у таблицю:

Розчинник ... $\omega_1 = \dots$
 Розчинена речовина ... $\omega_2 = \dots$

Температура замерзання		ΔT_3	M_2	Відносна помилка Δ , %
розчинника, T_{03}	розчину неелектроліту, T_3			

Обробка експериментальних даних

1. На основі експериментальних даних розраховують зниження температури замерзання розчинника у розчині

$$\Delta T_3 = T_{03} - T_3.$$

2. За рівнянням (3.5) обчислюють молярну масу неелектроліту.
3. Відносну помилку визначення розраховують за рівнянням

$$\Delta\%_{\text{відн}} = \frac{M_{2(\text{теор})} - M_{2(\text{експ})}}{M_{2(\text{теор})}} \cdot 100 \ \%.$$

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3.2

Визначення ізотонічного коефіцієнта Вант-Гоффа і ступеня електролітичної дисоціації електроліту у водному розчині кріометричним методом

Мета роботи: Освоїти методику вимірювання температури замерзання розчинника в розчині електроліту в кріоскопі (кріостаті). Розрахувати ізотонічний коефіцієнт і ступінь електролітичної дисоціації електроліту в розчині.

Інформаційна частина

У випадку, коли розчинена речовина дисоціює в розчині на іони, число частинок у розчині збільшується, тому зниження тиску пари

i , відповідно, зниження температури замерзання розчину електроліту виявляються більшими, ніж у розчині неелектроліту з тією же моляльною концентрацією.

Якщо прийняти, що ступінь дисоціації електроліту α , число молекул розчиненої речовини n , число іонів v , на які дисоціює у розчині кожна молекула, то в розчині утвориться $vn\alpha$ іонів і залишиться в недисоційованому стані $n(1 - \alpha)$ молекул. Таким чином, загальне число частинок у розчині складає:

$$n(1 - \alpha) + vn\alpha = n[1 + \alpha(v - 1)] = ni, \quad (3.6)$$

де $i = 1 + \alpha(v - 1)$ — ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа, що показує, у скільки разів збільшилося число частинок у розчині внаслідок електролітичної дисоціації. У зв'язку з цим вимірюваний ефект, зокрема зниження температури замерзання, повинен збільшитися в i разів порівняно з теоретичним:

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

Знаючи моляльну концентрацію розчину m і вимірявши ΔT_3 , можна обчислити

$$i = \frac{\Delta T_{з, \text{ експ}}}{\Delta T_{з, \text{ теор}}} = \frac{\Delta T_{з, \text{ експ}}}{K m}, \quad (3.7)$$

а потім розрахувати α із (3.6)

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}. \quad (3.8)$$

Хід роботи

Вимірюють температури замерзання розчинника і розчину електроліту (за вказівкою викладача). Експеримент виконують, як описано у роботі 3.1. Результати досліду заносять у таблицю:

Розчинник ...

$\omega_1 = \dots$

Розчинена речовина ...

$\omega_2 = \dots$

Температура замерзання		ΔT_3	i	α
розчинника, T_{03}	розчину неелектроліту, T_3			

Обробка експериментальних даних

1. За експериментальними даними розраховують

$$\Delta T_3 = T_{03} - T_3.$$

2. Обчислюють моляльність розчину за рівнянням (3.3).

3. За рівняннями (3.7) і (3.8) розраховують ізотонічний коефіцієнт і ступінь електролітичної дисоціації електроліту в розчині.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3.3

Визначення осмотичної концентрації та осмотичного тиску водних розчинів електролітів і неелектролітів

Мета роботи: Формування вмінь використання даних криометричних вимірювань для розрахунку осмотичної концентрації і осмотичного тиску досліджуваного розчину.

Інформаційна частина

Осмотичний тиск p розведених розчинів визначають за рівнянням Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT \text{ (для неелектроліту)}, \quad (3.9)$$

$$\pi = icRT \text{ (для електроліту)}, \quad (3.10)$$

де c — молярна концентрація розчину.

Для розведених водних розчинів молярну концентрацію c можна прийняти такою, що дорівнює моляльності m .

З криометричних вимірювань (3.2) маємо:

$$m = \frac{\Delta T_3}{K} \approx c. \quad (3.11)$$

Після підстановки виразу (3.11) в рівняння (3.9) отримуємо:

$$\pi = \frac{\Delta T_3}{K} \cdot RT \quad (3.12)$$

Для характеристики біологічних рідин і рідких лікарських форм (кров, міжклітинна рідина, розчини для ін'єкцій та інші) важливе значення має осмотична концентрація $c_{\text{осм}}$, тобто сумарна концентрація

частинок (іонів, молекул, асоціатів, макромолекул) у розчині. Таким чином,

$$c_{\text{осм}} = i \cdot c. \quad (3.13)$$

Оскільки у вказаних середовищах співвідношення компонентів не завжди можуть бути визначеними, $c_{\text{осм}}$ виражають в моль/1000 г розчинника.

Хід роботи

Експеримент виконується, як описано у роботах 3.1 і 3.2.

Обробка експериментальних даних

1. За експериментальними даними розраховують значення

$$\Delta T_3 = T_{0_3} - T_3$$

і осмотичний тиск при температурі досліду (273 К) за рівнянням (3.12).

2. Осмотичний тиск досліджуваного розчину при 310 К (фізіологічна температура) (π_{310}) розраховують за співвідношенням

$$\pi_{310} = \frac{310 \cdot \pi_{273}}{273}.$$

3. Порівнюють розрахований осмотичний тиск розчину і осмотичний тиск плазми крові ($\pi_{\text{крові}} = 7,7 \cdot 10^5 \div 8 \cdot 10^5$ Па). На підставі цих даних роблять висновок про ізотонічність (гіпертонічність або гіпотонічність) даного розчину по відношенню до плазми крові.

4. При розрахунку осмотичної концентрації за рівнянням (3.13) необхідно враховувати ізотонічний коефіцієнт розчину, що визначається, як описано в роботі 3.2.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3.4

Визначення зниження температури замерзання рідини за допомогою термістора (термометра опору)

Мета роботи: Визначити температуру замерзання і розрахувати осмотичний тиск досліджуваного розчину.

Інформаційна частина

Сьогодні довгострокове зберігання різних клітин, мікроорганізмів і найпростіших, тканин і органів знаходить широке застосування для

успішного розв'язання ряду проблем практичної медицини, біології, тваринництва й інших галузей народного господарства. З метою зберігання генофонду флори й фауни велика увага приділяється кріоконсервації ембріонів тварин, насіння, пилку та меристемних тканин рослин. Заморожування і тривале зберігання різних штамів застосовується для одержання цінних мікробіологічних продуктів, що використовуються у медицині й харчовій промисловості. Останнім часом особлива увага приділяється низькотемпературному висушуванню біологічного матеріалу та його ліофілізації. Проведення кріодосліджень необхідне також для експериментального обґрунтування клінічного застосування кріоконсервованих медичних матеріалів і препаратів.

Введення у захисне середовище кріопротекторів запобігає ушкодженню клітини і тканини. Вивчення механізмів кріоушкоджень і кріозахисту передбачає детальне з'ясування фізико-хімічних процесів, які перебігають у біологічних системах при низьких температурах (від 0 до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ і нижче).

Швидкість росту і структура кристалів льоду, що формуються у модельних і біологічних системах, залежать від ряду чинників, до яких необхідно віднести швидкість охолодження та кінцеву температуру заморожування. Поміщення в систему спеціального пристрою, для реєстрації температури середовища дозволяє безпосередньо контролювати температуру як біооб'єкта, так і середовища.

Серед різноманітних засобів вимірювання температури середовища при проведенні таких досліджень найбільш часто використовують термістори і термопари.

Величину депресії ΔT_3 можна визначити за допомогою термометра опору (термістора). Цей метод зручний для роботи з невеликою кількістю рідини (0,2–0,5 мл).

В основі вимірювання лежить зміна опору термістора зі зміною температури. Термістор — це напівпровідникова маленька кулька, до якої припаяні два електроди. Напівпровідниковий матеріал, з якого виготовлений термістор, має високий температурний коефіцієнт опору і, таким чином, його опір дуже чутливий до зміни температури. Термістор включають у схему електричного моста Уїтсона (рис. 3.3). Міст буде збалансований, якщо

$$\frac{R_T}{R_3} = \frac{R_1}{R_2},$$

і, отже, опір термістора буде дорівнювати $R_T = R_3 \cdot \frac{R_1}{R_2}$.

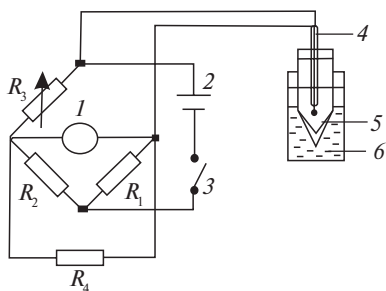


Рис. 3.3. Схема моста з термістором для вимірювання депресії малих об'ємів рідини:
 R_1 і R_2 — постійні резистори;
 R_3 — змінний резистор; R_4 — шунт;
 I — гальванометр; 2 — батарея;
 3 — ключ; 4 — термістор;
 5 — посудина для заморожування;
 6 — посудина з охолоджуючою рідиною

Якщо міст збалансований, зайчик дзеркального гальванометра знаходиться на нулі. Зміна температури викликає зміну опору термістора, порушує баланс моста, і зайчик гальванометра відхиляється.

Температуру замерзання досліджуваної рідини (проби) визначають у спеціальній посудині (5) з подвійним дном (рис. 3.3). Така форма запобігає дуже швидкому замерзання проби. Для охолодження служить посудина (6), у яку поміщають лід із сіллю. Температура охолоджуючої суміші повинна бути $-(3 \div 4)^\circ\text{C}$.

Хід роботи

Балансування моста здійснюють при 0°C . Для цього в посудину (5) вносять 2–3 краплі дистильованої води, занурюють у неї кульку термістора і включають схему моста. Посудину занурюють в охолоджуючу суміш, при цьому зайчик гальванометра відхиляється. Потім, по мірі охолодження води, він пересувається до нуля і переходить на другий кінець шкали. У цей момент на гострому кінчику скляної палички вносять у воду маленький кристалик льоду. Це викликає швидке замерзання води. Внаслідок виділення теплоти кристалізації зайчик гальванометра знову перейде через нуль і зупиниться. Регулюючи резистор R_3 , підганяють зайчик до нуля шкали.

Термістор градуують за розчином із відомою температурою замерзання. У посудину (5) вносять декілька крапель 0,155 М розчину NaCl, занурюють у нього термістор і визначають показання шкали гальванометра, як було вказано раніше. За температурою замерзання 0,155 М розчину NaCl знаходять ціну поділки шкали гальванометра в градусах.

Потім у посудину (5) вносять досліджувану рідину (серодовище для кріоконсервації біологічних об'єктів, сироватку крові, сечу або інше) і відзначають показання шкали гальванометра при її заморожуванні. Температуру замерзання розчину розраховують, помножуючи отримане число поділок шкали гальванометра на ціну поділки в градусах.

Обробка експериментальних даних

Виконується, як у роботі 3.3.

Контрольні питання і задачі

1. У чому полягає сутність кріометричного методу?

2. Які властивості розчинів можна вивчити, використовуючи кріометрію?

3. Чому для проведення кріометричних вимірювань використовується диференціальний термометр Бекмана, а не звичайний інтегральний термометр?

4. Доведіть графічно, що між ΔT_3 і m існує прямо пропорційна залежність.

5. Чим відрізняються залежності зниження температури замерзання розчинів від їх концентрації для неелектроліту і сполуки, здатної до електролітичної дисоціації або асоціації? Наведіть відповідні рівняння.

6. Як за допомогою кріометричного методу визначити молярну масу речовини? Для яких сполук він застосовний?

7. Який фізичний зміст має поняття ступеня електролітичної дисоціації?

8. Що таке ізотонічні розчини? Яке значення має ця характеристика рідин для фармакологічних досліджень?

9. Яка фізико-хімічна сутність осмотичного тиску розчину?

10. Як зв'язані між собою молярна і моляльна концентрації розчинів?

11. Який фізичний зміст поняття осмотичної концентрації?

12. При якій температурі буде кристалізуватися розчинник із розчину, що містить 5,4 г глюкози $C_6H_{12}O_6$ у 250 г води, якщо $K_{H_2O} = 1,86$?
Відповідь: $-0,223$ °C.

13. Визначте кріоскопічну сталу K бензолу, якщо температура замерзання чистого бензолу $T_0 = 278,65$ К, а температура замерзання розчину $T_3 = 278,02$ К. Розчин містить 0,312 г нафталіну в 20 г бензолу.

Відповідь: 5,16.

14. Сутність кріометричного методу визначення молярної маси речовини за Растром полягає в тому, що для дослідів використовують розчинник із високою кріоскопічною сталою, наприклад, камфору. Це дозволяє визначити температуру кристалізації за допомогою термометра з ціною поділки $0,1-0,2$ °.

Було знайдено, що температура плавлення суміші, що вмішувала 0,0152 г нафталіну і 0,2568 г камфори, склала $156,5^{\circ}\text{C}$, а температура плавлення чистої камфори -180°C . Кріометрична стала камфори дорівнює 49,8. Обчисліть молярну масу нафталіну і відносну помилку досліду ($y\%$).

Відповідь: 125,4; 2%.

15. Розчин, що містить 0,85 г хлориду цинку в 125 г води, кристалізується при $T_3 = 272,92\text{ K}$. Визначте ступінь електролітичної дисоціації хлориду цинку в цьому розчині, якщо $T_{0_3} = 273,15\text{ K}$.

Відповідь: 74%.

16. Скільки грамів гліцерину треба додати до 100 г H_2O , щоб температура замерзання розчину зменшилася на $0,5^{\circ}$?

Відповідь: 2,47 г.

17. Визначте ізотонічний коефіцієнт KNO_3 у водному розчині з молярністю $m = 0,1$ моль/кг, якщо зниження температури замерзання $\Delta T_3 = 0,335^{\circ}$, $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$.

Відповідь: 1,8.

18. Чи будуть ізотонічними розчин з масовою часткою сечовини 0,6% ($\rho = 1\text{ г/мл}$) і 0,05 М розчин хлориду натрію, якщо останній повністю дисоціює у даному розчині.

Відповідь: Так.

Розділ 4

ЕЛЕКТРОХІМІЯ

ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

Електрохімія — це розділ фізичної хімії, в якому вивчають закономірності, пов'язані зі взаємним перетворенням хімічної та електричної форм енергії. Основним предметом електрохімії є вивчення процесів, що відбуваються на електродах при проходженні струму крізь розчини (електродні процеси). При цьому виділяють термодинаміку електродних процесів (рівновага «електрод — розчин») і кінетику електродних процесів, що вивчає закони протікання цих процесів у часі.

Потенціометрія — це фізико-хімічний метод дослідження, оснований на вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС). Існує два види потенціометричних вимірювань: пряма потенціометрія і потенціометричне титрування. Пряма потенціометрія визначає активність іонів, які містяться в розчині. Всі розрахунки основані на рівнянні Нернста. При потенціометричному титруванні визначається загальний вміст електроліту в розчині незалежно від того, перебуває він повністю у вигляді іонів чи частково у вигляді молекулярних сполук.

Потенціометрія є одним з основних і найбільш точних методів визначення величини рН, що істотно впливає на кислотно-основні рівноваги, на розчинність багатьох речовин, у тому числі і лікарських, на їх спроможність до екстракції, а також служить критерієм якості ряду груп хіміко-терапевтичних препаратів (алкалоїдів, вітамінів, антибіотиків, гормонів та ін.). Потенціометричне титрування широко застосовується в аналітичній практиці і, зокрема, в фармацевтичному аналізі. Зазначені методи включені у Фармакопею (див. статті «Визначення рН», «Електрометричні методи титрування»).

Потенціометричним методом можна визначати різні властивості фармакологічно активних і лікарських речовин: активність, коефіцієнт активності, добуток розчинності, редокс-властивості, константу дисоціації (pK). Величина pK у комплексі з іншими фізико-хімічними властивостями може застосовуватися для стандартизації і контролю виробництва лікарської речовини, для препаративного виділення його з максимальним виходом, для вибору умов кількісного визначення, особливо в неводних середовищах. У фармацевтичній практиці, в різних медико-біологічних дослідженнях широке застосування зна-

ходять іонселективні електроди, що дозволяють визначати активність (концентрацію) іонів у лікарських препаратах, а також безпосередньо в тканинах і біологічних рідинах організму (у спинномозковій рідині, крові, тканинах м'язів та ін.).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.1

Пряма потенціометрія (катіонометрія, аніонометрія)

Мета роботи: Освоїти методику визначення катіонної (аніонної) функції іонселективного електрода (ІСЕ), її протяжності і крутості. Визначити рА (А — К⁺, Na⁺ та ін.) за допомогою ІСЕ. Визначити коефіцієнт селективності ІСЕ.

Інформаційна частина

Пряма потенціометрія — один з об'єктивних електрохімічних методів аналізу, що служить для визначення активності конкретного іона в розчині. Він оснований на вимірюванні ЕРС гальванічного елемента, у якому потенціал одного з електродів (індикаторного) залежить від активності конкретного іона.

Відомі два основні типи індикаторних електродів для прямих потенціометричних визначень активності іонів: металеві (неметалеві) — електроди першого роду та іонообмінні (мембранні — іонселективні мембранні) електроди.

До електродів першого роду відносять металеві (неметалеві) електроди, оборотні до катіонів (аніонів). Оборотність електрода до іона означає залежність його потенціалу від активності даного іона за рівнянням Нернста. Наприклад, для металевого електрода (Me^{z+}/Me) вираз для потенціалу такий:

$$\varphi_{\text{Me/Me}^{z+}} = \varphi_{\text{Me/Me}^{z+}}^0 + \frac{\theta}{z} \ln a_{\text{Me}^{z+}}, \quad (4.1)$$

де $\varphi_{\text{Me/Me}^{z+}}^0$ — стандартний електродний потенціал; $\frac{\theta}{z}$ — крутість електродної функції $\left(\theta = \frac{2,303 RT}{F} \right)$.

До мембранних ІСЕ належать електроди, які складаються з двох фаз: іоніту і розчину, а потенціал на межі поділу фаз виникає за раху-

нок іоннообмінного процесу. Селективність (вибірковість) забезпечується іонообмінною (катіонною, аніонною) рівновагою між розчином і мембраною. Селективність електрода залежить не тільки від рухливості іона, енергії асоціації іонів, але й від таких чинників, як іонна сила розчину, співвідношення концентрацій визначуваного і присутніх у розчині іонів. Вплив заважаючих іонів ураховується рівнянням Нікольського:

$$\Phi_{\text{ICE}} = \text{const} + \theta \lg(a_{\text{A}^+} + K_{\text{A/B}} \cdot a_{\text{B}^+}), \quad (4.2)$$

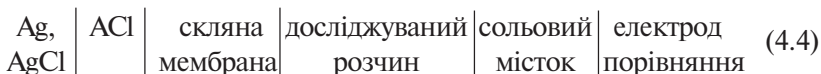
де a_{A^+} — активність визначуваного іона; — активність заважаючого іона; $K_{\text{A/B}}$ — коефіцієнт селективності або коефіцієнт впливу іонів B^+ на A^+ — функцію електрода. Величина const залежить від природи мембрани (сорту скла) та внутрішнього заповнення.

При $a_{\text{A}^+} \gg K_{\text{A/B}} \cdot a_{\text{B}^+}$ потенціал іонселективного мембранного електрода дорівнює:

$$\Phi_{\text{ICE}} = \text{const} + \theta \lg a_{\text{A}^+}. \quad (4.3)$$

Визначення активності іонів (чи показника активності $p\text{A}$) за допомогою ІСЕ полягає у вимірюванні ЕРС кола, складеного з індикаторного електрода, селективного до визначуваного іона A , і електрода порівняння.

ЕРС кола



дорівнює різниці потенціалів ІСЕ та електрода порівняння:

$$E = \Phi_{\text{ICE}} - \Phi_{\text{порів}}. \quad (4.5)$$

Підставляючи (4.3) у вираз для ЕРС і враховуючи сталість потенціалу електрода порівняння, отримують:

$$E = \text{const} + \theta \lg a_{\text{A}^+} \quad (4.6)$$

$$E = \text{const} + \theta p\text{A}. \quad (4.7)$$

Для перевірки наявності катіонної (аніонної) функції у ІСЕ та її протяжності вимірюють ЕРС кола (4.4) в розчинах із відомим значенням $p\text{A}$ і будують калібрувальний графік залежності $E = f(p\text{A})$ (рис. 4.1). Якщо залежність лінійна і кутовий коефіцієнт близький до значення крутості електродної функції ($\theta = 0,059$ при $T = 298 \text{ K}$), то досліджува-

ний ІСЕ придатний для вимірювань у даній області рА. Виміривши ЕРС кола (4.4) у розчині з невідомим значенням рА, за калібрувальним графіком знаходять це значення.

Для визначення коефіцієнта селективності ІСЕ комісією IUPAC рекомендовано метод «змішаних розчинів», що полягає у вимірі ЕРС кола (4.4) в розчинах зі сталою активністю заважаючих іонів і змінною активністю визначуваних іонів.

З рівняння (4.2) випливає, що при $a_{A^+} \ll K_{A/B} \cdot a_{B^+}$ потенціал ІСЕ дорівнює

$$\varphi' = \text{const} + \theta \lg K_{A/B} \cdot a_{B^+}. \quad (4.8)$$

У цьому випадку ЕРС кола (4.4) буде дорівнювати:

$$E' = \text{const} + \theta \lg K_{A/B} \cdot a_{B^+}. \quad (4.9)$$

Якщо активність заважаючих іонів, стала, то і

$$E = \text{const}. \quad (4.10)$$

На рис. 4.2 наведена залежність ЕРС кола (4.4) від $\lg a_{A^+}$. У правій частині крива іде лінійно, підпорядковуючись рівнянню (4.6), у лівій — переходить у горизонтальну пряму у відповідності до рівняння (4.10).

Якщо продовжити обидві прямі до перетину, то в точці перетину $E = E'$ і

$$\lg K_{A/B} = \lg a_{A^+}^* - \lg a_{B^+}, \quad (4.11)$$

де a_{A^+} — активність A^+ у точці перетину, a_{B^+} — стала активність B^+ .

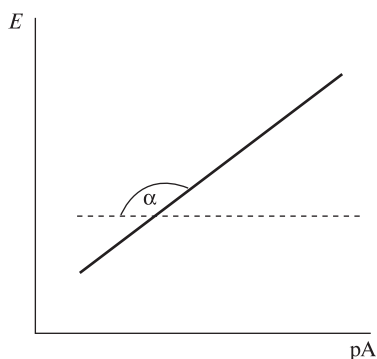


Рис. 4.1. Залежність ЕРС кола (4.4) від рА

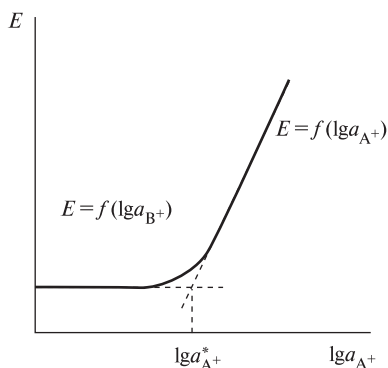


Рис. 4.2. Визначення коефіцієнта селективності ІСЕ

Хід роботи

Дослід 1

Готують 5–6 стандартних розчинів KCl (або NaCl) в інтервалі концентрацій 0,1 – 0,001 М. Збирають гальванічний елемент із підготовлених до роботи іонселективного і хлорсрібного електродів і занурюють їх у склянку із досліджуванним розчином найменшої концентрації. Підключають електроди до іономіра (попередньо вивчивши інструкцію з його експлуатації). ЕРС кола з кожним із досліджуваних розчинів вимірюють не менше трьох разів. При заміні розчину електроди ретельно промивають розчином із новою концентрацією. Заміну досліджуваних розчинів проводять від менш до більш концентрованого. Отримані дані заносять у таблицю:

c	E , мВ	y_{\pm}	a	рА

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують активність і показник активності досліджуваних іонів у стандартних розчинах: $a_{A^+} = c_{A^+} \cdot y_{\pm}$, $pA = -\lg a_{A^+}$. Довідкові значення середніх іонних коефіцієнтів активності знаходять у таблицях додатку.

2. Будують калібрувальний графік залежності $E = f(pA)$. Визначають значення кутового коефіцієнта отриманої калібрувальної кривої, роблять висновок про наявність А-функції в ІСЕ та її протяжність.

3. Вимірюють ЕРС кола (4.4) у розчині з невідомою концентрацією досліджуваного іона і за калібрувальним графіком знаходять рА.

4. Розраховують концентрацію досліджуваного розчину, взявши табличне значення середнього іонного коефіцієнта активності y_{\pm} (згідно з вказівкою викладача).

Дослід 2

Готують розчини зі сталою концентрацією заважаючого іона, B^+ (0,1 М) і різною концентрацією визначуваного іона A^+ (0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00005 М). Збирають гальванічний елемент із підготовлених до роботи іонселективного і хлорсрібного електродів і занурюють їх у склянку із досліджуванним розчином найменшої концентрації (0,00005 М). Підключають електроди до іономіра і вимірюють ЕРС (дослід 1). Отримані дані заносять у таблицю:

№ пор.	Концентрація визначуваного іона	E, B	I	$\lg y_{\pm}$	$\lg c_{A^+} + y_{\pm} = \lg a_{A^+}$	a_{A^+}	$a_{B^+} = c_{B^+} + y_{\pm}$	$K_{A/B}$

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують іонну силу кожного розчину $I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$.
2. Розраховують логарифм середнього коефіцієнта активності за рівнянням Дебая — Гюккеля $\lg y_{\pm} = -0,51\sqrt{I}$.
3. Розраховують логарифм активності визначуваних іонів у досліджуваних розчинах $\lg a_{A^+} = \lg c_{A^+} \cdot y_{\pm}$.
4. Будують графік залежності $E = f(\lg a_{A^+})$ (рис. 4.2).
5. За графіком $E = f(\lg a_{A^+})$ визначають $\lg a_{A^+}^*$ (при $E = E'$).
6. Розраховують логарифм активності іонів B^+ : $\lg a_{B^+} = \lg c_{B^+} \cdot y_{\pm}$.
7. Розраховують коефіцієнт селективності $K_{A/B}$ за рівнянням (4.11).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.2

Визначення рН

Мета роботи: Освоїти методику перевірки водневої функції скляного електрода. Навчитися визначати рН водних і неводних розчинів електrolітів.

Інформаційна частина

Потенціометричне визначення рН проводять за допомогою гальванічного елемента, що складається з електрода, оборотного до іонів водню (індикаторного), і електрода порівняння, що має стійке та добре відтворюване значення потенціалу.

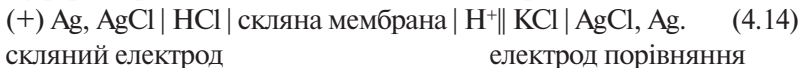
Селективність скляного електрода з водневою функцією до іонів водню забезпечується іонообмінною рівновагою між розчином, що містить ці іони, і скляною мембраною, яка містить катіони (Kt^+) лужних і лужноземельних металів:



Щоб забезпечити встановлення цієї рівноваги, скляний електрод вимочують протягом 1–2 діб у 0,1 М розчині НСІ. Електрод набуває водневої функції, тобто його потенціал (φ) лінійно залежить від логарифма активності H^+ чи рН:

$$\varphi = \text{const} + \theta \lg a_{H^+} = \text{const} - \theta \text{pH}. \quad (4.13)$$

Для перевірки водневої функції скляного електрода вимірюють ЕРС кола, що складається зі скляного і хлорсрібного електродів, у водних буферних розчинах із відомим значенням рН:



ЕРС кола (4.14) дорівнює різниці потенціалів скляного і хлорсрібного електродів:

$$E = \varphi_{\text{скл}} - \varphi_{\text{Ag, AgCl} \mid \text{Cl}^-} = \text{const} - \theta \text{pH} - \varphi_{\text{Ag, AgCl} \mid \text{Cl}^-}. \quad (4.15)$$

Потенціал хлорсрібного електрода має стале значення, тому рівняння (4.15) можна записати у вигляді:

$$E = \text{const} - \theta \text{pH}. \quad (4.16)$$

Таким чином, ЕРС кола (4.14) лінійно залежить від рН. Кутовий коефіцієнт прямої, взятий з протилежним знаком, дорівнює електродній функції θ .

Побудувавши калібрувальний графік $E = f(\text{pH})$ (рис. 4.3), визначають протяжність водневої функції скляного електрода (область зберігання лінійності), крутість електродної функції θ . Вимірявши ЕРС у досліджуваному розчині, за графіком знаходять його рН.

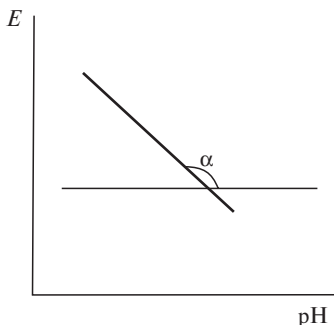


Рис. 4.3. Калібрувальний графік $E = f(\text{pH})$ для скляного електрода

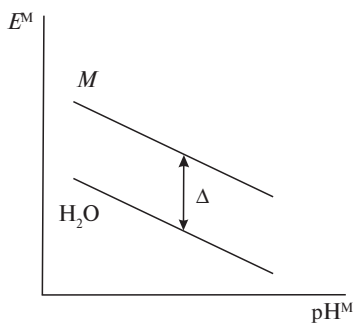


Рис. 4.4. Визначення величини Δ

Для вимірювання кислотності в неводних середовищах запропоновано кілька методів, один із яких полягає у використанні для калібрування рН-метра водяних стандартів і введенні потім у величину рН поправки Δ . Поправка Δ містить у собі різницю стандартних потенціалів скляного електрода у воді і неводному розчиннику і різницю рідинних потенціалів на межах водний насичений розчин КСІ — неводний досліджуваний розчин і водний стандартний буфер — водний насичений розчин КСІ:

$$\Delta = \Delta\varphi_{\text{скл}}^{0(\text{H}_2\text{O}-\text{M})} + \varphi_{\text{p}}^{\text{H}_2\text{O}-\text{M}}. \quad (4.17)$$

Величина Δ визначається тільки складом неводного розчинника, тобто для кожного неводного розчинника вона має постійне значення, яке не залежить від рН розчину.

Значення Δ може бути знайдене за різницею ЕРС кола (4.14) в розчинах НСІ з однаковим значенням рН.

ЕРС кола (4.14) у водному розчині НСІ дорівнює:

$$E^{\text{H}_2\text{O}} = \Delta\varphi_{\text{скл}}^{0\text{H}_2\text{O}} - \theta \text{pH}_{\text{НСІ}}^{\text{H}_2\text{O}} - \varphi_{\text{Ag, AgCl}|\text{Cl}^-}. \quad (4.18)$$

Для неводного розчину НСІ вираз для ЕРС кола має вигляд:

$$E^{\text{M}} = \Delta\varphi_{\text{скл}}^{0\text{M}} - \theta \text{pH}_{\text{НСІ}}^{\text{M}} - \varphi_{\text{Ag, AgCl}|\text{Cl}^-} + \varphi_{\text{p}}^{\text{H}_2\text{O}-\text{M}}. \quad (4.19)$$

Віднімаючи від рівняння (4.19) рівняння (4.18), одержуємо:

$$E^{\text{M}} - E^{\text{H}_2\text{O}} = \Delta E = \Delta\varphi_{\text{скл}}^{0(\text{H}_2\text{O}-\text{M})} - \theta \text{pH}_{\text{НСІ}}^{\text{M}} - \varphi_{\text{Ag, AgCl}|\text{Cl}^-} + \varphi_{\text{p}}^{\text{H}_2\text{O}-\text{M}} \quad (4.20)$$

Якщо $\text{pH}_{\text{НСІ}}^{\text{M}} = \text{pH}_{\text{НСІ}}^{\text{H}_2\text{O}}$, то $\Delta E = \Delta\varphi_{\text{скл}}^{0(\text{H}_2\text{O}-\text{M})} + \varphi_{\text{p}}^{\text{H}_2\text{O}-\text{M}} = \Delta$.

У зв'язку з великим опором скляного електрода для вимірювання ЕРС використовують потенціометри з підсилювачами (рН-метри чи іономіри), шкала яких градуйована як у мілівольтах, так і в одиницях рН. Для вимірювання рН розчину за допомогою шкали рН прилад повинний бути попередньо настроєний за стандартними буферними розчинами (у відповідності з інструкцією).

Хід роботи

Дослід 1

Збирають гальванічний елемент із підготовлених до роботи скляного і хлорсрібного електродів. Опускають їх у склянку місткістю не менш 100 мл із дистильованою водою. Підключають електроди до рН-

метру. Підключають рН-метр до електромережі і вимірюють ЕРС кола (4.14) у стандартних буферних розчинах. Для цього електроди промивають розчином, у підготовлену для роботи склянку, наливають перший стандартний буферний розчин (найкисліший), занурюють у нього електроди (кулька скляного електрода повинна знаходитися в рідині) і за шкалою приладу визначають ЕРС. Визначення спочатку проводять за грубою (нижньою) шкалою, а потім за точною (верхньою). Правила відліку вказані в інструкції. Аналогічно проводять вимірювання ЕРС в інших буферних розчинах. Перед вимірюванням у новому розчині електродну систему і стаканчик ополіскують досліджуванним розчином. Вимірюють ЕРС кола (4.14) в досліджуваному розчині з невідомим значенням рН. Отримані результати заносять у таблицю:

рН						
E , мВ						

Обробка експериментальних даних

1. Будують калібрувальний графік $E = f(\text{pH})$.
2. Визначають наявність у скляного електрода водневої функції, її протяжність і крутість.
3. Роблять висновок про придатність скляного електрода для вимірювань рН у даній області.
4. За допомогою калібрувального графіка за виміряним значенням E_x в досліджуваному розчині визначають його рН (рис. 4.3).

Дослід 2

Методом послідовного розведення готують по п'ять розчинів НСІ у воді і у досліджуваному неводному розчиннику таких концентрацій: 0,05; 0,025; 0,0125; 0,00625; 0,003125 М.

Вимірюють ЕРС кола (4.14) у приготовлених водних і неводних розчинах НСІ (дослід 1), а також у досліджуваному розчині з невідомим значенням рН^М. Отримані результати заносять у таблицю:

$\text{pH}_{\text{НСІ}}^{\text{H}_2\text{O}}$						
$\text{pH}_{\text{НСІ}}^{\text{M}}$						
$E^{\text{H}_2\text{O}}$						
E^{M}						

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують

$$\text{pH}_{\text{HCl}}^{\text{H}_2\text{O}} = -\lg a_{\text{HCl}} = -\lg c_{\text{HCl}} \cdot \gamma_{\pm \text{HCl}}$$

і

$$\text{pH}_{\text{HCl}}^{\text{M}} = -\lg c_{\text{HCl}} \cdot \gamma_{\pm \text{HCl}}^{\text{M}},$$

використовуючи довідкові значення середніх іонних коефіцієнтів активності у воді і досліджуваному неводному розчиннику.

2. Будуєть графіки залежності $E^{\text{H}_2\text{O}} = f(\text{pH}_{\text{HCl}}^{\text{H}_2\text{O}})$ і $E^{\text{M}} = f(\text{pH}_{\text{HCl}}^{\text{M}})$ і визначають величину Δ (рис. 4.4).

3. Від виміряного значення E_x^{M} у досліджуваному розчині віднімають поправку Δ і знаходять величину pH за калібрувальним графіком (рис. 4.3).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.3

Визначення стандартного потенціалу окислювально-відновного електрода

Мета роботи: Потенціометричним методом визначити значення потенціалу редокс-системи при різних концентраціях іонів у розчині і розрахувати стандартний потенціал електрода, константу рівноваги і зміну стандартної енергії Гіббса електродного процесу.

Інформаційна частина

Якщо в розчин, що містить окислену Ox і відновлену Red форми речовини, занурити пластинку (дріт) з інертного металу (звичайно з платини або золота), то на її поверхні буде перебігати оборотна реакція



де z — число електронів, що беруть участь у реакції.

Потенціал такого окислювально-відновного електрода розраховують за рівнянням Нернста — Петерса:

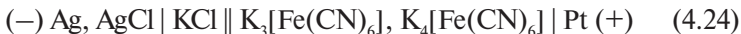
$$\Phi_{\text{Red/Ox}} = \Phi_{\text{Red/Ox}}^0 + \theta \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (4.22)$$

де $\Phi_{\text{Red/Ox}}^0$ — стандартний потенціал; a_{Ox} , a_{Red} — активності окисленої і відновленої форм відповідно.

За відомим значенням $\varphi_{\text{Red/Ox}}^0$ можна розрахувати зміну енергії Гіббса і константу рівноваги, що дозволяють оцінити енергетику, напрямок і межі перебігу редокс-процесу, у тому числі й у біохімічних системах:

$$\Delta G^0 = -z F \varphi_{\text{Red/Ox}}^0 = -RT \ln K_a, \quad (4.23)$$

Розглянемо потенціометричне визначення $\varphi_{\text{Red/Ox}}^0$ на прикладі окислювально-відновної системи $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Для цього складають гальванічний елемент:



і вимірюють його ЕРС при різних співвідношеннях відновленої і окисленої форм. ЕРС вказаного кола дорівнює:

$$E = \varphi_{\text{Red/Ox}} - \varphi_{\text{Ag,AgCl}|\text{Cl}^-}, \quad (4.25)$$

де $\varphi_{\text{Red/Ox}}$ — електродний потенціал системи $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, що обчислюється за рівнянням (4.22); $\varphi_{\text{Ag,AgCl}|\text{Cl}^-}$ — потенціал хлорсрібного електрода в насиченому розчині КСl, $\varphi_{\text{Ag,AgCl}|\text{Cl}^-} = 0,201$ В при 298 К.

Отже, при 298 К

$$E = \varphi_{\text{Red/Ox}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - \varphi_{\text{Ag,AgCl}|\text{Cl}^-}. \quad (4.26)$$

Оскільки

$$a_{\text{Red}} = c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \cdot \gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

і

$$a_{\text{Ox}} = c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} \cdot \gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}},$$

то рівняння (4.26) можна записати

$$\varphi_{\text{Red/Ox}}^0 = E + \varphi_{\text{Ag,AgCl}|\text{Cl}^-} + 0,059 \left[\lg \frac{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \cdot \gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} \cdot \gamma_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}} \right]. \quad (4.27)$$

Значення коефіцієнтів активності відновленої і окисленої форм обчислюють за рівнянням Дебая — Гюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \cdot z^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (4.28)$$

де z — заряд іона; I — іонна сила розчину.

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i z_i^2, \quad (4.29)$$

де c_i — молярна концентрація відповідного іона в розчині.

З урахуванням виразу (4.28) можна записати

$$\begin{aligned} \lg \frac{y_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}{y_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}} &= \lg y_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} - \lg y_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = -\frac{0,51 \cdot (-4)^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{0,51 \cdot (-3)^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \\ &= -\frac{3,57 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Тоді рівняння (4.27) для розрахунку стандартного редокс-потенціалу досліджуваної системи набуде вигляду:

$$\varphi_{\text{Red/Ox}}^0 = E + \varphi_{\text{Ag,AgCl|Cl}^-} + 0,059 \left[\lg \frac{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}{c_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}} - \frac{3,57 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right]. \quad (4.31)$$

Значення $\varphi_{\text{Red/Ox}}^0$ може бути також знайдено графічним методом.

Для цього будують графік залежності $\varphi_{\text{Red/Ox}} = f(\lg a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}})$ і отриману пряму екстраполюють до перетину з віссю ординат. Відрізок, який відтинається на осі ординат, дорівнює $\varphi_{\text{Red/Ox}}^0$.

Хід роботи

З вихідних 0,01 М розчинів солей $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ готують декілька сумішей (по 10 мл) із різним співвідношенням відновленої та окисленої форм. Для цього беруть штатив із чистими, сухими пробірками і за допомогою піпетки вносять у першу пробірку 1 мл гексаціаноферату (II) калію, у другу — 2 мл, ..., у дев'яту — 9 мл. За допомогою другої піпетки вносять у першу пробірку 9 мл гексаціаноферату (III) калію, у другу — 8 мл, ..., у дев'яту — 1 мл.

У склянку послідовно з кожної пробірки виливають приготовлену суміш, занурюють у неї електроди і вимірюють ЕРС кола (4.24) (роб. 4.1). Результати вимірювань заносять у таблицю, наведену нижче.

Увага! Перед заповненням склянки кожною сумішшю необхідно його та електроди сполоснути дистильованою водою і залишки рідини видалити фільтрувальним папером.

Температура дослідю, °С..

№ пор.	$V_{\text{Red}},$ мл	$V_{\text{Ox}},$ мл	Співвідношення редокс-форм	$E, \text{В}$	$\varphi_{\text{Red/Ox}} = E + \varphi_{\text{хлс}}$	I	$\lg \frac{c_{\text{Red}}}{c_{\text{Ox}}}$	$\lg \frac{y_{\text{Red}}}{y_{\text{Ox}}}$	$\lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$	$\varphi_{\text{Red/Ox}}^0$

Обробка експериментальних даних

1. За рівнянням (4.29) розраховують іонну силу кожного розчину.
2. Експериментальні дані підставляють у рівняння (4.25) і обчислюють

$$\varphi_{\text{Red/Ox}} = E + \varphi_{\text{Ag,AgCl|Cl}^-}$$

3. Обчислюють

$$\lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} = \lg \frac{c_{\text{Red}}}{c_{\text{Ox}}} + \lg \frac{y_{\text{Red}}}{y_{\text{Ox}}},$$

ураховуючи рівняння (4.30).

Відношення концентрацій розчинів замінюють відношенням їх об'ємів, оскільки концентрації вихідних розчинів рівні.

4. Значення стандартного редокс-потенціалу системи визначають графічно (рис. 4.5), а також розраховують за рівнянням (4.31) і знаходять його середнє значення. Обробку експериментальних даних можна також провести за допомогою методу найменших квадратів (додаток 2), вважаючи $y = \varphi_{\text{Red/Ox}}$, а $x = \lg a_{\text{Red/Ox}}$ для лінійної залежності $y = f(x)$.

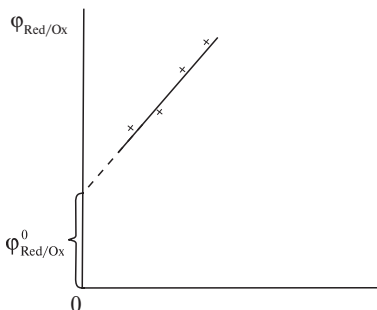


Рис. 4.5. Графік залежності

5. За знайденим значенням $\varphi_{\text{Red/Ox}}^0$ обчислюють константу рівноваги та $\Delta \mathcal{P}$ електродного процесу (4.23).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.4

Визначення константи дисоціації електроліту методом ЕРС

Мета роботи: Визначити константу дисоціації лікарської речовини за вимірами ЕРС кола з переносом.

Інформаційна частина

Багато лікарських речовин є слабкими кислотами або основами, і константа дисоціації їх може бути використана як характеристика, що відіграє важливу роль у прояві фармакологічної активності. Це пов'язано з тим, що кислотно-основні властивості можуть істотно впливати на міцність комплексу лікарська речовина — рецептор, утворення якого має велике значення у прояві біологічної дії. Відомо також, що всмоктування лікарської речовини в організмі відбувається зі швидкістю, яка залежить від константи дисоціації речовини та її розчинності в ліпідах, що незаряджені молекули та іони мають різні фармакологічні властивості. Це обумовлено різною проникністю їх у місцях фармакологічної дії.

Визначення константи дисоціації швидко і з достатньою точністю може бути виконано шляхом вимірювання ЕРС кіл з переносом такого типу:

скляний електрод | НХ, МеХ || НА, МеА | скляний електрод, (4.32)

де НХ і НА — досліджувана кислота і стандартна кислота, рК_{якої} в даному розчиннику відомий; МеХ і МеА — їх солі.

У цьому випадку

$$pK_x = pK_{ст} + \frac{E}{\theta} + \lg \frac{m_{HX} \cdot m_A}{m_{HA} \cdot m_X} + \lg \frac{\gamma_{HX} \cdot \gamma_A}{\gamma_{HA} \cdot \gamma_X}, \quad (4.33)$$

де m — моляльні концентрації; θ — крутість електродної функції; γ — коефіцієнти активності.

Замість водневого електрода часто використовують скляний електрод з водневою функцією.

Практично для визначення рК_х проводять вимірювання ЕРС кіл типу:

скляний електрод | НХ, МеА | електрод порівняння, (4.34)

скляний електрод | НА, МеА | електрод порівняння. (4.35)

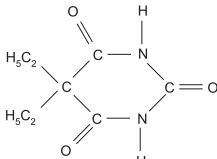
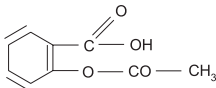
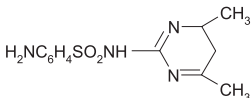
Значення ЕРС, необхідне для розрахунку pK_x (4.33), визначають як різницю ЕРС кіл (4.35) і (4.34): $E = E(4.35) - E(4.34)$. Припускаючи, що коефіцієнти активності недисоційованих молекул дорівнюють одиниці і відношення коефіцієнтів активності іонів однакового заряду (X^- і A^-) близьке до одиниці, розрахунок pK_x проводять за рівнянням (4.33) без врахування останнього члена. Якщо молярні концентрації досліджуваної і стандартної речовин та їх солей однакові, то розрахунок pK_x проводять за рівнянням:

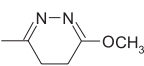
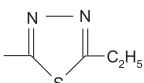
$$pK_x = pK_{ct} + \frac{E(4.35) - E(4.34)}{\theta} \quad (4.36)$$

Для одержання більш точних результатів за стандарт приймають речовину, pK якої відрізняється від pK_x не більш ніж на 1–2 одиниці. Крім того, при виборі стандарту потрібно також урахувати природу дисоціюючої групи. У таблиці 4.1 наведені значення pK ряду лікарських речовин. Зірочкою позначені речовини, що можуть бути використані як стандартні.

Таблиця 4.1

Значення pK деяких лікарських сполук при температурі 25 °С

Назва	Формула	pK
Бензойна кислота*	C_6H_5COOH	4,20
5,5-діетилбарбітурова кислота (барбітал)*		7,95
Саліцилова кислота	$C_6H_4(OH)COOH$	2,98
Ацетилсаліцилова кислота		4,56
Сульгін	$H_2NC_6H_4SO_2NHC(=NH)NH_2$	10,8
Стрептоцид	$H_2NC_6H_4SO_2NH_2$	10,5
Сульфадимезин		7,77

Назва	Формула	pK
Сульфапіридазин	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}$ 	7,38
Уросульфан	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHCONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,57
Сульфацил натрію	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNaCOCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,37
Етазол	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}$ 	5,31

Хід роботи

У мірну колбу на 50 мл поміщають 30–40 мл 0,01 М розчину стандартної кислоти (основи), доливають 2,5 мл 0,1 М NaOH (HCl), доводять до мітки стандартним розчином, перемішують. Приготовлений розчин поміщають у склянку електродної комірки і за допомогою рН-метра вимірюють ЕРС ($E_{\text{ст}}$). Аналогічно готують напівнейтралізований розчин лікарської речовини і вимірюють його ЕРС (E_x). Отримані дані заносять у таблицю:

$pK_{\text{ст}}$	$E_{\text{ст}}$	E_x	pK_x

Обробка експериментальних даних

Значення pK_x розраховують за рівнянням (4.36).

Контрольні запитання і задачі

1. Що являє собою мембранний іонселективний електрод?
2. У чому полягає принципова відмінність ІСЕ від інших електродів?
3. Яка величина є основною характеристикою ІСЕ? Чому? Які фактори впливають на цю величину?
4. Що таке катіонометрія, аніонометрія, рН-метрія?
5. Як визначити рА, рН за результатами вимірювань ЕРС досліджуваного розчину в прямій потенціометрії?

6. Що таке окислювально-відновний електрод? Наведіть приклади.

7. У чому полягає фізичний зміст стандартного редокс-потенціалу?

8. Як можна експериментально визначити потенціал редокс-електрода?

9. Наведіть рівняння, яке зв'язує константу рівноваги електродного процесу з окислювально-відновним потенціалом.

10. Для електрода $\text{Cl}^-|\text{CuCl}$, Cu стандартний потенціал дорівнює 0,137 В. Чому дорівнює добуток розчинності солі при 298 К, якщо стандартний потенціал $\text{Cu}^+|\text{Cu}$ електрода складає 0,521 В?

Відповідь: $3,10 \cdot 10^{-7}$ (моль/л)².

11. Обчисліть ЕРС елемента $\text{Pb} | \text{PbSO}_4 | \text{PbI}_2 | \text{Pb}$ при 298 К, використовуючи дані про константи розчинності: $K_{\text{PbSO}_4}^0 = 1,6 \cdot 10^{-8}$ (моль/л)² для PbSO_4 , $K_{\text{PbI}_2}^0 = 8 \cdot 10^{-9}$ (моль/л)³ для PbI_2 .

Відповідь: 0,0294 В.

12. Розрахуйте константу рівноваги реакції

$\text{Cd}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cd}$, якщо $\varphi_{\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}}^0 = -0,403$ В, $\varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,763$ В при 298 К.

Відповідь: $1,597 \cdot 10^{12}$.

13. Які електроди використовують як електроди порівняння? Назвіть основні вимоги до них.

14. Обчисліть іонну силу водяного розчину наступного складу 0,1 М NaCl і 0,05 М BaCl₂.

Відповідь: 0,25.

15. Чому дорівнює відношення активностей Fe^{3+} - і Fe^{2+} -іонів, якщо потенціал платинового електрода, зануреного у водний розчин FeCl_3 і FeCl_2 , дорівнює 0,783 В при 298 К? Стандартний потенціал окислювально-відновного електрода дорівнює 0,771 В.

Відповідь: 0,973 В.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.5

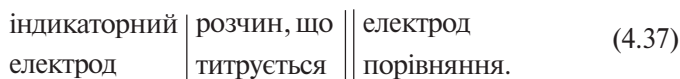
Визначення концентрації розчину електроліту

Мета роботи: Освоїти методику кислотно-основного потенціометричного титрування. Визначити концентрацію слабкої кислоти (основи), диференціюючу дію неводного розчинника.

Інформаційна частина

Потенціометричне титрування — один з об'єктивних електрохімічних методів об'ємного аналізу, що служить для визначення концентрації розчину, його буферної ємності, константи дисоціації слабкої кислоти (основи) та інших властивостей. Перевагою цього методу порівняно з індикаторним титруванням є можливість дослідження забарвлених і мутних розчинів, багатокомпонентних систем, розчинів з малою концентрацією та інших, якщо візуальне визначення точки еквівалентності утруднене.

Сутність цього методу полягає в тому, що еквівалентну точку (ЕТ) визначають за різкою зміною (стрибком) потенціалу індикаторного електрода. Як індикаторні використовуються електроди, оборотні до іонів розчину, що титрується, або титранту. На початку титрування потенціал індикаторного електрода змінюється незначно, але поблизу ЕТ уже при додаванні малих кількостей титранту (1–2 краплі) його потенціал змінюється стрибкоподібно, що дає можливість визначити еквівалентний об'єм. Практично для титрування використовують гальванічний елемент, що складається з двох електродів: індикаторного і електрода порівняння, а в процесі титрування вимірюють ЕРС елемента або пропорційну їй величину рН (рА). Загальна схема гальванічного елемента, що використовується в потенціометричному титруванні, може бути записана таким чином:



У кислотно-основному титруванні як індикаторні застосовують електроди, що мають водневу функцію (водневий, хінгдронний, скля-

ний), а як електроди порівняння частіше всього використовують електроди другого роду (хлорсрібний, каломельний).

Для знаходження ЕТ будують графік залежності ЕРС (рН, рА) від об'єму доданого титранту V . Графік має S-подібну форму і називається інтегральною кривою потенціометричного титрування (рис. 4.6).

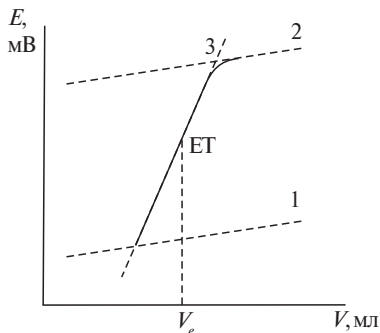


Рис. 4.6. Інтегральна крива потенціометричного титрування

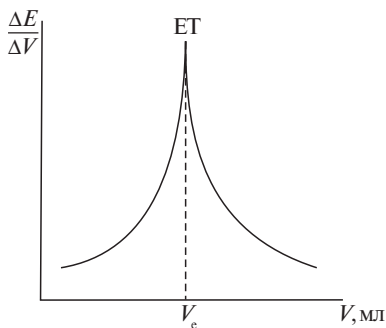


Рис. 4.7. Диференціальна крива потенціометричного титрування

При титруванні сильних електролітів на кривій титрування спостерігається різкий стрибок вимірюваної властивості і для визначення ЕТ продовжують лінійні ділянки кривих 1 і 2 до перетину з продовженням лінійної ділянки кривої 3. Відрізок між точками перетину ділять навпіл, одержана точка (ЕТ) у проекції на вісь абсцис відповідає еквівалентному об'єму титранту V_e .

При титруванні слабких електролітів стрибок ЕРС (рН, рА) у ЕТ виражений менш різко, ніж для сильних електролітів, що може утруднити точне визначення V_e . У цьому випадку для визначення ЕТ будують графік залежності відношення $\frac{\Delta E (\Delta \text{pH}, \Delta \text{pA})}{\Delta V}$ від об'єму титранту (диференціальна крива, рис. 4.7). Положення піку на диференціальній кривій відповідає ЕТ, а перпендикуляр, опущений із точки максимуму на вісь абсцис, дає значення V_e . Отримане значення V_e використовують для розрахунку концентрації досліджуваного електроліту за рівнянням:

$$c_x = \frac{c_T \cdot V_e}{V_0}, \quad (4.38)$$

де c_T — концентрація титранту; V_0 — об'єм титрованого розчину.

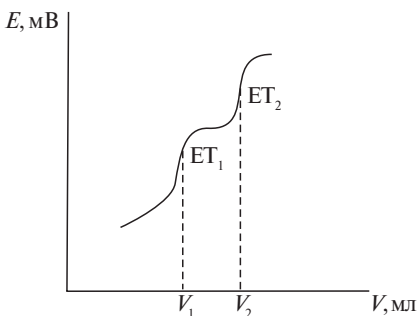


Рис. 4.8. Крива титрування суміші електролітів

При потенціометричному титруванні суміші електролітів або багатоосновних електролітів на кривій титрування з'являється декілька перетинів (рис. 4.8).

Наприклад, при титруванні суміші сильного і слабого електролітів одержують два стрибки: перший відповідає ЕТ сильнішого електроліту, а другий — слабкішого.

При титруванні суміші електролітів появи декількох точок перетину можна чекати, коли електроліти істотно відрізняються за своєю силою, тобто при відношенні констант дисоціації електролітів порядку 10^4 . Такі умови не завжди виконуються у воді, тому не всі суміші можуть бути в ній розтитровані. У цьому відношенні більш перспективними є неводні розчинники, що мають диференціюючу дію, тобто здатні змінювати силу електролітів і співвідношення в їх силі. До таких розчинників належать ацетон, спирти, нітрометан, льодяна оцтова кислота та ін.

Хід роботи

Дослід 1

Збирають гальванічний елемент із підготовлених до роботи скляного і хлорсрібного електродів і підключають їх до рН-метра. За допомогою піпетки відбирають 10 мл досліджуваного розчину кислоти (основи) (за вказівкою викладача) і переносять у склянку для титрування місткістю не менше 100 мл, яка містить невелику кількість води. У склянку опускають магнітну мішалку та електроди. Вимірюють рН (E) аналізованого розчину не менше трьох разів, щоб переконатися в стабільності роботи гальванічного елемента і відтворюваності показань приладу. Заповнюють бюретку, закріплену в штативі, стандартним розчином титранту і розміщують її над склянкою. Проводять титрування аналізованого розчину, вимірюючи після кожної порції доданого і розмішаного титранту рН (E) розчину. Титрант доливають порціями по 0,5 мл до різкої зміни (стрибка) рН (E) і потім ще не менше п'яти разів. Результати заносять у таблицю:

Об'єм титранту V , мл	рН (E)	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} \left(\frac{\Delta E}{\Delta V} \right)$	$V_{\text{сеп}}$, мл

Обробка експериментальних даних

1. Будують диференціальну криву потенціометричного титрування у координатах $\text{pH}(E) = f(V_{\text{сер}})$ і визначають V_e ($V_{\text{сер}}$ дорівнює сумі попереднього об'єму і $1/2 \Delta V$).

2. За знайденим значенням V_e розраховують концентрацію досліджуваного розчину електроліту (4.38).

Дослід 2

Готують водний, спиртовий і ацетоновий розчини суміші сильно-го і слабого електролітів ($\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ та ін.), проводять потенціометричне титрування стандартним розчином луку (NaOH 0,1 М) (дослід 1). Отримані дані заносять у таблицю:

Номер титрування	Досліджуваний розчин	Об'єм титранту V , мл	pH (E)
I	Водний розчин $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$		
II	Спиртовий розчин $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$		
III	Ацетоновий розчин $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$		

Обробка експериментальних даних

1. Будують інтегральні криві потенціометричного титрування і визначають еквівалентні об'єми V_1 і V_2 (рис. 4.8).

2. За знайденим значенням V_e розраховують концентрації сильного і слабого (HCl , CH_3COOH) електролітів (4.38) у досліджуваному розчині.

3. Порівнюють криві титрування і роблять висновок про диференціуючу дію неводних розчинників.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.6

Визначення константи дисоціації електроліту

Мета роботи: Визначити константу дисоціації слабкої кислоти (основи) методом потенціометричного титрування.

Інформаційна частина

Відомо, що константа дисоціації — одна з основних характеристик кислот і основ у розчинах. Її значення визначає силу електроліту в даному розчиннику.

Для слабкої кислоти існує рівновага:



Застосовуючи закон дії мас, одержуємо:

$$K'_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (4.40)$$

де a_i — рівноважна активність речовин системи.

Оскільки для розведених розчинів активність розчинника можна прийняти сталою, а активність $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ звичайно позначають як активність іонів водню, то для кислотної дисоціації можна записати:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}, \quad (4.41)$$

де K_a — термодинамічна константа дисоціації.

Дисоціацію електролітів у розведених розчинах приблизно можна характеризувати за допомогою концентраційної константи дисоціації:

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}. \quad (4.42)$$

Широке застосування знайшла змішана константа дисоціації K . Вона відрізняється від концентраційної тим, що замість концентрації іонів водню $[\text{H}^+]$ використовується активність a_{H^+} , визначена потенціометричним методом за допомогою індикаторних електродів з водневою функцією:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}. \quad (4.43)$$

Логарифмуючи рівняння (4.43), отримуємо:

$$\lg K = \lg a_{\text{H}^+} + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}. \quad (4.44)$$

Оскільки $-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}$, а $-\lg K = \text{p}K$, то рівняння (4.44) набуває такого вигляду:

$$\text{p}K = \text{pH} - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}. \quad (4.45)$$

Це рівняння (рівняння Гендерсона) застосовують для знаходження константи дисоціації слабкої кислоти за результатами кислотно-основного потенціометричного титрування. Для цього проводять титрування розчину слабого електроліту, міряючи в процесі титрування величину рН. Знаючи початкову концентрацію кислоти і концентрацію титранту, розраховують $[A^-]$ і $[HA]$ на різних ступенях нейтралізації і за рівнянням (4.45) знаходять ряд значень pK , з яких визначають середнє значення і дають йому статистичну оцінку.

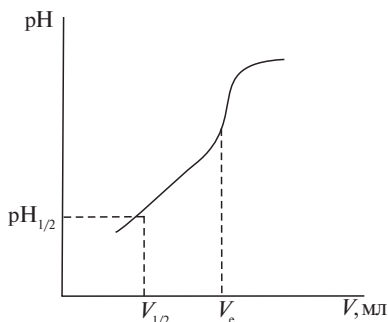


Рис. 4.9. Інтегральна крива потенціометричного титрування

Для слабких електролітів, значення pK яких знаходиться в інтервалі від 4 до 11 одиниць pK , константу дисоціації можна визначити методом напівнейтралізації. Як випливає з рівняння (4.45), $pK = pH$ при $[A^-] = [HA]$. Ця рівність дотримується в точці напівнейтралізації, коли половина взятої для титрування кислоти нейтралізована лугом. Тому $pK = pH_{1/2}$. Для визначення $pH_{1/2}$ будують інтегральну криву титрування (рис. 4.9), визначають еквівалентний об'єм V_e , об'єм напівнейтралізації $V_{1/2}$ і відповідне йому значення рН ($pH_{1/2}$), що дорівнює pK . Для основи $pK = pOH_{1/2} = pK_i - pH_{1/2}$, де pK_i — показник іонного добутку розчинника (для води $pK_w^{20\text{ }^\circ\text{C}} = 13,93$; $pK_w^{25\text{ }^\circ\text{C}} = 14,10$).

Хід роботи

Збирають гальванічний елемент із підготовлених до роботи скляного та хлорсрібного електродів і підключають його до рН-метра. За допомогою піпетки відбирають 10 мл аналізованого розчину кислоти (основи) (за вказівкою викладача) і переносять у склянку для титрування місткістю не менше 100 мл. Титрування проводять, виміряючи рН після кожної порції доданого титранту (роб. 4.5). Отримані дані заносять у таблицю:

Об'єм титранту V , мл	рН	V_e	$V_{1/2}$	pK

Обробка експериментальних даних

1. Будують інтегральну криву потенціометричного титрування в координатах $pH = f(V)$ і, визначивши V_c методом напівнейтралізації, знаходять pK .

2. Знайдене значення pK порівнюють із табличним.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.7 Визначення буферної ємності

Мета роботи: Методом потенціометричного титрування визначити буферну ємність розчину.

Інформаційна частина

Ефективність, з якою буферний розчин протистоїть зміні pH середовища при додаванні кислот або лугів, називається буферною дією і кількісно виражається буферною ємністю. Буферна ємність β вимірюється кількістю сильної кислоти або основи, яку необхідно додати до 1 л розчину, щоб змінити його pH на одиницю. Величину β можна визначити як похідну від кількості сильної основи b або кислоти a , що додається до 1 л розчину, за pH розчину:

$$\beta = \frac{d b}{d pH} \quad \text{або} \quad \beta = \frac{d a}{d pH}. \quad (4.46)$$

Буферну ємність можна розрахувати аналітично, а також графічним методом за кривими потенціометричного титрування.

Аналітичний метод. Буферну ємність слабких кислот або основ можна розрахувати таким чином. Припустимо, що до 1 л розчину слабкої кислоти HA початкової концентрації c_a (моль/л) додають b (моль) лугу. Умови електронейтральності одержаного розчину можна записати так:

$$\begin{array}{ccc} c_{H^+} + b & = & c_A + c_{OH^-} \\ \text{сума концентрацій} & & \text{сума концентрацій} \\ \text{катионів} & & \text{аніонів} \end{array} \quad (4.47)$$

Звідси $b = c_{A^-} + c_{OH^-} - c_{H^+}$. Ураховуючи, що $c_{OH^-} = K_w / c_{H^+}$ (K_w — іонний добуток води), отримуємо

$$b = c_{A^-} - c_{H^+} + \frac{K_w}{c_{H^+}}. \quad (4.48)$$

Для слабкої кислоти в розчині існує рівновага: $\text{HA} = \text{H}^+ + \text{A}^-$. Концентраційна константа K_c цієї рівноваги записується так:

$$K_c = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (4.49)$$

Ураховуючи, що $c_{\text{HA}} = c_a - c_{\text{A}^-}$, маємо

$$K_c = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_a - c_{\text{A}^-}}, \quad (4.50)$$

звідки

$$c_{\text{A}^-} = \frac{K_c c_a}{K_c + c_{\text{H}^+}} \quad (4.51)$$

Підставляючи значення c_{A^-} у рівняння (4.48), отримуємо

$$b = \frac{K_c \cdot c_a}{K_c + c_{\text{H}^+}} - c_{\text{H}^+} + \frac{K_w}{c_{\text{H}^+}} \quad (4.52)$$

Диференціюючи це рівняння за рН, знаходимо буферну ємність:

$$\beta = \frac{d b}{d \text{pH}} = -\frac{2,3 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot d b}{d c_{\text{H}^+}} = 2,3 \cdot \left[\frac{K_c \cdot c_a \cdot c_{\text{H}^+}}{(K_c + c_{\text{H}^+})^2} + c_{\text{H}^+} + \frac{K_w}{c_{\text{H}^+}} \right] \quad (4.53)$$

При $\text{pH} \approx 3 \div 11$ другий і третій доданок у рівнянні (4.53) не мають істотного значення. Опускаючи їх, отримуємо рівняння:

$$\beta = 2,3 \cdot c_a \frac{K_c \cdot c_{\text{H}^+}}{(K_c + c_{\text{H}^+})^2}, \quad (4.54)$$

за яким розраховують буферну ємність розчинів у межах інтервалу $\text{pH} \approx 3 \div 11$. Аналогічне рівняння отримують і для розчинів слабкої основи та її солі (у випадку титрування слабкої основи сильною кислотою):

$$\beta = 2,3 \cdot c_b \frac{K_c \cdot c_{\text{OH}^-}}{(K_c + c_{\text{OH}^-})^2} = 2,3 \cdot c_b \frac{K_c \cdot K_w \cdot c_{\text{H}^+}}{(K_c \cdot c_{\text{H}^+} + K_w)^2}, \quad (4.55)$$

де K_c — концентраційна константа дисоціації основи; c_b — початкова концентрація основи.

З рівнянь (4.54) і (4.55) випливає, що для розрахунку буферної ємності необхідно знати початкові концентрації кислоти c_a або основи c_b , їх константи дисоціації, іонний добуток води, а також концентрацію іонів водню c_{H^+} у даному буферному розчині. Величини c_a , c_b , K_c і c_{H^+}

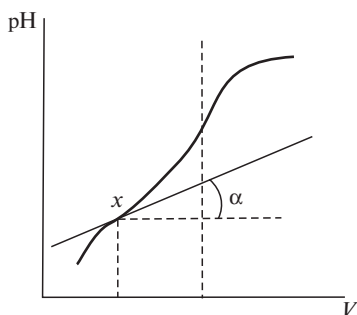


Рис. 4.10. Крива нейтралізації слабкої кислоти

можна розраховувати за кривою потенціометричного титрування.

Графічний метод. За результатами потенціометричного титрування будують криві залежності рН розчину від кількості доданого до нього луку або кислоти (рис. 4.10).

Буферну ємність визначають як величину, обернено пропорційну тангенсу кута нахилу кривої нейтралізації до осі абсцис.

$$\text{Наприклад, у точці } x \quad \beta = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}.$$

Хід роботи

Проводять титрування 10 мл аналізованого розчину слабкої кислоти (основи) (за вказівкою викладача) (роб. 4.5), вимірюючи в процесі титрування рН розчину. Отримані дані заносять у таблицю:

Об'єм титранту V , мл	$\text{pH}(E)$	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$	V_e	$V_{1/2}$	β

Обробка експериментальних даних

1. Будують диференціальну криву потенціометричного титрування і визначають V_e .

2. За знайденим значенням V_e розраховують концентрацію досліджуваного розчину слабкої кислоти c_a (основи c_b) (4.38).

3. Будують інтегральну криву потенціометричного титрування і методом напівнейтралізації знаходять $\text{p}K$.

4. Для заданої викладачем точки на кривій титрування визначають рН і концентрацію іонів водню в розчині. Використовуючи значення іонного добутку води ($K_w^{20^\circ\text{C}} = 0,86 \cdot 10^{-14}$; $K_w^{25^\circ\text{C}} = 1,27 \cdot 10^{-14}$), за рівнянням (4.54) або (4.55) розраховують буферну ємність розчину β .

5. Знаходять β графічним методом (рис. 4.10) як величину, обернену $\operatorname{tg} \alpha$.

Контрольні питання і задачі

1. У чому полягає сутність методу потенціометричного титрування? Які фізико-хімічні характеристики можна визначити цим методом?

2. Які вимоги ставляться до індикаторного електроду, електроду порівняння при потенціометричному титруванні?

3. Який вигляд мають інтегральна та диференціальна криві титрування кислоти лугом? Суміші сильної та слабкої кислот лугом?

4. Чим відрізняються концентраційна і термодинамічна константи дисоціації слабого електроліту? Як визначити змішану константу дисоціації методом потенціометричного титрування?

5. Для яких електролітів можна обчислити константу дисоціації, визначаючи рН у точці напівнейтралізації? Відповідь мотивуйте.

6. Поясніть, чому на інтегральній кривій потенціометричного титрування водного розчину, що містить суміш хлороводневої та хлороцтової кислот, немає двох чітких перетинів? Як поліпшити умови титрування названої суміші?

7. У чому полягає сутність диференціюючої дії розчинника? Які переваги неводного титрування лікарських речовин?

8. Що таке буферні розчини? Буферна ємність?

9. Як визначають буферну ємність за результатами потенціометричного титрування?

10. При титруванні 25 мл розчину, що містить хлороводневу і оцтову кислоти, 0,2 М розчином NaOH отримані такі результати:

$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00
pH p-ну	1,10	1,50	1,70	1,90	2,00	2,20	2,90	4,00	4,40
$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	9,00	10,0	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00	17,00
pH p-ну	4,50	4,60	4,70	4,80	5,00	8,50	12,10	12,30	12,50

Розрахуйте концентрації зазначених кислот у розчині.

Відповідь: 0,052 моль/л; 0,112 моль/л.

11. Яке значення рН має водяний напівнейтралізований розчин фенобарбіталу, якщо константа дисоціації його у воді дорівнює $3,9 \cdot 10^{-8}$?

Відповідь: 7,41.

12. Обчисліть рН буферного розчину, що містить 0,01 моль молочної кислоти ($pK = 3,60$) і 0,05 моль її натрієвої солі в 1 л.

Відповідь: 4,30.

ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Розчини електролітів належать до провідників другого роду. Згідно з теорією Арреніуса, молекули електролітів у водному розчині дисоціюють на заряджені частинки — іони, які переносять електрику. Не всі електроліти дисоціюють в однаковій мірі: одні — сильні електроліти — дисоціюють у розчині цілком; інші — слабкі електроліти — дисоціюють частково. Електрична провідність слабких електролітів визначається, в основному, ступенем дисоціації, який залежить від концентрації електроліту і температури. На провідність сильних електролітів впливає іонна атмосфера, яка при накладенні зовнішнього поля викликає появу двох ефектів, що гальмують рух іона в розчині: релаксаційного і електрофоретичного.

Електричну провідність мають не тільки водні, але й неводні розчини. Провідність неводних розчинів також визначається концентрацією іонів і швидкістю їх руху.

Розрізняють питому і молярну електричну провідність.

Питома електрична провідність (κ) — це величина, обернена питомому опору ρ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}, \quad (4.56)$$

де R — опір провідника; l — його довжина; S — площа перерізу.

Таким чином, питома електрична провідність дорівнює провідності стовпчика розчину довжиною в 1 м з площею перерізу 1 м². Вона вимірюється в Ом⁻¹·м⁻¹ = См·м⁻¹.

Молярна електрична провідність (λ) визначається як провідність такого об'єму розчину, в якому є 1 моль розчиненої речовини і який міститься між електродами, розташованими на відстані 1 м. Молярна електрична провідність розраховується за рівнянням:

$$\lambda = \kappa \cdot V, \quad (4.57)$$

де V — розведення (об'єм розчину, у якому міститься 1 моль речовини), м³.

Розмірність: $[\lambda] \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Молярна електрична провідність слабких і сильних електролітів спочатку збільшується з розведенням (для слабких електролітів унаслідок зростання їх ступеня дисоціації, для сильних — у результаті зменшення міжіонної взаємодії), а потім перестає змінюватися, досягаючи межі, при якій вона стає незалежною від концентрації. Така елект-

рична провідність називається молярною електричною провідністю при нескінченному розведенні λ^∞ .

Згідно із законом незалежності руху іонів (закон Кольрауша)

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty, \quad (4.58)$$

де λ_+^∞ і λ_-^∞ — іонні електричні провідності при нескінченному розведенні.

Іонні електричні провідності пропорційні рухливостям іонів:

$$\lambda_+ = F \cdot u_+; \quad \lambda_- = F \cdot u_-, \quad (4.59)$$

де F — число Фарадея, яке дорівнює $96484,56 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; u_+ і u_- — рухливості іонів, що залежать від природи іона, розчинника і температури.

Значення рухливостей іонів у водних розчинах при нескінченному розведенні та температурі 298 К дуже невеликі та коливаються від $4,0 \cdot 10^{-8}$ до $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \text{ В}^{-1}$. Максимальну рухливість мають водневий і гідроксильний іони.

Для розведених розчинів сильних електролітів при розрахунку залежності молярної електричної провідності від концентрації застосовують рівняння Кольрауша:

$$\lambda = \lambda^\infty - A\sqrt{c}, \quad (4.60)$$

де A — константа, що залежить від температури і природи розчинника.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.8

Пряма кондуктометрія. Визначення константи дисоціації слабого електроліту і добутку розчинності важкорозчинної солі

Мета роботи: Освоїти методику виміру електричної провідності розчинів електролітів. Визначити ступінь і константу дисоціації слабого електроліту, розчинність і добуток розчинності важко розчинної солі.

Інформаційна частина

Прямою кондуктометрією називають фізико-хімічний метод дослідження розчинів електролітів, оснований на вимірюванні їх електричної провідності.

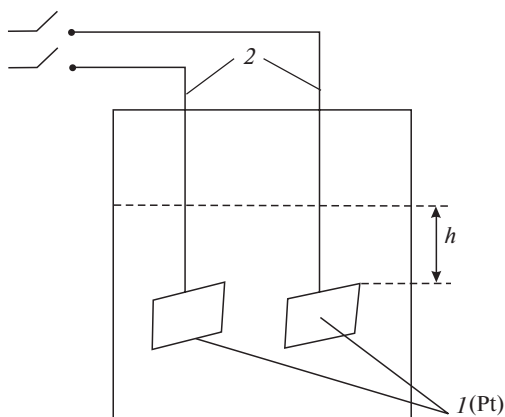


Рис. 4.11. Кондуктометрична комірка:
 1 — платинові електроди; 2 — виводи для підключення до кондуктометра;
 h — висота терезів над електродами

ричну комірку. Застосовують комірки різних конструкцій, але принцип їх будови однаковий. Одна з комірок зображена на рис. 4.11.

Для одержання відтворюваних значень опору електроди платинують, площу електродів і відстань між ними підбирають у залежності від значення вимірюваного опору. У комірку наливають розчин так, щоб висота шару h над електродами складала 3–4 см, тому що в переносі струму беруть участь іони, що знаходяться як в об'ємі між електродами, так і в прилеглих шарах.

Вимірювана електрична провідність L зв'язана з питомою електричною провідністю рівнянням

$$\kappa = K_{\kappa} \cdot L = \frac{K_{\kappa}}{R}, \quad (4.61)$$

де K_{κ} — константа комірки. Константу комірки знаходять, вимірюючи опір R стандартних розчинів електролітів з відомою κ (найчастіше, розчину KCl) при декількох концентраціях:

$$K_{\kappa} = R_{\text{KCl}} \cdot (\kappa_{\text{KCl}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (4.62)$$

де $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ — питома електрична провідність води.

При концентраціях електроліту більше 10^{-3} моль/л $\kappa_{\text{KCl}} \gg \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ і останньою нехтують, тоді

$$K_{\kappa} = R_{\text{KCl}} \cdot \kappa_{\text{KCl}}. \quad (4.63)$$

За допомогою прямої кондуктометрії можна визначити різні фізико-хімічні характеристики електролітів: ступінь дисоціації, константу дисоціації, добуток розчинності, константу рівноваги хімічної реакції в розчині.

Визначення електричної провідності розчинів електролітів зводиться до вимірювання за допомогою кондуктометра опору розчину, поміщеного в кондуктометричну комірку.

Опір R вимірюють за допомогою кондуктометра. В основу його конструкції покладено схему чотириплечого урівноваженого моста (моста Кольрауша) (рис. 4.12).

Джерело змінного струму (генератор I) підключене до клем l і f . У кожній із віток моста виникає струм, величина якого залежить від опору. Підбираючи опори резисторів R_1 , R_2 , і R_3 при сталому опорі об'єм досліджуваного розчину електроліту R_x , поміщеного у кондуктометричну комірку, домагаються такого розподілу струму у вітках моста, при якому

струм у вимірювальній вертикалі bd упаде до нуля. Нуль-інструментом A може служити стрілочний гальванометр змінного струму, осцилограф, низькоомний телефон та ін. Відсутність струму у вертикалі bd можлива при рівності потенціалів у точках b і d . Це означає, що повинні бути рівними падіння потенціалу у вітках ab та ad , і відповідно, bc і dc . Такий стан моста називається балансом, при цьому

$$R_2/R_3 = R_1/R_x, \quad (4.64)$$

звідки

$$R_x = (R_3/R_2)R_1. \quad (4.65)$$

Визначення ступеня і константи дисоціації слабкого електроліту.

Молярна електрична провідність при даному розведенні $\lambda = (u_+ + u_-) \cdot F \cdot \alpha$, а при нескінченному розведенні $\lambda^\infty = (u_+^\infty + u_-^\infty) \cdot F$. У розведених розчинах значення рухливостей u_+ і u_- незначно відрізняються від граничних значень рухливостей ($u_+ \approx u_+^\infty$ и $u_- \approx u_-^\infty$). Отже, відношення $\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha$.

Підставивши значення α у закон розведення Оствальда, отримуємо:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 \cdot c}{\lambda^\infty \cdot (\lambda^\infty - \lambda)}. \quad (4.66)$$

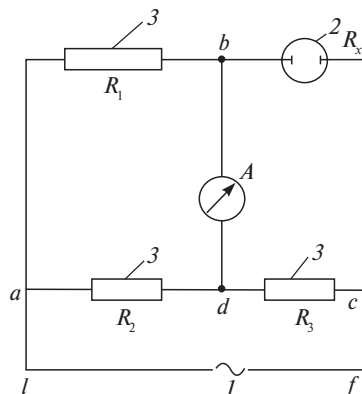


Рис. 4.12. Схема моста для вимірювання опору: 1 — генератор змінного струму; 2 — кондуктометрична комірка; 3 — магазини опорів; A — нуль-інструмент

Вимірявши опір розчину, обчислюють величини питомої електричної провідності за рівнянням (4.61) і молярної електричної провідності за рівнянням (4.57). Значення λ^∞ розраховують за законом Кольрауша (4.58).

Визначення розчинності і добутку розчинності важкорозчинної солі. Визначення розчинності ґрунтоване на припущенні, що насичений розчин малорозчинної солі можна вважати нескінченно розведеним, отже, молярну електричну провідність такого розчину можна визначити за законом Кольрауша, використавши довідкові дані. Питому електричну провідність визначають експериментально, розраховують концентрацію (розчинність) за рівнянням:

$$c = \frac{\kappa - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} \quad (4.67)$$

Константа розчинності (K_s^0) для одно- одновалентних і дво- дво- валентних електролітів зв'язана із концентрацією насиченого розчину рівнянням:

$$K_s^0 = c^2. \quad (4.68)$$

Хід роботи

Дослід 1

У добре помиту та висушену посудину кондуктометричної комірки наливають до мітки (або строго заданий об'єм) стандартний 0,02 М розчин КСІ і занурюють у нього платиновані або інші електроди. Комірку термостатують протягом 15–20 хв при температурі 298 К. У цей час знайомляться з інструкцією до кондуктометричної установки.

Після термостатування електроди комірки підключають до установки і вимірюють опір стандартного розчину КСІ (у відповідності з інструкцією до установки). Вимірювання повторюють декілька разів. Результати вимірювань і обчислень заносять у таблицю:

Стандартний розчин електроліту	Концентрація розчину, моль · л ⁻¹	T, К	$\kappa_{\text{сп}}$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	R ₁ , Ом	\bar{R} , Ом	K _к

Обробка експериментальних даних

1. У таблицях додатку знаходять питому електричну провідність стандартного розчину електроліту $\kappa_{\text{C}+}$.

2. Розраховують сталу кондуктометричної комірки K_k за рівнянням (4.63).

Дослід 2

Послідовним розведенням готують 0,1; 0,025; 0,01; 0,005 і 0,001 М розчини з вихідного 1 М розчину оцтової, бензойної або іншої кислоти (за вказівкою викладача).

Для вимірювання електричної провідності розчинів слабких електролітів користуються тією ж апаратурою та методикою вимірювання, що і при визначенні сталої кондуктометричної комірки (дослід 1). Отримані результати вимірювань і обчислень заносять у таблицю:

Температура досліді, °С...

№ пор.	c , моль · л ⁻¹	K_k	R	κ	λ	λ_∞	α	$K_{\text{дис}}$	$K_{\text{ср}}$

Обробка експериментальних даних

1. За отриманими значеннями R обчислюють величину питомої електричної провідності розчинів (4.61).

2. За розрахованими значеннями κ обчислюють молярні електричні провідності (4.57).

3. За рівнянням (4.58) розраховують молярну електричну провідність при нескінченному розведенні, використовуючи табличні значення граничних електричних провідностей іонів (додаток 10).

4. Розраховують ступені дисоціації $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ і константу дисоціації слабого електроліту (4.66).

Дослід 3

Готують насичений розчин однієї з важкорозчинних солей (AgCl , AgBr , AgI , BaSO_4 , CaCO_3 , CaC_2O_4 , CaSO_4 — за вказівкою викладача). Для цього 1–2 г солі (ХЧ, ЧДА) розтирають у ступці, переносять у конічну колбу з притертою пробкою і заливають 75–100 мл бідистиляту. Ретельно збовтують протягом 10–15 хв. Коли осад відстоїться, заливають прозорий розчин, залишаючи осад у колбі. Повторюють цю операцію 2–3 рази. Осад, що залишився, заливають 150 мл бідистиляту та поміщають в апарат для струшування, струшують не менше 20 хв. Після відстоювання осаду розчин фільтрують через скляний фільтр. Фільтратом споліскують кондуктометричну комірку та електроди і

наливають заданий об'єм. Опір розчину визначають як описано в досліді 1. Осад, що залишився в кінчній колбі, заливають 150 мл біди-стиляту і знову декантують. Отриманим розчином повторно заповнюють кондуктометричну комірку та визначають R_x отриманого насиченого розчину.

Якщо встановлене середнє арифметичне значення опору розчину $\overline{R_x}$ відрізняється від $\overline{R_x}$, то операцію отримання нового розчину необхідно провести знову до встановлення відтворюваного сталого значення. Отримані результати обчислень заносять у таблицю:

Температура досліду, °С...

№ пор.	Електроліт	R_x , Ом	$\overline{R_x}$, Ом	K_x	κ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	λ^∞	κ_{H_2O}	c , моль/л	K_S^0

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують середнє арифметичне значення $\overline{R_x}$.
2. Розраховують питому електричну провідність насиченого розчину солі (4.61).
3. Знаходять табличні значення граничних електричних провідностей іонів солі і κ_{H_2O} (додаток 10).
4. Розраховують розчинність (4.67) і константу розчинності (4.68) солі.

Контрольні питання і задачі

1. Провідники першого та другого роду.
2. Електрична провідність розчинів електролітів.
3. Питоме електричне провідність розчинів електролітів, залежність її від різних факторів.
4. Молярна електрична провідність розчинів електролітів, її зміна з розведенням розчину.
5. Молярна електрична провідність при нескінченному розведенні. Закон Кольрауша.
6. Рухливість іонів, іонні електричні провідності.
7. Кондуктометричне визначення: ступеня та константи дисоціації слабого електроліту, розчинності важкорозчинних електролітів.

8. Що називається константою розчинності солі?

9. Як формулюється закон адитивності електричної провідності при нескінченному розведенні?

10. Обчислити молярну електричну провідність AgIO_3 при нескінченному розведенні λ^∞ , якщо при 298 К λ^∞ для NaIO_3 , CH_3COONa , CH_3COOAg відповідно дорівнюють 9,11; 9,10; 10,28 $\text{Om}^{-1} \cdot \text{M}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

Відповідь: 10,29 $\text{Om}^{-1} \cdot \text{M}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

11. Молярна електрична провідність оцтової кислоти при 298 К і $c = 1,59 \cdot 10^{-4}$ $\text{кмоль}/\text{M}^3$ дорівнює 12,77 $\text{Om}^{-1} \cdot \text{M}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$. Обчислити константу дисоціації кислоти, дані про граничні провідності іонів узяти з додатків.

Відповідь: $K = 1,79 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

12. Комірка для вимірювання електричної провідності була заповнена 0,02 М розчином KCl , $\kappa = 0,2768 \text{Om}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Виміряний при 298 К за допомогою моста Уйтсона опір дорівнює 82,4 Ом. При заповненні комірки 0,005 М розчином K_2SO_4 $R = 326,0$ Ом.

Обчисліть питому і молярну електричні провідності розчину K_2SO_4 .

Відповідь: $\kappa = 6,99 \cdot 10^{-2} \text{Om}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$; $\lambda = 13,99 \text{Om}^{-1} \cdot \text{M}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

13. При 291 К питома електрична провідність насиченого розчину хлориду срібла дорівнює $\kappa_{\text{HCl}} = 1,374 \cdot 10^{-4} \text{Om}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$, питома електрична провідність води, визначена в тих же умовах, $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 4,00 \cdot 10^{-6} \text{Om}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Обчисліть концентрацію AgCl у насиченому розчині в $\text{кмоль}/\text{M}^3$. Значення граничних провідностей іонів узяти в додатку.

Відповідь: $c = 1,12 \cdot 10^{-5}$ $\text{кмоль}/\text{M}^3$.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.9

Кондуктометричне титрування. Визначення концентрації розчину електроліту

Мета роботи: Освоїти методику кондуктометричного титрування. Визначити концентрацію розчину електроліту.

Інформаційна частина

Метод вимірювання електричної провідності знайшов застосування в об'ємному аналізі під назвою кондуктометричного титрування. Він застосовується в тих випадках, коли між аналізованим розчином і титрантом відбуваються обмінні іонні або окислювально-відновні реакції, в результаті яких змінюється електрична провідність розчину.

Звичайно це є наслідком утворення малодисоційованих сполук: у реакціях нейтралізації — молекул води, якщо реакція йде в водному розчині, в реакціях осадження — важкорозчинних сполук. В окислювально-відновних реакціях менш рухливі іони можуть утворюватися замість більш рухливих або навпаки. Графічно електричну провідність ($1/R$) як функцію об'єму титранту (рис. 4.13), то утворюються дві прямі, що перетинаються в точці еквівалентності.

Наприклад, при нейтралізації сильної кислоти сильною основою електрична провідність спочатку буде зменшуватися, тому що рухливі іони водню будуть поступово замінятися катіонами основи, що рухаються повільно. Електрична провідність зменшуватиметься, поки не буде досягнута точка нейтралізації та всі надлишкові іони водню не зв'яжуться з гідроксильними іонами. Однак, як тільки буде доданий надлишок лугу, електрична провідність почне зростати внаслідок збільшення загальної кількості іонів і особливо кількості рухливих іонів гідроксиду. На кривій титрування отримаємо дві прямі, що перетинаються в точці нейтралізації (рис. 4.13).

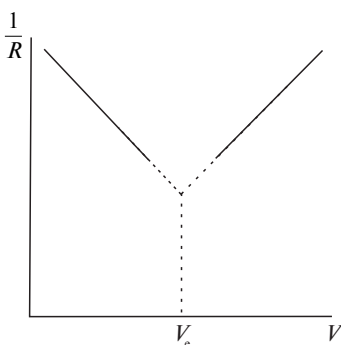


Рис. 4.13. Крива кондуктометричного титрування розчину HCl розчином NaOH

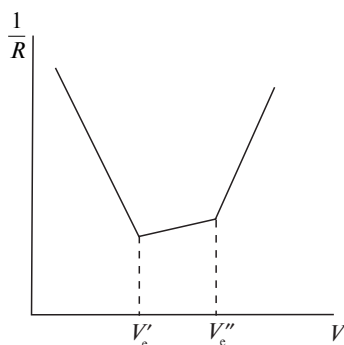


Рис. 4.14. Крива кондуктометричного титрування суміші сильної та слабкої кислот сильною основою

При нейтралізації слабкої кислоти, наприклад оцтової, електрична провідність увесь час зростає, тому що замість практично недисоційованих молекул оцтової кислоти утворюється сильний електроліт (її сіль) і, отже, збільшується концентрація ацетат-іонів, а також іонів натрію. Однак після досягнення точки еквівалентності ріст провідності з додаванням надлишкової кількості лугу буде більш значним унаслідок накопичення надлишкових гідроксильних іонів. На кривій титрування в цьому випадку також буде помітна точка перетину, що відповідає точці еквівалентності.

При титруванні суміші розчинів слабкої та сильної кислот у першу чергу в реакцію з лугом вступає сильна кислота і тільки після того, як вона буде цілком нейтралізована, почне титруватися лугом слабка кислота. На кривій титрування будуть спостерігатися дві точки перемену, що відповідають двом точкам нейтралізації (рис. 4.14).

Для суміші кислот їх концентрацію розраховують так:

— для сильної кислоти

$$c_c = \frac{V_e' \cdot c_T}{V_c^0}; \quad (4.69)$$

— для слабкої кислоти

$$c_{сл} = \frac{(V_e'' - V_e') \cdot c_T}{V_{сл}^0}. \quad (4.70)$$

При титруванні солей за реакцією іонного обміну з утворенням важкорозчинної солі, наприклад, при взаємодії розчину $BaCl_2$ з розчином Na_2SO_4 , крива кондуктометричного титрування також буде мати вигляд двох прямих ліній, що перетинаються в точці еквівалентності (рис. 4.13).

При кондуктометричному титруванні не потрібно визначати сталу комірки K , тому що питома електрична провідність обернено пропорційна опорів розчину (стала комірки під час титрування не змінюється). Тому замість κ на графіку відкладають $1/R$ (рис. 4.13; 4.14).

Кондуктометричний метод із успіхом застосовується для контролю ходу хімічних реакцій, що відбуваються в мутних і забарвлених розчинах, у розведених розчинах, а також для титрування речовин, ступінь дисоціації яких дуже малий.

Хід роботи

У хімічну склянку наливають 200 мл дистильованої води і додають 10 мл досліджуваного розчину сильної кислоти (основи) або такий же об'єм суміші сильної та слабкої кислот (основ) за вказівкою викладача. Склянку ставлять на механічну мішалку, поміщають у неї металевий стержень, покритий поліетиленовою плівкою (магнітна мішалка), а потім опускають у неї електроди кондуктометричної комірки. Електроди приєднують до вимірювальної системи. Включають мішалку і вимірюють опір вихідного розчину так, як це описано в досліді 1.

З бюретки, заповненої стандартним розчином лугу (кислоти), закріпленої в штативі і розташованої так, щоб кінчик бюретки знаходився над склянкою, порціями по 0,5 мл доливають титрант і після кожної порції фіксують опір розчину. Після досягнення точки еквівален-

тності, що буде видно за зміною ходу опору розчину, додають ще п'ять порцій титранту для одержання повної кривої титрування і більш точного визначення точки еквівалентності.

Отримані результати вимірювань і обчислень заносять у таблицю:

Температура досліду, °С...

№ пор.	Об'єм титранту V , мл	R	$\frac{1}{R}$	V_e	c

Обробка експериментальних даних

1. Будують графік залежності $1/R = f(V_T)$.
2. Знаходять точку еквівалентності як точку перетину на кривій титрування (або дві точки еквівалентності у випадку титрування суміші електролітів) і еквівалентний об'єм, що відповідає їй.
3. За рівнянням (4.69; 4.70) розраховують концентрацію досліджуваного розчину електроліту.

Контрольні питання і задачі

1. У чому полягає суть кондуктометричного методу титрування?
2. Як визначається еквівалентна точка в цьому методі?
3. Чи потрібно при кондуктометричному титруванні визначати сталу комірки?
4. Які переваги методу кондуктометричного титрування в порівнянні з індикаторним і потенціометричним?
5. Які реакції можуть лежати в основі методу кондуктометричного титрування? Які вимоги до них ставляться?
6. При кондуктометричному титруванні 50 мл розчину бензойної кислоти 0,1 М розчином NaOH отримані такі дані:

V_{NaOH} , мл	0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,4
$1/R$, См	1,7	5,5	10,0	14,1	18,0	21,0
V_{NaOH} , мл	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	
$1/R$, См	26,5	31,5	36,4	41,2	46,3	

Побудуйте криву кондуктометричного титрування і розрахуйте концентрацію розчину бензойної кислоти.

Відповідь: 0,003 моль/л.

Розділ 5

ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Хімічна кінетика — це розділ фізичної хімії, в якому вивчають швидкості та механізми хімічних перетворень, а також фактори, що впливають на них.

Кінетика має велике значення для фармації, косметології та ін. Дослідження залежності швидкості реакцій від різних факторів дає можливість інтенсифікувати технологічні процеси фармацевтичних виробництв. Експериментальне вивчення впливу температури та інших параметрів на швидкість розкладання біологічно активних речовин дозволяє науково обґрунтовувати й визначати терміни придатності лікарських препаратів і парфумерно-косметичних засобів, знаходити фактори, що сприяють їх стійкості, обирати раціональну технологію їх виготовлення. Знання кінетичних законів хімічних процесів лежить в основі оптимізації пошуку біологічно активних речовин, оскільки дає можливість вивчати реакційну спроможність, установлювати механізми хімічної взаємодії і, таким чином, обирати оптимальні умови синтезу та аналізу. Фармакокінетичні дослідження, зв'язані з вивченням швидкості засвоєння і виведення лікарських препаратів в організмі, дозволяють інтерпретувати механізми їх фізіологічної дії.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5.1

Вивчення кінетики реакції гідролізу сахарози

Мета роботи: Освоїти поляриметричний метод визначення швидкості реакції гідролізу сахарози. Визначити порядок і константу швидкості реакції.

Інформаційна частина

Швидкість хімічної реакції — це кількість речовини, що реагує за одиницю часу в одиниці об'єму, тобто зміна концентрації речовини за одиницю часу.

Істинна швидкість хімічної реакції v визначається відношенням нескінченно малої зміни концентрації реагенту (вихідної речовини або

продукту реакції) dc до нескінченно малого проміжку часу dt , протягом якого сталася зміна концентрації:

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

Знак « \rightarrow » відноситься до випадку, коли c позначає концентрацію однієї з вихідних речовин, кількість якої в ході реакції зменшується.

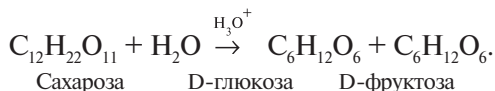
Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, температури, наявності каталізатора, концентрації та інших факторів.

Згідно з основним постулатом хімічної кінетики, швидкість хімічної реакції при сталих умовах виражається формулою:

$$v = k c_A^a c_B^b,$$

де k — константа швидкості реакції; c_A і c_B — концентрації взаємодіючих речовин; a , b — деякі показники ступенів (порядок реакції за даною речовиною).

Для реакції гідролізу сахарози, що перебігає за рівнянням:



Маємо

$$v = k \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}][\text{H}_2\text{O}].$$

Унаслідок значної різниці в молекулярних масах сахарози (342) і води (18) молярна концентрація розчину буде невеликою, зміна концентрації води в ході дослідів незначною, тому нею можна знехтувати. Тоді останнє рівняння набуде вигляду:

$$v = k' \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}],$$

де $k' = k \cdot [\text{H}_2\text{O}]$. З цієї причини досліджувана реакція є реакцією псевдопершого порядку. Її константу швидкості розраховують за кінетичним рівнянням для реакції першого порядку:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_0}{c}, \quad (5.1)$$

де c_0 — концентрація сахарози в початковий момент; c — концентрація сахарози в момент часу t від початку реакції.

Сахароза і продукти її гідролізу мають асиметричні атоми вуглецю і є оптично активними. При проходженні лінійно поляризованого світла через розчини цих речовин спостерігається обертання площини

ни поляризації: сахароза обертає у право, суміш продуктів гідролізу — вліво. У процесі реакції відбувається зміна кута обертання площини поляризації (інверсія).

Кут обертання площини поляризації α прямо пропорційний товщині шару l і концентрації речовини c : $\alpha = [\alpha]lc$, де $[\alpha]$ — коефіцієнт пропорційності, що називається питомим обертанням.

Оскільки α пропорційний концентрації реагентів, то швидкість реакції зручно контролювати оптичним методом, міряючи через певні проміжки часу кут обертання площини поляризації. 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 (5.1) для розрахунку константи швидкості матиме вигляд:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}, \quad (5.2)$$

де α_0 — кут обертання в момент початку реакції; α_t — кут обертання в момент часу t ; α_∞ — кут обертання по закінченні реакції.

Кут обертання площини поляризації визначають за допомогою поляриметра. Основні вузли цього приладу наведені на рис. 5.2.

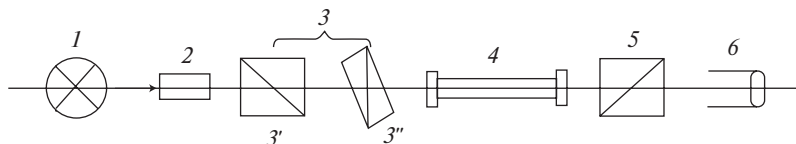


Рис. 5.2. Оптична схема напіввільного поляриметра: 1 — джерело світла; 2 — світлофільтр; 3 — поляризатор; 4 — поляриметрична трубка; 5 — аналізатор; 6 — окуляр

Найчастіше використовують напіввільні поляриметри. Джерелом світла (1) служить електрична лампа. Для одержання монохроматичного пучка світла використовують світлофільтр (2). Поляризатор (3) складається з двох призм Ніколя, причому менша за розмірами призма (3') закриває половину поля зору. Площини поляризації призми (3') і (3'') знаходяться під деяким кутом одна до одної, тому поле зору в окулярі (6) розділене на дві частини, які відрізняються за кольором і яскравістю освітлення. Аналізатор (5) (також призма Ніколя) обертається навколо

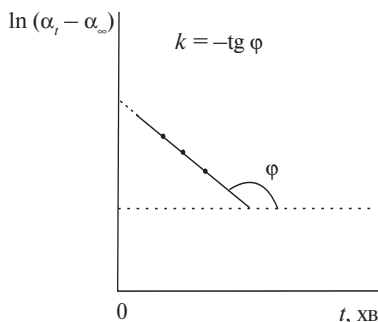


Рис. 5.1. Графік залежності $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$

оптичної осі приладу. Якщо аналізатор повернути так, що площина поляризації світла, яке входить до нього, буде перпендикулярною до площини поляризації світла, що виходить, то світло погаситься.

Відповідна половина поля, яке спостерігається в окуляр, буде темною, а друга — світлою (рис. 5.3, а).

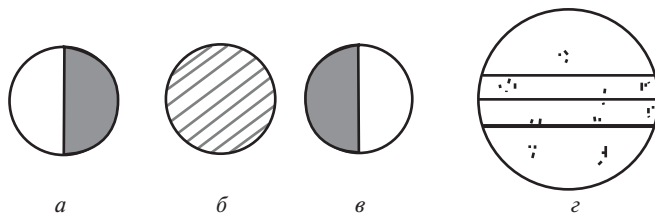


Рис. 5.3. Поле зору в окулярі (а–в) і шкала ноніуса (г)

Між двома крайніми положеннями аналізатора, що відповідають затемненню однієї з половин поля (а, в), існує деяке проміжне (б), за якого досягається рівність яскравості полів (установка на «півтінь»). При відсутності поляриметричної трубки (г) у жолобку поляриметра напівтіньове положення (б) повинно відповідати нулю за шкалою. При внесенні поляриметричної трубки з оптично активною речовиною однакова яскравість полів порушується. Щоб відновити попередню рівність яскравостей, необхідно повернути аналізатор на кут, рівний куту обертання площини поляризації (α). Значення α відраховують за шкалою (лімба), що рухається при обертанні аналізатора, і нерухомим ноніусом з точністю до десятої градуса. Число цілих градусів визначають за останньою поділкою основної шкали лімба зліва від нуля ноніуса. Десяті частки відраховують за правою частиною шкали ноніуса за поділкою, що збігається з будь-якою поділкою шкали лімба. Приклад відліку наведено на рис. 5.3, г).

Хід роботи

Готують 10–30% (за вказівкою викладача) розчин сахарози. Якщо розчин мутний, його необхідно профільтрувати. До 10 мл приготовленого розчину додають такий самий об'єм дистильованої води. Одержаною сумішшю заповнюють поляриметричну трубку (при заповненні трубки треба стежити за тим, щоб у ній не було пухирців повітря) і вимірюють кут обертання площини поляризації α_0 .

Потім готують реакційну суміш, для чого до 15 мл вихідного розчину додають такий самий об'єм розчину кислоти (концентрацію кислоти-катализатора вказує викладач). Час зливання розчинів відміча-

ють як час початку реакції ($t = 0$). Частиною реакційної суміші заповнюють поляриметричну трубку і через певні проміжки часу від початку реакції (проміжок часу залежить від концентрації розчинів сахарози і кислоти) вимірюють кут обертання площини поляризації α_t . Усього роблять 5–7 вимірювань α_t . Для визначення α_∞ колбу з рештою реакційної суміші поміщають у водяну баню з температурою 60–70 °С на 30–40 хв для завершення реакції. Розчин виймають з бані, охолоджують до температури досліду, заповнюють ним поляриметричну трубку і вимірюють α_∞ . Результати дослідів заносять у таблицю:

Концентрація розчину сахарози, %...

Каталізатор, його концентрація, М...

Температура досліду, °С...

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

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують константи швидкості (k) для кожного проміжку часу за рівнянням (5.2) і знаходять $k_{\text{сеп}}$.

2. Будують графік залежності $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$ і за тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис (рис. 5.1) визначають константу швидкості $k_{\text{сп}}$.

3. Отримані експериментальні дані можна обробити за допомогою методу найменших квадратів (додаток 2).

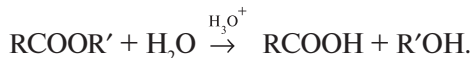
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5.2

Вивчення кінетики кислотного гідролізу складного ефіру

Мета роботи: Оволодіти хімічним методом визначення швидкості реакції кислотного гідролізу складного ефіру. Визначити константу швидкості, порядок і енергію активації реакції.

Інформаційна частина

Реакція кислотного гідролізу складного ефіру перебігає за рівнянням:



У цій реакції виявляється специфічний каталіз (іонами H_3O^+) і автокаталіз за рахунок утворення молекул кислоти. Кількість кислоти, що виділяється в процесі реакції, збільшується, що дає можливість здійснювати аналітичний контроль швидкості реакції (титруванням окремих проб реакційної суміші). Як і у випадку гідролізу сахарози (роб. 5.1), це реакція псевдопершого порядку. Тому для отримання робочого рівняння розрахунку константи швидкості в рівнянні (5.1) початкову c_0 і поточну c концентрації заміняють на пропорційні величини об'ємів луку, який пішов на титрування в початковий момент часу V_0 , у момент часу t (V_t) і після завершення реакції V_∞ :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}. \quad (5.3)$$

Якщо визначення k провести при двох температурах, то можна розрахувати енергію активації реакції

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (5.4)$$

де R — універсальна газова стала; k_1 і k_2 — константи швидкості відповідно при температурах T_1 і T_2 .

Хід роботи

У колбу місткістю 150 мл наливають 100 мл розчину кислоти, щільно закривають колбу і ставлять її на 20—25 хв у термостат. Поки колба термостатується, визначають концентрацію кислоти, що використовується як каталізатор. Для цього відбирають три проби по 1—3 мл кислоти і титрують 0,1 М розчином NaOH у присутності фенолфталеїну. Беруть середній результат і отримують V_0 .

Потім готують реакційну суміш. Для цього у колбу піпеткою додають 3—5 мл ефіру, ретельно перемішують і поміщають у термостат. Момент додавання ефіру відмічають як початок реакції ($t = 0$). Через певні проміжки часу, не виймаючи колбу з термостата, піпеткою відби-

рають пробу 1 мл реакційної суміші, яку виливають у заздалегідь заготовлену колбу з холодною водою (25 мл), і титрують розчином NaOH. Швидкість реакції з часом зменшується, тому інтервали часу між відбо-ром проби треба збільшити.

Для повного завершення реакції колбу з рештою реакційної суміші, поміщають на 1 годину у водяну баню з температурою 70—80 °С. Потім розчин охолоджують до температури досліду й титрують останню про-бу, одержуючи V_{∞} .

Увага! Концентрацію кислоти, об'єм проби для титрування, об'єм ефіру і температуру досліду вказує викладач.

Результати досліду і розрахунків оформляють у вигляді таблиці:

Температура досліду, °С...

Концентрація кислоти, М...

Об'єм ефіру, мл...

V_0 , мл...

V_{∞} , мл...

$(V_{\infty} - V_0)$, мл...

Проміжок часу від початку реакції t, хв	V_t , мл	$V_{\infty} - V_t$, мл	$\ln (V_{\infty} - V_t)$	k , хв ⁻¹	$k_{\text{сеп}}$, хв ⁻¹

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують константи швидкості k для кожного проміжку часу за рівнянням (5.3) і знаходять $k_{\text{сеп}}$.

2. Будують графік залежності $\ln (V_{\infty} - V_t) = f(t)$ і за тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис визначають константу швидкості $k_{\text{сп}}$. Дані можна обробити за методом найменших квадратів (додаток 2).

3. Використовуючи значення констант швидкості при двох тем-пературах, знаходять енергію активації за рівнянням (5.4).

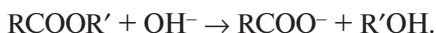
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5.3

Вивчення кінетики лужного гідролізу складного ефіру

Мета роботи: Освоїти хімічний метод визначення швидкості ре-акції лужного гідролізу складного ефіру. Визначити константу швидкості і порядок даної реакції.

Інформаційна частина

Специфічний каталіз складного ефіру, здійснюваний лугом, перебігає згідно із схемою:



Швидкість реакції зручно контролювати за зміною концентрації OH^- у відібраній пробі. Реакція лужного гідролізу ефіру перебігає дуже швидко і для її гальмування пробу виливають не в воду, а у визначений об'єм кислоти і надлишок кислоти відтитрують лугом (зворотне титрування).

Залежно від співвідношення концентрацій ефіру і лугу реакція може бути або псевдопершого порядку або другого порядку. Вигляд кінетичного рівняння реакцій другого порядку залежить від співвідношення концентрацій вихідних реагентів. Припустимо, що a і ν — початкові концентрації ефіру і лугу, а A і B — їх поточні концентрації. Тоді:

для $a = \nu$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{a} \right); \quad (5.5)$$

для $a \neq \nu$

$$k = \frac{1}{t(\nu - a)} \ln \frac{aB}{\nu A} \quad (5.6)$$

(у досліді завжди $\nu > a$).

Початкові концентрації ефіру (a) і лугу (ν) розраховують за рівняннями:

$$a = \frac{1000 \cdot q \cdot \rho}{M(200 + q)[1 + 0,0004(t - t_k)]}, \quad (5.7)$$

де q — об'єм ефіру, мл; ρ — густина ефіру, г/мл; M — молярна маса ефіру; t і t_k — температури досліді і кімнатна;

$$\nu = \frac{(V_0 - 15) \cdot c_{\text{HCl}}}{10}, \quad (5.8)$$

де c_{HCl} — концентрація кислоти.

Поточні концентрації ефіру і лугу (A і B) обчислюють за рівняннями:

$$B = \frac{10 \cdot c_{\text{HCl}} - V_t \cdot \nu}{15}, \quad (5.9)$$

$$A = B - (\nu - a). \quad (5.10)$$

Хід роботи

У колбу місткістю 150 мл наливають 100 мл розчину NaOH, закривають її пробкою і ставлять на 20—25 хв у термостат. Поки розчин термостатується, визначають точну концентрацію розчину NaOH. Для цього необхідно приготувати дві бюретки, заповнивши одну стандартним розчином HCl, другу — розчином NaOH. У три колби відміряють бюреткою по 10 мл розчину HCl, додають декілька крапель фенолфталеїну і титрують розчином NaOH. Від середнього значення об'єму лугу, витраченого на титрування, віднімають 15 мл (об'єм проби в досліді) і одержують V_0 — об'єм титранту, що відповідає початку реакції ($t = 0$). Потім готують реакційну суміш: у колбу швидко доливають з піпетки 0,2—0,4 мл ефіру, закривають пробкою та старанно перемішують і ставлять у термостат. Момент початку перемішування відмічають як початок реакції. Через певні проміжки часу відбирають проби по 15 мл, вливають їх в колби з 10 мл розчину HCl і титрують лугом (при відборі проб колбу з термостата не виймають). Усього треба відібрати 5—7 проб. Отримані дані заносять у таблицю.

Увага! Кількість ефіру, концентрацію кислоти, лугу і проміжок часу між відбором проб вказує викладач.

Температура досліді, °С...

Концентрація кислоти, М...

Об'єм ефіру, мл...

V_0 , мл...

Проміжок часу від початку реакції t , хв	V_t , мл	k , л · моль ⁻¹ · хв ⁻¹	$k_{\text{ср}}$, л · моль ⁻¹ · хв ⁻¹

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують початкові концентрації ефіру (a) і лугу (ϑ) за рівняннями (5.7) і (5.8).

2. Обчислюють поточні концентрації ефіру (A) і лугу (B) за рівняннями (5.9) і (5.10).

3. Порівнюють розраховані значення початкових концентрацій ефіру (a) та лугу (ϑ) і в залежності від їх співвідношення розраховують константу швидкості реакції:

— для $\vartheta = a$ за рівнянням (5.5);

— для $\vartheta > a$ за рівнянням (5.6).

4. Обчислюють енергію активації за рівнянням (5.4).

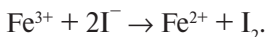
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5.4

Визначення порядку реакції диференціальним методом Вант-Гоффа

Мета роботи: Освоїти диференціальний метод Вант-Гоффа визначення порядку реакції. Встановити частинні порядки за кожним із реагентів і загальний порядок реакції окислення йодид-іонів іонами тривалентного заліза.

Інформаційна частина

У водному розчині реакція окислення йодид-іонів іонами Fe^{3+} перебігає за схемою:



Кінетичне рівняння реакції:

$$v = -\frac{d c}{d t} = k c_{\text{Fe}^{3+}}^{n_1} \cdot c_{\text{I}^-}^{n_2}, \quad (5.11)$$

де n_1 і n_2 — частинні порядки за Fe^{3+} і I^- відповідно.

Загальний порядок реакції дорівнює сумі частинних порядків $n = n_1 + n_2$.

Швидкість реакції контролюють за збільшенням концентрації йоду в одиницю часу. Для визначення порядку реакції використовують диференціальний метод Вант-Гоффа, згідно з яким

$$n = \frac{\ln \frac{\Delta c_1}{\Delta t_1} - \ln \frac{\Delta c_2}{\Delta t_2}}{\ln \frac{c_1}{c_2}}, \quad (5.12)$$

де c_1 і c_2 — концентрації реагенту в першому та другому досліді; Δc_1 і Δc_2 — зміни концентрації реагенту за проміжки часу Δt_1 і Δt_2 .

Якщо умови дослідів підібрати так, що в розчинах утворюється однакова кількість вільного йоду (тобто виконується умова $\Delta c_1 = \Delta c_2$) і концентрації реагенту в обох дослідіх відрізняються вдвічі ($c_2 = c_1/2$), то рівняння (5.12) набуває вигляду

$$n = \ln \frac{t_2}{t_1} / \ln 2, \quad (5.13)$$

де t — час від початку реакції до появи вільного йоду.

Дотримання умови $\Delta c_1 = \Delta c_2$ досягається шляхом додавання до реакційної суміші однакової для обох дослідів кількості тіосульфату натрію, що застосовується для зв'язування I_2 . Як тільки весь $Na_2S_2O_3$ прореагує, надлишковий йод забарвить крохмаль, добавлений як індикатор, у синій колір.

Для визначення частинних порядків у даній роботі використовують метод ізолювання Оствальда. Сутність його полягає в тому, що реакцію проводять декілька разів. Кожного разу вивчають вплив на швидкість реакції зміни концентрації тільки однієї з вихідних речовин, тоді як інші речовини беруть з великим надлишком і їх концентрації вважаються сталими. Проводячи в такий спосіб реакції з усіма вихідними речовинами, визначають частинний порядок за кожною з вихідних речовин.

Досліджувану реакцію спочатку проводять із надлишком першого реагенту Fe^{3+} , при цьому визначають частинний порядок за другим реагентом I^- , а потім створюють надлишок другого реагенту I^- і знаходять частинний порядок за Fe^{3+} .

Хід роботи

У колбах готують реакційні суміші у відповідності до таблиці.

Номер досліду	Номер колби	Об'єми реагентів, мл					Час реакції t , с
		$FeCl_3$	KI	$Na_2S_2O_3$	Крохмаль	H_2O	
1	1	20	—	—	—	—	
	2	—	20	10	10	—	
2	1	10	—	—	—	10	
	2	—	20	10	10	—	
3	1	20	—	—	—	—	
	2	—	10	10	10	10	

Увага! Концентрації робочих розчинів вказує викладач.

Зазначені об'єми води та крохмалю відміряють мірними циліндрами, об'єми розчинів $FeCl_3$, KI і $Na_2S_2O_3$ — бюретками.

Вміст обох колб першого досліду швидко зливають, одночасно включаючи секундомір. Реакційну суміш інтенсивно перемішують і спостерігають за її забарвленням. При появі синього забарвлення секундомір зупиняють і записують час перебігу реакції. Аналогічно проводять другий і третій дослід.

Обробка експериментальних даних

1. Використовуючи дані першого і другого дослідів за рівнянням (5.13) розраховують частинний порядок за Fe^{3+} -іонами.
2. Використовуючи дані першого і третього дослідів за рівнянням (5.13) обчислюють частинний порядок за Γ -іонами.
3. Розраховують загальний порядок реакції.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5.5

Вивчення кінетики розчинення лікарської речовини

Мета роботи: Визначити константу швидкості розчинення твердої лікарської речовини у воді.

Інформаційна частина

Процес розчинення твердої речовини у воді відбувається на межі поділу фаз, тобто належить до гетерогенних процесів. Виділяють декілька стадій гетерогенної реакції: дифузія реагуючих речовин до поверхні; хімічна реакція на поверхні; десорбція продуктів реакції; дифузія їх від поверхні в об'єм фази. В залежності від того, яка з вказаних стадій є лімітуючою, розрізняють кінетичну і дифузійну області гетерогенного процесу. Якщо швидкість дифузії (підведення реагентів і відведення продуктів реакції) значно менша, ніж швидкість хімічної взаємодії, то кінетика гетерогенної реакції описується законами дифузії — у цьому випадку реакція перебігає в «дифузійній області». Якщо лімітуючою стадією є хімічна реакція, тобто її швидкість значно менша, ніж швидкість дифузії, то гетерогенний процес описується законами хімічної кінетики — в цьому випадку реакція здійснюється в «кінетичній області». Існує також проміжна область гетерогенної реакції, коли швидкості хімічної взаємодії і дифузії близькі.

Розчинення твердої речовини є найпростішим прикладом гетерогенного процесу, що перебігає в дифузійній області. Швидкість дифузії $\frac{dc}{dt}$ залежить від різниці концентрацій в об'ємі розчину c і на межі поділу фаз $c_{\text{нас}}$ і описується рівнянням Шукарева

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{D \cdot S}{\delta V} (c_{\text{нас}} - c), \quad (5.14)$$

де D — коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; S — площа поверхні контакту твердої тіла з рідиною, м^2 ; δ — товщина дифузійного шару, м ; V — загальний об'єм рідини, м^3 .

У тому випадку, коли об'єм рідини, товщина дифузійного шару і площа поверхні в процесі розчинення залишаються постійними або змінюються незначно, рівняння (5.14) набуває вигляду

$$-\frac{d c}{d t} = k(c_{\text{нас}} - c), \quad (5.15)$$

де k — константа швидкості розчинення.

Інтегруючи рівняння (5.15), маємо

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{\text{нас}}}{c_{\text{нас}} - c}. \quad (5.16)$$

Необхідно звернути увагу на те, що швидкість розчинення лікарської речовини істотно залежить від температури.

Хід роботи

Роботу проводять на установці, схема якої наведена на рис. 5.4.

У хімічну склянку (1) наливають 120 мл дистильованої води і ставлять її на плиту магнітної мішалки (2). У воду занурюють циліндрик, відлитий із твердої лікарської речовини (3) і жорстко закріплений у лапці штативу. У склянку занурюють стержень для перемішування (4), вмикають тумблер електродвигуна (5) і шляхом плавного повороту регулятора обертів (6) підбирають оптимальний режим перемішування. Якщо стержень у склянці почне «стрибати», необхідно зменшити швидкість перемішування, а потім, коли стержень почне обертатися плавно, поступово знову збільшити оберти стержня до оптимального обертання. Через певний проміжок часу перемішування рідини припиняють, вмикають тумблер електродвигуна, із склянки відбирають дві проби по 50 мл розчину і у кожній визначають концентрацію речовини титруванням розчином NaOH. Процес розчинення повторюють декілька разів, відбираючи щоразу проби через різні проміжки часу від початку розчинення. Після кожного процесу розчинення вимірюють температуру розчину. Необхідну для розрахунку константи швидкості розчинен-

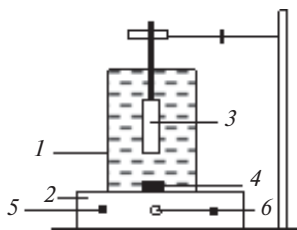


Рис. 5.4. Схема установки:
1 — хімічна склянка;
2 — магнітна мішалка;
3 — циліндрик із твердої лікарської речовини;
4 — стержень для перемішування;
5 — тумблер електродвигуна;
6 — регулятор обертів

ня величину $c_{\text{нас}}$ при температурі досліді знаходять шляхом інтерполяції даних, наведених нижче у таблиці:

Температура, °С	Концентрація насичення $c_{\text{нас}}$, моль/л		
	бензойна кислота	саліцилова кислота	барбітал
10	0,1720	—	—
15	0,2005	0,1158	0,0321
20	0,2380	0,1327	0,0375
25	0,2810	0,1653	0,0429

Результати дослідів заносять у таблицю:

Температура досліді, °С

Концентрація NaOH, моль/л

Дослід- жувана речовина	Час розчи- нення t , хв	Об'єм NaOH, витрачений на титрування, мл	Концентрація речовини, моль/л	Константа швидкості k , хв ⁻¹	$k_{\text{сер}}$, хв ⁻¹

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують концентрацію розчину лікарської речовини за рівнянням

$$c_x = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{50}.$$

2. Обчислюють константи швидкості для кожного проміжку часу за рівнянням (5.16) і знаходять $k_{\text{сер}}$.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5.6

Вивчення швидкості реакції розкладання H_2O_2 в присутності діоксиду MnO_2

Мета роботи: Визначити порядок реакції, константу швидкості і час напіврозпаду при двох температурах, розрахувати енергію активації.

Інформаційна частина

H_2O_2 у водних розчинах самодовільно розкладається за рівнянням



У присутності катіонів перехідних металів і аніонів, а також деяких твердих тіл розкладання помітно прискорюється. Реакція може бути прикладом гомогенного (у присутності аніонів і катіонів) або гетерогенного (у присутності твердого тіла) каталізу. У даній роботі розглядається приклад гетерогенного каталізу. Розкладання H_2O_2 супроводжується виділенням O_2 , об'єм якого пропорційний кількості пероксиду, що розклався. Швидкість реакції досліджують газометричним методом за об'ємом O_2 , що виділився, за певний проміжок часу. Схема приладу для вимірювання об'єму O_2 наведена на рис. 5.5. Прилад складається з реакційної посудини (4), з'єднаної краном (3) із бюреткою (2) і зрівняльною склянкою (1).

Хід роботи

У посудину 4 наливають 15–20 мл 1 % розчину H_2O_2 (на 2–3 см нижче корку) і поміщають у термостат (5), настроєний на 25 °С. Бюретку і зрівняльну склянку заповнюють водою, рівень води в бюретці доводять до крана (3). Через 20 хв у посудину (4) вносять наважку MnO_2 (~ 1 мг). Розчин розмішують скляною паличкою і закривають посудину корком при відкритому крані (3). Після видалення повітря з посудини (біля 2 хв) O_2 , що виділяється, кран закривають, при цьому з'єднують посудину з бюреткою. Рівень води в бюретці встановлюють на рівні її верхньої поділки, піднявши зрівняльну склянку. Вмикають секундомір.

Через певні проміжки часу відзначають рівень рідини в бюретці (попередньо зрівнюють рівень рідини в бюретці і зрівняльній склянці). Роблять 8–10 відліків.

Для завершення реакції посудину (4) поміщають у склянку з водою при 80 °С і витримують у ній до повного розкладання H_2O_2 (рівень рідини в бюретці перестає змінюватися). При нагріванні посудини зрівняльну склянку необхідно високо підняти. Після закінчення реакції посудину (4) охолоджують до температури дослідів, витримують

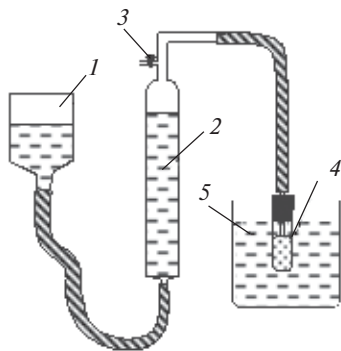


Рис. 5.5. Схема приладу для вивчення кінетики розкладання H_2O_2 газометричним методом:

1 — зрівняльна склянка; 2 — бюретка;
3 — кран; 4 — реакційна посудина;
5 — термостат

при цій температурі біля 10 хв і здійснюють відлік. Результати вимірювань заносять у таблицю.

Температура дослідю, °С...

Об'єм Н₂О₂, мл...

V_∞, мл...

Час вимірювання, за секундоміром, с	Рівень води в бюретці, мл	Проміжок часу від початку дослідю τ, с	Об'єм О ₂ , що виділився V _t , мл	ln (V _∞ - V _t)	k, с ⁻¹	k _{сер} , с ⁻¹

Для визначення енергії активації дослід повторюють при вищій температурі (за вказівкою викладача).

Обробка експериментальних даних

1. Визначають об'єм О₂ (V_t), що виділився за час t, як різницю рівнів у бюретці на початку дослідю і під час даного відліку t. За початок дослідю приймають час третього вимірювання в умовах сталого режиму.

2. Визначають об'єм О₂, що виділився, після закінчення реакції (V_∞), як різницю рівнів у бюретці на початку дослідю і після повного розкладання Н₂О₂.

3. Розраховують константу швидкості реакції за рівнянням

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t},$$

а також графічно, використовуючи залежність $\ln (V_{\infty} - V_t) = f(t)$. Роблять висновок про порядок реакції.

4. Розраховують час напіврозпаду за рівнянням

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

і порівнюють з експериментальним значенням.

5. Розраховують енергію активації за рівнянням (5.4).

Контрольні питання і задачі

1. Які реакції належать до реакцій псевдопершого порядку? Який порядок реакції гідролізу сахарози?

2. Дайте оцінку переваги контролю швидкості реакції фізико-хімічним методом у порівнянні з методом хімічного аналізу.

3. Яка методика використовується для вивчення швидкості гідролізу сахарози? Мотивуйте її вибір.

4. Чи залежить константа швидкості гідролізу сахарози від концентрації іонів H^+ ? Чому?

5. Які методи розрахунку константи швидкості і порядку реакції можна використовувати в роботах 5.1—5.5?

6. Чим визначається вибір рівняння для розрахунку константи швидкості лужного гідролізу складного ефіру?

7. Які експериментальні дані необхідно мати для розрахунку енергії активації графічним методом? Аналітичним методом?

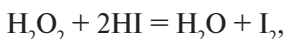
8. Від чого залежать інтервали часу між відборами проб у роботах 5.1 — 5.5?

9. Чи залежить константа швидкості кислотного гідролізу складного ефіру від концентрації іонів H^+ ? Лужного гідролізу складного ефіру від концентрації іонів OH^- ? Відповідь мотивуйте.

10. Чому при вивченні кінетики лужного гідролізу складного ефіру необхідно дуже ретельно вимірювати об'єм ефіру, взятого для реакції?

11. Напишіть диференціальне кінетичне рівняння реакції лужного гідролізу складного ефіру.

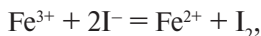
12. Знайдіть початкову швидкість реакції



якщо змішали рівні об'єми 0,02 М розчину H_2O_2 і 0,05 М розчину HI. Константа швидкості реакції 0,06 л/моль · с.

Відповідь: $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л · с.

13. Напишіть диференціальне кінетичне рівняння реакції



якщо вона є першого порядку за Fe^{3+} і другого порядку за I^- .

14. Реакція першого порядку перебігає на 20 % за 60 хв. Яка швидкість реакції при концентрації реагента 0,02 моль/л?

Відповідь: $7,44 \cdot 10^{-5}$ моль/л · хв.

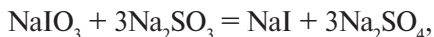
15. Розкладання спазмолітину у водному розчині перебігає за механізмом реакцій першого порядку. Розрахуйте час розкладання 10 % препарату при 293 К, якщо період напівперетворення при 353 К дорівнює 90 хв, а енергія активації реакції становить 75,7 кДж/моль.

Відповідь: 45,26 години.

16. Енергія активації процесу розкладання новокаїну дорівнює 55,2 кДж/моль, а константа швидкості при 313 К — 0,66 хв⁻¹. Скільки препарату розкладеться за 30 хв зберігання при 278 К?

Відповідь: 75 %.

17. Напишіть диференціальне кінетичне рівняння реакції



якщо частинний порядок за кожним реагентом дорівнює одиниці.

18. Визначте термін придатності таблеток анальгіну при 293 К (час розкладання 10 % препарату), якщо при даній температурі константа швидкості розкладання $k = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$.

Відповідь: 2,23 роки.

19. У таблиці наведені дані температурної залежності констант швидкостей реакцій лужного гідролізу складних ефірів. Визначте енергію активації реакцій гідролізу.

№ пор.	Ефір	$k, \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$				
		$T, ^\circ\text{C}$				
		20	25	30	35	40
1	Етилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$8,47 \cdot 10^{-2}$	0,109	0,134	0,159	0,183
2	Бутилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	$6,55 \cdot 10^{-2}$	$7,15 \cdot 10^{-2}$	$7,75 \cdot 10^{-2}$	$8,33 \cdot 10^{-2}$	$8,93 \cdot 10^{-2}$
3	Етилпропіонат $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$	0,115	0,131	0,147
4	Пропілацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$	$7,05 \cdot 10^{-2}$	$8,78 \cdot 10^{-2}$	0,105	0,123	0,141

Відповідь: $E_1 = 366,0 \text{ кДж/моль}$; $E_2 = 127,2 \text{ кДж/моль}$;
 $E_3 = 255,8 \text{ кДж/моль}$; $E_4 = 318,45 \text{ кДж/моль}$.

Розділ 6

ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

Поверхневими називають явища, що спостерігаються на поверхні поділу фаз гетерогенних систем. Їх можна розділити на дві групи. До першої групи належать явища, які зв'язані зі зміною форми поверхні поділу (змочування, адгезія та ін.). До другої групи — явища, які зв'язані зі зміною складу поверхневого шару (наприклад, адсорбція).

Вивчення поверхневих явищ дуже важливе для фармації, тому що більшість лікарських форм є гетерогенними системами з великою питомою поверхнею, і питання раціональної технології їх одержання, стабілізації та збереження нерозривно зв'язані з досягненнями науки в цій області.

У фармацевтичній практиці особливо часто доводиться зустрічатися з явищем *адсорбції* — самодовільною зміною концентрації компонента системи в поверхневому шарі порівняно з об'ємом фази.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6.1

Вивчення адсорбції поверхнево-активної речовини (ПАР) на межі поділу розчин — повітря

Мета роботи: Оволодіти методикою вимірювання поверхневого натягу на межі поділу водний розчин ПАР — повітря методом Ребіндера. Побудувати ізотерми поверхневого натягу й адсорбції, розрахувати граничну адсорбцію Γ_{∞} , площу, що займає молекула ПАР у насиченому адсорбційному моношарі, і товщину моношару.

Інформаційна частина

Кількісна залежність між адсорбцією Γ на межі поділу рідина — газ і зміною поверхневого натягу з концентрацією визначається рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (6.1)$$

де Γ — гіббсівська адсорбція, тобто надлишок речовини в поверхневому шарі площею 1 м^2 у порівнянні з її вмістом у такому ж об'ємі розчину. За пропозицією П.О. Ребіндера, величину $-\frac{d\sigma}{dc}$, яка була

прийнята за міру спроможності речовини знижувати вільну поверхневу енергію, називають *поверхневою активністю* і позначають g . Розмірність: $[g] = \text{Дж}/\text{м}^2$ або $\text{Н}/\text{м}$; $[L] = \text{моль}/\text{м}^2$.

Значення поверхневої активності, які необхідні для розрахунку адсорбції за рівнянням (6.1), обчислюють за ізотермою поверхневого натягу $\sigma = f(c)$ *методом дотичних* або *методом відрізків*.

Метод дотичних. До кривої $\sigma = f(c)$ (рис. 6.1, а) у ряді точок, що відповідають концентраціям c_1, c_2, c_3, \dots , проводять дотичні. З кута нахилу цих дотичних до осі абсцис $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ визначають $g_1 = -\text{tg } \alpha_1$ та ін. Для обчислення тангенса кута нахилу дотичної знаходять відношення двох відрізків $\frac{a}{b}$ із урахуванням масштабу на відповідних осях координат, наприклад, $\text{tg } \alpha_1 = -\frac{a}{b}$. Тоді $g_1 = \frac{a}{b}$.

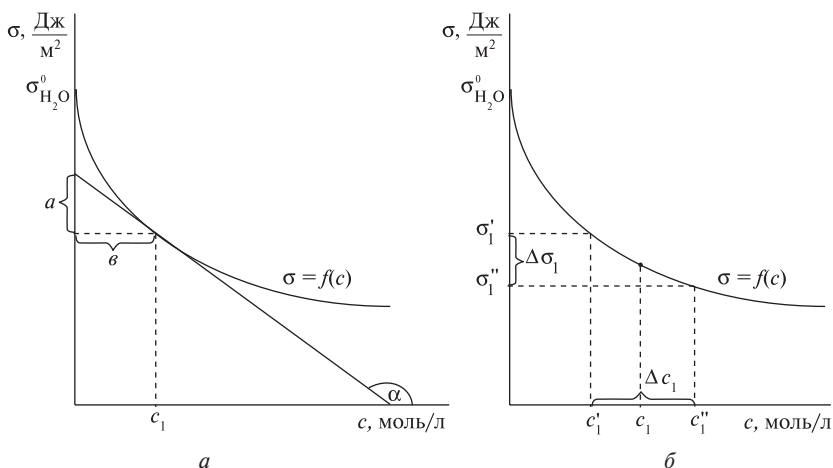


Рис. 6.1. Графічні методи визначення поверхневої активності за ізотермою поверхневого натягу

Метод відрізків. На осі абсцис (рис. 6.1, б) від точок, що відповідають концентраціям c_1, c_2, c_3, \dots , в обидві сторони відкладають однакові відрізки (наприклад, для точки c_1 — концентрації c_1' і c_1'') і знаходять за ізотермою значення σ_1' і σ_1'' , які відповідають цим концентраціям.

Потім обчислюють різниці $\Delta c_1 = c_1'' - c_1'$ та $\Delta \sigma_1 = \sigma_1'' - \sigma_1'$ і беруть їх відношення $\left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta c}\right)_1 = \frac{\sigma_1'' - \sigma_1'}{c_1'' - c_1'}$. При наближених розрахунках поверх-

невої активності приймають $g_1 = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_1 \approx -\left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta c}\right)_1$.

Отримане значення g_1 помножують на $\frac{c_1}{RT}$... і отримують Γ_1 . Аналогічно розраховують Γ_2 та ін. За цими даними будують ізотерму адсорбції $\Gamma = f(c)$ (рис. 6.2). Одержану ізотерму адсорбції можна описати рівнянням Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (6.2)$$

де Γ_{∞} — гранична адсорбція, або ємність адсорбційного моношару; K — константа рівноваги адсорбції. Для графічного визначення Γ_{∞} і K використовують лінійну форму рівняння (6.2):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{c}. \quad (6.3)$$

Графік у координатах $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{c}\right)$ являє собою пряму лінію (рис. 6.3).

Відрізок, що відтинається на осі ординат при екстраполяції прямої, дорівнює $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, а $\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K}$ — тангенс кута α . Константи Γ_{∞} і K можна також розрахувати, якщо підставити відомі значення Γ і c у рівняння Ленгмюра і розв'язати систему рівнянь з двома невідомими.

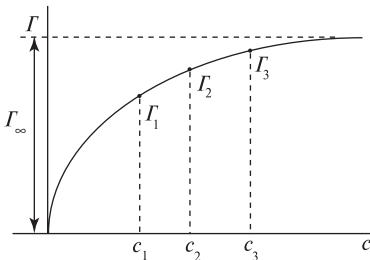


Рис. 6.2. Ізотерма адсорбції $\Gamma = f(c)$

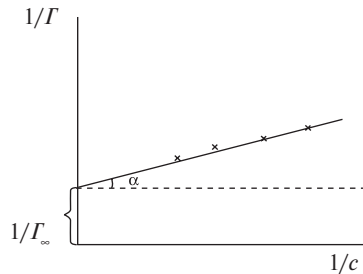


Рис. 6.3. Ізотерма адсорбції $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{c}\right)$

Згідно з теорією Ленгмюра при досягненні граничної адсорбції Γ_{∞} на межі поділу водний розчин — повітря утворюється насичений мономолекулярний шар із молекул ПАР, які орієнтуються перпендикулярно до поверхні водної фази і розташовані щільно одна біля одної (рис. 6.4.).

Знаючи Γ_{∞} , можна розрахувати площу S_0 , що припадає на одну молекулу в насиченому адсорбційному моношарі:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}, \quad (6.4)$$

де N_A — число Авогадро.

Товщину насиченого поверхневого шару δ , або, що те ж, довжину молекули ПАР при допущенні її вертикального розташування, обчислюють за рівнянням

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho}, \quad (6.5)$$

де M і ρ — молярна маса і густина розчиненої речовини відповідно. Виведення рівнянь подано в [44, с. 250].

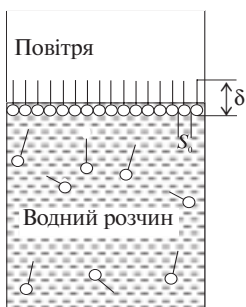


Рис. 6.4. Схема будови насиченого адсорбційного моношару ПАР при $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ (кружком позначена полярна група, рискою — вуглеводневий радикал)

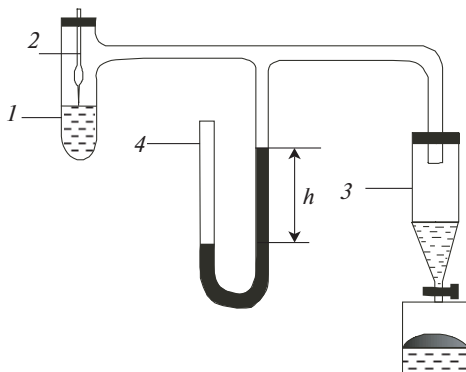


Рис. 6.5. Прилад Ребіндера для визначення поверхневого натягу водних розчинів ПАР: 1 — посудина; 2 — капіляр; 3 — аспіратор; 4 — манометр

Таким чином, для розрахунку параметрів, що характеризують розміри молекул ПАР (S_0 і δ), зважаючи на рівняння (6.1)–(6.5), насамперед необхідно експериментально визначити залежність $\sigma = f(c)$.

Поверхневий натяг водних розчинів ПАР знаходять *методом найбільшого тиску бульбашок повітря* (методом Ребіндера). Прилад для вимірювання поверхневого натягу (рис. 6.5) складається з посудини (1), капіляра (2), аспілятора (3) і манометра (4) (рис. 6.5). За допомогою

аспіратора (3) над рідиною в посудині (1) створюють розрядження, за рахунок якого бульбашка повітря з капіляра (2) продавлюється через рідину. Тиск p , що виштовхує бульбашки повітря з капіляра (2), дорівнює різниці тисків: атмосферного й у посудині (1). Величину p визначають за допомогою манометра (4). На бульбашку повітря, яка виходить з отвору капіляра, діє виштовхуюча сила F_1 , яка дорівнює $\pi r^2 p$, де r — радіус отвору капіляра, та сила поверхневого натягу F_2 , що дорівнює $2\pi r \sigma$ і діє в зворотному напрямку. У момент відриву бульбашки $F_1 > F_2$ на дуже малу величину, якою можна знехтувати. Тоді можна записати $\pi r^2 p = 2\pi r \sigma$ і, отже,

$$\sigma = \frac{r}{2} p,$$

або

$$\sigma = K p,$$

де K — стала для даного капіляра, яку визначають в окремому досліді з рідиною з відомим поверхневим натягом (наприклад, водою).

Таким чином,

$$K = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

і

$$\sigma = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{p}{p_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Відношення $p / p_{\text{H}_2\text{O}}$ можна замінити відношенням різниць рівнів рідини в трубках манометра h і $h_{\text{H}_2\text{O}}$. Тоді розрахункова формула набуває такого вигляду:

$$\sigma = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{h}{h_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (6.6)$$

Хід роботи

З вихідного розчину ПАР (0,2 М водний розчин ізоамілового спирту або ін.) у мірних колбах місткістю 25 мл готують методом розведення п'ять водних розчинів ПАР різних концентрацій (за вказівкою викладача). У посудину (1) наливають дистильовану воду і герметично закривають її пробкою з капіляром (2) так, щоб кінець капіляра тільки

торкався поверхні дистильованої води. Потім відкривають кран аспіратора (З) і регулюють швидкість витікання гліцерину так, щоб максимальна різниця рівнів рідини в манометрі (h) встановлювалася протягом 10 с.

Максимальну різницю рівнів у манометрі (h) вимірюють у момент відриву бульбашки повітря від капіляра для стандартної рідини (H_2O), а потім для кожного водного розчину ПАР (у порядку збільшення їх концентрації). Перед заповненням посудину та капіляр акуратно промивають досліджуванним розчином. Відлік значень h повторюють не менше п'яти разів і розраховують середні значення. Отримані дані записують у таблицю:

ПАР..

Температура досліду, ° С...

№ пор.	с, моль/л	h						σ, Дж/м ²	g
		h ₁	h ₂	h ₃	h ₄	h ₅	h _{сеп}		
1	H ₂ O								

Увага! Перед виконанням дослідів перевіряють герметичність приладу Ребіндера і відсутність рідини в боковому відростку посудини (I) та з'єднувальних трубках.

Обробка експериментальних даних

1. Для кожного розчину за рівнянням (6.6) розраховують поверхневий натяг на межі поділу водний розчин ПАР — повітря. Значення поверхневого натягу води σ_{H_2O} при даній температурі знаходять із додатка 9.

2. Будують ізотерму поверхневого натягу (рис. 6.1). Масштаб вибирають такий: 0,01 М — 1 см; $2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² — 1 см. Методом відрізків або дотичних розраховують значення g (для кожної з п'яти концентрацій). Для визначення $\Delta\sigma$ за методом відрізків зручно брати інтервал $\Delta c = 0,01$ М. Причому кожне значення концентрації, для якої знаходять $\Delta\sigma$, повинно бути в центрі відповідного інтервалу Δc . Приклад розрахунку g для точки c_1 наведений на рис. 6.1, б).

3. Адсорбцію Γ на межі розчин — повітря (п'ять значень) розраховують, підставляючи g у рівняння Гіббса. Будують ізотерму адсорбції $\Gamma = f(c)$.

4. Використовуючи розраховані значення $1/\Gamma$ та $1/c$, будують ізотерму адсорбції $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{c}\right)$ і визначають граничну адсорбцію Γ_{∞} (рис. 6.3). Більш точні значення констант рівноваги рівняння Ленгмюра можна отримати, якщо застосовувати метод найменших квадратів (додаток 2), вважаючи $y = 1/\Gamma$, а $x = 1/c$ для лінійної залежності $y = f(x)$.

5. Знаючи Γ_{∞} , обчислюють площу S_0 , що припадає на одну молекулу в адсорбційному моношарі, за рівнянням (6.4) і за рівнянням (6.5) — товщину адсорбційного моношару δ . Значення M і ρ для відповідної ПАР знаходять із таблиці додатка 11.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6.2

Вивчення адсорбції ПАР твердим адсорбентом із розчину

Мета роботи: Освоїти методику експериментального визначення адсорбції ПАР (карбонової кислоти або ін.) з водного розчину на твердому адсорбенті. Побудувати ізотерму адсорбції і визначити константи рівнянь Фрейндліха і Ленгмюра.

Інформаційна частина

Залежність адсорбції речовини з розчину твердим адсорбентом від рівноважної концентрації цієї речовини у розчині при постійній температурі може бути описана емпіричним рівнянням Фрейндліха:

$$\Gamma \approx \frac{x}{m} = k \cdot c^{1/n}, \quad (6.7)$$

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.

Для визначення констант k і $1/n$ рівняння (6.7) логарифмують і перетворюють у рівняння прямої:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg c. \quad (6.8)$$

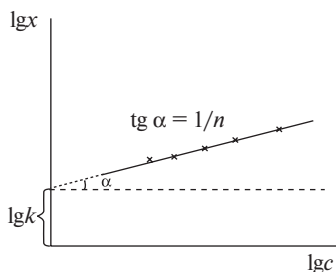


Рис. 6.6. Ізотерма адсорбції
 $\lg x = f(\lg c)$

Визначають експериментально ряд значень x/m при різних значеннях c і будують графік $\lg \frac{x}{m} = f(\lg c)$.

Тангенс кута, утвореного цією прямою з віссю абсцис, дорівнює $1/n$, а відрізок, що відтинається прямою на осі ординат, дорівнює $\lg k$ (рис. 6.6).

Константи рівняння Фрейндліха можна також визначити аналітично.

Для цього рівняння (6.8) записують двічі для двох значень адсорбції x_1 і x_2 , визначених при концентраціях c_1 та c_2 , і розв'язують систему двох рівнянь із двома невідомими (k і $1/n$).

Питома адсорбцію розчинених речовин на поверхні твердих тіл розраховують за різницею між експериментально визначеними вихідною концентрацією c_0 розчину об'ємом V , до якого додано m г адсорбенту, і концентрацією c , що встановлюється при досягненні адсорбційної рівноваги:

$$\Gamma \approx \frac{x}{m} = \frac{c_0 - c}{m} \cdot V. \quad (6.9)$$

Вибір метода визначення концентрації розчиненої речовини залежить від її природи. Для таких ПАР, як органічні кислоти, доцільно застосування об'ємного методу, тобто можна провести титрування розчином лугу в присутності фенолфталеїну. У ряді випадків для ПАР іншої природи (спиртів або інших) індикаторне титрування можна замінити одним із фізико-хімічних методів аналізу (потенціометричним або кондуктометричним титруванням, рефрактометричним методом або іншим).

Хід роботи

З вихідного розчину ПАР (CH_3COOH або іншої карбонової кислоти) методом розведення готують декілька розчинів різної концентрації (по 100 мл) (згідно з варіантом завдання за вказівкою викладача). В окремі колби відбирають циліндром по 50 мл кожного з приготовлених розчинів, додають наважки активного вугілля (по 1 г), струшують і залишають на 20–30 хв до встановлення адсорбційної рівноваги (кожні 5 хв перемішуючи розчин). У цей час визначають точну концентрацію (c_0) приготовлених розчинів титруванням 0,1 М

розчином NaOH у присутності фенолфталеїну. Із трьох визначень обчислюють середні значення $V_{0\text{сєр}}$.

Після того, як встановилась адсорбційна рівновага, вугілля відфільтровують. Перші порції фільтратів (3–5 мл) відкидають тому, що в них концентрація кислоти може бути занижена внаслідок адсорбції фільтрувальним папером.

У фільтраті визначають рівноважну концентрацію кислоти c . Для титрування беруть ті ж об'єми розчинів, що і при визначенні c_0 (додаток 12). Кожне титрування повторюють не менше трьох разів і отримані результати заносять у таблицю:

Температура досліду, °С...

№ пор.	Приблизна концентрація к-ти	До адсорбції		Після адсорбції		x/m , МОЛЬ/Г	$\lg x/m$	$\lg c$	$1/\Gamma$	$1/c$
		V_{NaOH}^0 , МЛ	c_0 , МОЛЬ/Л	V_{NaOH} , МЛ	c , МОЛЬ/Л					

Обробка експериментальних даних

1. Обчислюють адсорбцію за рівнянням (6.9) і за отриманими даними будують ізотерми адсорбції в координатах $x/m = f(c)$, $\lg x/m = f(\lg c)$, $1/\Gamma = f(1/c)$.

2. Визначають значення сталих рівнянь Фрейдліха і Ленгмюра.

3. Роблять висновок про можливість застосування рівнянь Фрейдліха і Ленгмюра для розрахунку адсорбції оцтової кислоти на вугіллі.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6.3

Визначення питомої поверхні твердого адсорбенту

Мета роботи: Експериментально встановити залежність адсорбції ПАР від концентрації, розрахувати граничну адсорбцію ПАР і питому поверхню адсорбенту.

Інформаційна частина

Питома поверхня твердого адсорбенту $S_{\text{пит}}$ — це поверхня, що припадає на одиницю його маси. Її можна розрахувати як добуток числа

адсорбованих молекул на площу S_0 , що займає одна молекула адсорбату в насиченому адсорбційному моношарі на межі поділу фаз

$$S_{\text{птг}} = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0, \quad (6.10)$$

де Γ_{∞} — гранична адсорбція, виражена в моль/г, або ємність моношару; N_A — число Авогадро.

Для розрахунку Γ_{∞} за рівнянням Ленгмюра (6.3) визначають зміну концентрації ПАР у розчині, що відбувається у результаті адсорбції.

Хід роботи

З вихідного розчину ПАР готують у мірних колбах місткістю 50 мл методом розведення декілька водних розчинів (за вказівкою викладача). Кожний розчин поділяють на дві рівні частини по 25 мл.

Спочатку вимірюють поверхневий натяг або показник заломлення кожного з приготовлених розчинів, починаючи з найбільш розведеного. Отримані дані використовують для побудови ізотерми поверхневого натягу $\sigma = f(c_0)$ або показника заломлення $n_D = f(c_0)$.

Потім до другої частини кожного з приготовлених розчинів додають по 2 г активного вугілля і залишають на 1–1,5 години, періодично їх струшуючи, для встановлення адсорбційної рівноваги в системі. Далі розчини відокремлюють від адсорбенту шляхом фільтрування через складчасті фільтри, відкидаючи перші порції фільтрату (3–5 мл), і вимірюють поверхневий натяг або показник заломлення. Отримані дані заносять у таблицю:

Температура дослід, ° С...

№ пор.	До адсорбції			Після адсорбції			Γ , моль/г	1/ Γ	1/ c
	c_0 , моль/л	σ , Дж/м ²	n_D	σ , Дж/м ²	n_D	c_0 , моль/л			

Обробка експериментальних даних

1. За ізотермою поверхневого натягу $\sigma = f(c_0)$ або показника заломлення $n_D = f(c_0)$ визначають концентрацію розчину ПАР після адсорбції і розраховують значення Γ за рівнянням (6.9).

2. Граничну адсорбцію Γ_{∞} знаходять, як описано вище (роб. 6.1).
3. Питому поверхню адсорбенту $S_{\text{пт}}$, м²/г, обчислюють за рівнянням (6.10). Величину S_0 можна визначити експериментально (роб. 6.1) або взяти табличне значення.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6.4

Газохроматографічний аналіз спиртів і хлороформу в їх суміші

Мета роботи: Оволодіти газохроматографічним методом аналізу хімічних сполук. Визначити якісний та кількісний склад суміші спиртів і хлороформу.

Інформаційна частина

Хроматографія — динамічний сорбційний спосіб розділення сумішей, оснований на багатократному послідовному розподілі речовини між нерухомою та рухомою фазами.

Сутність хроматографічного методу полягає в тому, що речовини, які розділяються, переміщуються через шар нерухомого сорбенту (нерухомої фази) разом із рухомою фазою (рідкою або газоподібною) із різною швидкістю внаслідок різної сорбційної здатності. При цьому багатократне повторення процесів сорбції і десорбції у нових шарах сорбенту забезпечує високу ефективність розділення (рис. 6.7).

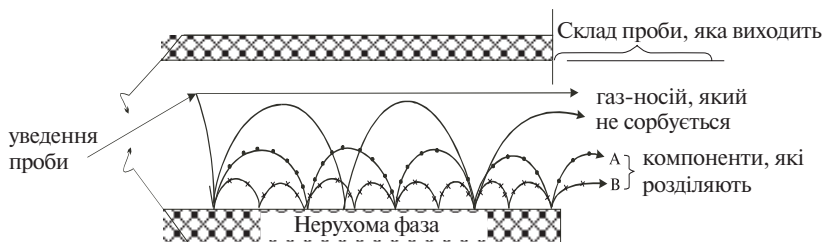


Рис. 6.7. Процес розділення компонентів у колонці хроматографа

Будь-який сорбційний процес характеризує константа розподілу (K_D), що являє собою відношення рівноважних концентрацій речовини в нерухомій (c_n) і рухомій (c_p) фазах:

$$K_D = \frac{c_n}{c_p}.$$

Величина K_D залежить від природи речовини, природи нерухомої і рухомої фаз, температури, рН, концентрації та іонної сили розчину.

Швидкість руху зони даної речовини обернено пропорційна K_D . При великих значеннях K_D більша частина речовини знаходиться в нерухомій фазі і переміщається повільно. Якщо значення K_D мале, то речовина швидко пересувається по колонці з рухомою фазою.

Речовини з різними K_D будуть переміщатися з різними швидкостями, що є визначальним чинником хроматографічного розділення суміші речовин.

Основні параметри хроматограми

За допомогою спеціальних пристроїв (детектор і самописець) вихід компонентів із хроматографічної колонки може бути зареєстрований у вигляді хроматограми (рис. 6.8), що характеризується такими параметрами:

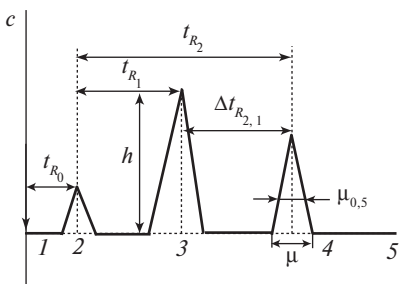


Рис. 6.8. Диференціальна хроматограма:
1 — момент уведення речовин;
2 — пік компонента, що не сорбується;
3, 4 — піки компонентів, що визначаються;
5 — нульова лінія

чинника в колонці (t_R);

h — висота вихідної кривої (піка) — перпендикуляр, опущений із максимуму піка на нульову лінію; нульова лінія — частина хроматограми, що отримана при реєстрації сигналу детектора під час виходу з колонки чистої рухомої фази;

μ — ширина піка — відрізок, що відтинається на нульовій лінії дотичними до кривої в точках перетину;

$\mu_{0,5}$ — ширина піка — відстань між точками контуру піка на середині висоти;

$(t_{R_0} + t_R)$ — абсолютний час утримування.

На хроматограмі — це відстань від моменту уведення речовини (1) у шар сорбенту до моменту появи на виході із шару сорбенту речовини в максимальній концентрації в потці рухомої фази;

t_R — виправлений час утримування, який визначається за різницею між абсолютним часом утримування даного компонента і часом утримування газу, що не сорбується, або роз-

V_R — об'єм утримання — об'єм рухомої фази, що пройшов через шар сорбенту за час t_R , який розраховують за формулою

$$V_R = t_R \cdot v, \quad (6.11)$$

де v — об'ємна швидкість рухомої фази; $V_R(t_R)$ — символи, що позначають об'єм (час) утримування компонента, який не сорбується.

Якість хроматограми вважається тим вищою, чим краще розділені піки аналізованих компонентів і чим вони вужчі і симетричніші.

Можливість одержання якісних хроматограм у конкретних умовах хроматографування оцінюється *критеріями ефективності хроматографічного розділення*, які наведені нижче.

N — ефективність газохроматографічної колонки — величина, що характеризує міру розмивання хроматографічної зони (ширину піка на хроматограмі):

$$N = 5,54 \cdot (t_R / \mu_{0,5})^2 = 16 \cdot (t_R / \mu)^2.$$

Чим вище L/N , де L — довжина колонки, мм, тим ефективніше працює колонка, тим вужчими стають піки на хроматограмі.

α — коефіцієнт розділення, що характеризує відносне утримування компонентів суміші і селективність нерухомої фази:

$$\alpha = \frac{V_{R_2}}{V_{R_1}} = \frac{t_{R_2}}{t_{R_1}} = \frac{K_{D_2}}{K_{D_1}}.$$

K_c — критерій селективності, який відбиває вибірність сорбенту:

$$K_c = \frac{v_{R_0} - v_{R_1}}{v_{R_2} + v_{R_1}} = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{t_{R_2} + t_{R_1}}.$$

Значення K_c змінюється від 0 до 1. При $K_c \leq 0,4$ відбувається повне розділення компонентів.

R — критерій розділення, що враховує вплив на повноту розділення ефективності колонки і селективності сорбенту:

$$R = \frac{2 \cdot \Delta t_{2,1}}{(\mu_1 + \mu_2)}.$$

Критерій розділення може набувати значення від 0 до ∞ . При $R \geq 1$ відбувається повне розділення компонентів.

До хроматографування сумішей невідомого складу приступають у тому випадку, якщо перераховані вище критерії ефективності хроматографічного розділення еталонних зразків (можливих індивідуальних компонентів, що входять до складу аналізованої суміші) є задовільними.

Якісний хроматографічний аналіз проводять такими способами:

— зіставленням параметрів утримування невідомої речовини та еталонної сполуки за умови ідентичності хроматографування;

— за калібрувальними графіками, побудованими у координатах індекс утримування — фізико-хімічна властивість речовини (молекулярна маса, $T_{\text{кип}}$, число вуглецевих атомів та ін.).

Кількісний газохроматографічний аналіз ґрунтується на припущенні, що площі (висоти) піків, які відповідають індивідуальним сполукам на хроматограмі, пропорційні їх кількості або концентрації. У залежності від розмірів, симетричності та повноти розділення піків їх площі (S) можна виміряти за допомогою планіметра, співставити зважуванням вирізаних піків, розрахувати за допомогою інтегратора або за формулами:

$$S = 0,5 h \cdot \mu, \quad (6.12)$$

$$S = h \cdot \mu_{0,5}. \quad (6.13)$$

У тому випадку, коли на хроматограмі реєструються піки всіх компонентів, вміст кожного з них (%) може бути розраховано методом *нормування*. Для цього суму площ (висот) усіх піків на хроматограмі приймають за 100 %. Вміст i -го компонента (%) розраховують за формулами:

$$x_i = S_i \cdot 100 / \sum_{i=1}^n S_i, \quad (6.14)$$

$$x_i = h_i \cdot 100 / \sum_{i=1}^n h_i. \quad (6.15)$$

Хід роботи

Вмикання й установлення режиму роботи хроматографа здійснюють згідно з інструкцією. Після встановлення на діаграмній стрічці стабільної нульової лінії у випарник хроматографа по черзі уводять мікрошприцем по 0,3 мкл кожного спирту і за секундоміром установлюють час їх утримування. Кожне хроматографування повторюють три рази.

Аналогічно хроматографують 0,3 мкл суміші спиртів і хлороформу.

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують основні параметри утримування для стандартних зразків та компонентів досліджуваної суміші (6.11) для трьох паралельних вимірювань, обчислюють середнє значення t_R і V_R .

2. Порівнюють параметри хроматограми кожного компонента аналізованої суміші і стандартного зразка. Таким чином ідентифікують компоненти проби невідомого складу. У випадку нормальних спиртів вірність ідентифікації підтверджується графічними залежностями $\lg V_R = f(n; \mu; T_{\text{кип}})$ і даними таблиці:

Показник	Етанол	н-Пропанол	Ізопропанол	н-Бутанол	Ізобутанол
n_c	2	3	3	4	4
μ	46	60	60	74	74
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	78,3	97,8	67,8	117,7	107,3

3. Кількісний вміст компонентів суміші (x_i) розраховують за площами піків (6.12) або (6.13) методом нормування (6.14, 6.15).

4. У журналі реєструють умови проведення аналізу. На хроматограмі відзначають відповідність кожного піка визначеному компоненту та приклеюють хроматограму в лабораторний журнал.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6.5

Хроматографічне розділення суміші сульфаніламідних препаратів методом розподільної хроматографії

Мета роботи: Оволодіти методиками проведення колонкової, паперової і тонкошарової розподільної хроматографії. Розділити суміш сульфаніламідних препаратів на крохмалі, папері, тонкому шарі сорбенту. Установити зони розподілу кожного препарату і зарисувати хроматограму. Розрахувати R_f компонентів.

Інформаційна частина

Розподільна хроматографія ґрунтується на використанні розходження коефіцієнтів розподілу окремих компонентів аналізованої суміші між рідинами, що не змішуються. Одна з рідин (нерухома) знаходиться в порах пористої речовини (носія), а друга (рухома) являє собою інший розчинник, що не змішується з першим. Його пропускають через колонку з невеликою швидкістю. Хроматографічна колонка являє собою скляну трубку з краном, рівномірно заповнену на дві третини сухим носієм (крохмаль, силікагель та ін.). Через колонку пропускають дистильовану воду (або інший полярний розчинник), що, запов-

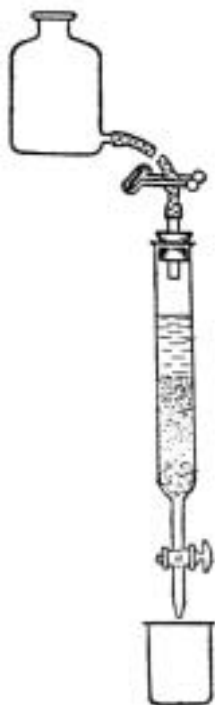


Рис. 6.9. Вигляд колонкової розподільної хроматограми після проявлення

нюючи пори крохмалю, утворює нерухомий шар. Розчин аналізованої суміші речовин уводять у колонку і після того, як розчин всмоктується верхньою частиною носія, починають промивання колонки рухомим (полярним) розчинником (наприклад, хлороформом). У процесі промивання відбувається безперервний перерозподіл речовин суміші між двома рідинами, що не змішуються. Оскільки різні речовини суміші мають різні коефіцієнти розподілу, вони будуть пересуватися з різною швидкістю. Найбільшу швидкість руху має речовина з найбільшим коефіцієнтом розподілу. При промиванні колонки рухомим розчинником утворюються окремі зони чистих речовин. Якщо речовини забарвлені, то на стовпі носія з'являються кольорові зони, що утворюють так звану хроматограму. Якщо речовини, що розподіляються, безбарвні, то утворені ними зони теж безбарвні. У цьому випадку для їх «прояву» через колонку пропускають реактив, що утворює із речовинами, які розподіляються, забарвлені сполуки (рис. 6.9).

У паперовій хроматографії як носій для нерухомого розчинника використовують смужки або аркуші фільтрувального паперу без мінеральних домішок, вміст води в яких складає 25 %. Як рухому фазу застосовують різні органічні розчинники або їх суміші, менш полярні, ніж вода. У цьому випадку краплю суміші аналізованих речовин наносять на край смужки паперу. Папір підвішують у закритій камері, край його опускають у посудину з рухомим розчинником, наприклад, із хлороформом. Рухомий розчинник переміщується по паперу та змочує його. При цьому кожна речовина, що міститься в суміші, переміщується в тому ж напрямку з властивою їй швидкістю. По закінченні розділення папір висушують. При цьому на хроматограмі утворюється сукупність кольорових плям, розташованих у певному порядку. Речовини характеризуються фактором утримування R_f (рис. 6.10). Він дорівнює відношенню відстані AC , пройдені певною речовиною на папері, до відстані AB , пройдені фронтом розчинника.

Для якісного аналізу паперових хроматограм використовують «спосіб свідків», сутність якого полягає в тому, що на ту саму смугу

паперу наносять краплі індивідуальних речовин, присутність яких у суміші передбачається. Отриману хроматограму потім порівнюють із хроматограмою для досліджуваної суміші.

У методі тонкошарової хроматографії як носій використовують тонкий шар сорбенту, нанесений на невелику скляну пластинку. Як сорбенти використовують целюлозу, силікагель, оксид алюмінію, кизельгур та ін.

При роботі з незакріпленим шаром сорбент насипають невеликим рівномірним шаром на скляну пластинку. Для отримання сорбенту із закріпленим шаром на скляну пластинку наносять тонкий шар рідкої однорідної маси сорбенту із закріплювачем і потім висушують.

У тонкошаровій хроматографії використовують розчинники з різною полярністю, у різних співвідношеннях.

При хроматографуванні пластинки із закріпленим шаром установлюють у камері з розчинником вертикально, а пластинки з незакріпленим шаром — тільки в злегка нахиленому положенні. Бік пластинки, на якому знаходиться лінія старту з нанесеними пробами досліджуваних сумішей і «свідків», занурюють у розчинник на 5–10 мм. Процес розділення зупиняють, коли фронт розчинника підніметься на 10–15 см вище стартової лінії. Більш тривале хроматографування призводить до помітного розмивання зон.

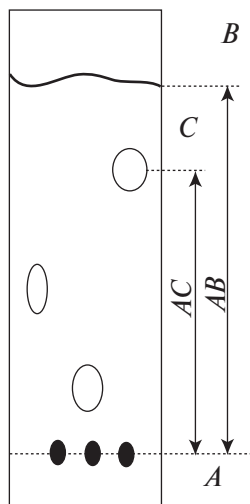


Рис. 6.10. Вигляд паперової хроматограми після проявлення: AB — відстань від стартової лінії до фронту розчинника; AC — відстань від стартової лінії до середини плями

Хід роботи

Дослід 1. Розділення суміші сульфаніламідних препаратів (сульфадимезину і стрептоциду) методом колонкової хроматографії.

Зважують на аптечних вагах 10 г крохмалю. Наважку переносять у порцелянову ступку, додають 2 мл реактиву Ерліха (1 г *n*-диметиламінбензальдегіду, 30 мл 96 % спирту, 3 мл концентрованої HCl , 180 мл *n*-бутанолу) і розтирають до одержання однорідної безбарвної маси. Додають 2 мл *n*-бутанолу (нерухомий розчинник) і продовжують розтирати до одержання кашки, яку через лійку зливають у суху, чисту хроматографічну колонку. Шар адсорбенту ущільнюють у колонці постукуванням її об ребро долоні.

У чисту, суху склянку поміщають таблетки стрептоциду і сульфадимезину, додають 0,1 н розчин NaOH і, перемішуючи скляною паличкою, розчиняють їх. Піпеткою відбирають 4 мл отриманого розчину та переносять у колонку. Сульфаніламідні препарати переміщуються по колонці зверху вниз і розділяються з утворенням первинної хроматограми. Коли розчин всмоктується, додають порцію (5 мл) дистильованої води (інші порції), доки одна з жовтих смуг хроматограми не досягне нижньої частини колонки.

Замальовують і відзначають зони адсорбції сульфаніламідних препаратів.

Дослід 2. Розділення суміші сульфаніламідних препаратів методом висхідної паперової хроматографії.

Готують 50–100 мл суміші розчинників *n*-бутанолу, хлороформу, ефіру у співвідношенні 1:1:1 (за об'ємом). Розчин наливають на дно широкого циліндра з притертою пробкою. Нарізають смужки фільтрувального паперу (без мінеральних домішок) шириною 10 см і довжиною 20 см. На відстані 3 см від краю смужки проводять графітовим

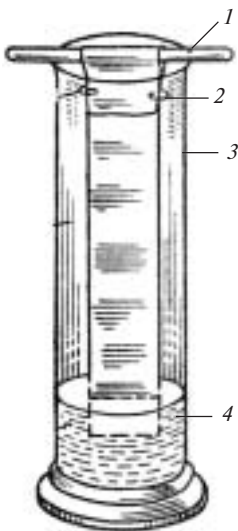


Рис. 6.11. Паперова хроматограма:

- 1 — скляна паличка;
- 2 — скріпки для паперу;
- 3 — скляний циліндр;
- 4 — розчинник

олівцем горизонтальну лінію (стартова лінія). На відстані 2 см від краю лінії одна від одної наносять три мітки. На першу мітку наносять краплю суміші розчинів стрептоциду і фталазолу в ацетоні (мас. частка 3 %). На інші — краплі ацетонівих розчинів чистих препаратів (свідки). Папір висушують і опускають мітками вниз у посудину з розчинниками. Рівень розчинників має бути на 1–1,5 см нижче стартової лінії. Смужку закріплюють зверху тримачем і циліндр закривають (рис. 6.11). Розділення закінчують, коли фронт розчинників підніметься на 10–15 см вище стартової лінії (приблизно через 1 год.). Папір виймають і відзначають олівцем фронт розчинників, потім висушують. Проявляють хроматограму за допомогою реактиву Эрліха (обприскуючи її) і одержують сукупність жовтих плям різних відтінків.

Зони ідентифікують за величиною R_f і порівнюють із плямами «свідків».

Обробка експериментальних даних

Розраховують величину R_f — відношення відстані від точки нанесеної плями до середини плями після хроматографування та до відстані, пройденої фронтом розчинника від точки нанесення. Отримані дані заносять у таблицю:

№ краплі на старті плями	Досліджувана суміш	Об'єм нанесеної суміші, мл	Відстань		R_f
			від точки нанесення плями до середини плями	пройдена фронтом розчинника	

Дослід 3. Розділення суміші сульфаніламідних препаратів методом тонкошарової хроматографії.

Готують скляні пластинки із закріпленим шаром сорбенту в такий спосіб. У склянку до 50 г оксиду алюмінію (або силікагелю) додають 0,2 г сульфату кальцію і 412 мл води та ретельно перемішують скляною паличкою до отримання однорідної маси. Цю масу наносять на скляні пластинки (2,5 × 7,0 см або 20 × 20 см), вирівнюючи її скляною паличкою легким погойдуванням із боку вбік. Пластинки з рівно нанесеним шаром сорбенту спочатку сушать на повітрі, а потім у сушильній шафі протягом години при 120 °С. Готові пластинки зберігають у ексикаторі.

Готують суміш розчинників н-бутанолу, хлороформу і ефіру із концентрацією кожного 33 об. % та суміш розчинів стрептоциду, етазолу, норсульфазолу в ацетоні (масова частка $\omega = 3\%$) шляхом зливання їх вихідних розчинів у рівних об'ємах.

На пластинках із закріпленим шаром сорбенту, відступивши на 2 см від краю, намічають лінію старту олівцем. На відстані 2 см від одної по лінії старту наносять мікропіпеткою проби чистих речовин і їх суміш по 0,01–0,02 мл. Щоб плями утворилися невеликих розмірів, розчини наносять у декілька прийомів, щоразу висушуючи плями на повітрі. Пластини встановлюють у камеру вертикально таким чином, щоб їх бік зі стартовою лінією був занурений у розчинник на 5–10 мм. На стінки камери поміщають смужки фільтрувального паперу, які змочені розчинником і занурені в нього кінцями.

Через 10 хв пластини виймають, відзначають положення фронту розчинника та висушують у витяжній шафі. Потім пластини проявляють, обприскуючи їх реактивом Ерліха, що дає жовте забарвлення різних відтінків.

Зони ідентифікують за розміром R_f і порівнюють із плямами «свідків».

Обробка експериментальних даних

Розраховують величину R_f , як зазначено у роботі 6.4. Отримані дані заносять у таблицю:

№ краплі на старті плями	Досліджувана суміш	Об'єм нанесеної суміші, мл	Відстань		R_f
			від точки нанесення плями до середини плями	пройдена фронтом розчинника	

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6.6

Іонообмінна хроматографія

Мета роботи: Освоїти методику іонообмінної хроматографії. Визначити повну динамічну обмінну ємність катіоніту. Визначити концентрацію хлориду натрію в ізотонічному розчині.

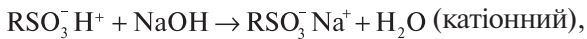
Інформаційна частина

Іонообмінна хроматографія заснована на використанні іонних процесів, що перебігають між рухливими іонами адсорбенту та іонами аналізованого електроліту при пропусканні його розчину через колонку, заповнену іонообмінною речовиною (іонітом).

Іоніти являють собою нерозчинні органічні (у тому числі синтетичні) і неорганічні високомолекулярні сполуки, що містять іоногенні групи. Іоногенними групами в катіонітах є $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$. Вони структурно зв'язані із скелетом іоніту. Рухливими є тільки іони водню цих груп або катіони, що їх заміщають. В аніонітах активними

є основні групи $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv \text{N}$. Обмінними є іони гідроксилу, що утворюються в процесі гідратації.

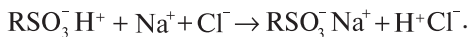
Іонний обмін можна представити у вигляді таких рівнянь:



де R — складний органічний радикал.

Основною характеристикою іоніту є його обмінна здатність або обмінна ємність, що залежить від числа активних груп на одиницю маси або об'єму іоніту і від ступеня дисоціації цих груп. Обмінну ємність можна визначати статичними (статична обмінна ємність) та динамічними (динамічна обмінна ємність) методами. Динамічна обмінна ємність, розрахована при повному витягуванні даного іона, називається *повною обмінною ємністю* (ПОЄ).

Для визначення динамічної обмінної ємності іоніти, як правило, застосовують у H^+ - або OH^- -формі. Хроматографічну колонку заповнюють зваженим іонітом (іонообмінною смолою) і пропускають розчин електроліту, реєструючи залежність концентрації іона, що поглинається (витискається) у вихідному розчині (елюаті), від об'єму розчину, який пройшов через колонку. Так, визначення ПОЄ сульфокатіоніту в H^+ -формі динамічним методом буде зводитися до визначення кількості кислоти в елюаті, що утвориться в результаті витиснення з катіоніту іонів H^+ іонами Na^+ :



ПОЄ розраховують за формулою:

$$\text{ПОЄ} = \frac{V_{\text{заг}} \cdot c}{m}, \quad (6.16)$$

де $V_{\text{заг}}$ — сумарний об'єм розчину, що містить витиснуту з катіоніту кислоту; c — концентрація кислоти; m — маса іонообмінної смоли (катіоніту) в хроматографічній колонці.

Визначення загальної концентрації електролітів у розчині засноване на тому, що при пропусканні аналізованого розчину через катіоніт у H^+ -формі виділяється кислота в кількості, еквівалентній вмісту солі в розчині, за схемою (6.16). Кількість кислоти, що виділилася, визначають титруванням лугом.

Кількість солі (g) в аналізованому об'ємі розчину обчислюють за формулою:

$$g = \frac{V_{\text{л}} \cdot c_{\text{ек(л)}} \cdot M_{\text{ек(солі)}}}{1000}, \quad (6.17)$$

де $V_{\text{л}}$ — об'єм луку, що пішов на титрування, мл; $c_{\text{ек(л)}}$ — молярна концентрація еквівалентів луку; $M_{\text{ек(солі)}}$ — молярна маса еквівалентів солі.

Хід роботи

Дослід 1 Визначення повної обмінної ємності сульфокатіоніту КУ-2.

Беруть (~50 г) ретельно відмитого сухого катіоніту КУ-2 (катіоніт універсальний) у H^+ -формі і зважують на аптечних вагах. Заповнюють дві третини скляної трубки (довжина 250 мм і діаметр 10 мм) хроматографічної колонки (рис. 6.12) катіонітом. Катіоніт, що лишився, знову зважують. Наливають у заповнену хроматографічну колонку дистильовану воду і ретельно збовтують. Після повного виходу бульбашок повітря зайву воду випускають, відчинивши кран (7). Шар води над катіонітом має складати 3–4 см. Заповнюють посудину (1) 1,0 М розчином NaCl і з'єднують її з хроматографічною колонкою (створюється надлишковий гідростатичний тиск). Закріплюють посудину

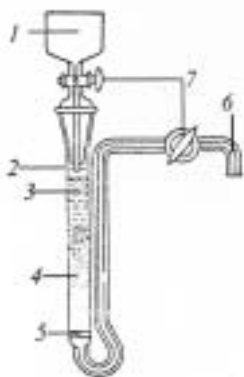


Рис. 6.12. Хроматографічна колонка:

1 — посудина; 2 — колонка; 3 — кінцевий рівень рідини; 4 — іоніт; 5 — пористий фільтр; 6 — відвідна трубка; 7 — крани

(1) і хроматографічну колонку (2) в штатив і поміщають під відвідну трубку колонки мірний циліндр. Відчиняють кран (1) і починають пропускати розчин NaCl через шар катіоніту КУ-2. Швидкість витікання розчину — 2 краплі в секунду (3–4 мл/хв). Елюат збирають порціями по 5 мл і вимірюють його рН (роб. 4.2). Процес витікання іонів H^+ із катіоніту проводять доти, доки рН елюату не буде мати значення ~3,0.

Весь елюат і промивні води (розчини зі склянок рН-метра, воду після ополіскування електродів і циліндрів) зливають у мірний циліндр і вимірюють його загальний об'єм ($V_{\text{заг}}$). Відбирають аліквоту (15 мл) зібраного розчину і кислотнo-основним потенціометричним титруванням (роб. 4.5) визначають концентрацію кислоти.

Регенерацію катіоніту КУ-2 проводять у такий спосіб. Дистильованою водою (~50 мл) промивають посудину (1). Відчиняють крани (7) і встановлюють необхідну швидкість витікання розчину (2 краплі на секунду). Кислоту вливають у колонку окремими порціями по 20 мл. Після елюювання кислоти посудину і катіоніт промивають дистильованою водою доти, доки рН у розчині, що тік, не буде мати значення ~6,0. Отримані дані заносять у таблицю:

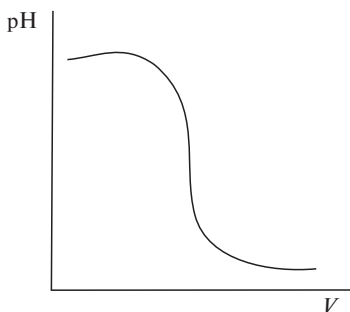


Рис. 6.13. Вихідна крива обміну H^+ на Na^+

Маса КУ-2 до заповнення хроматографічної колонки
Маса КУ-2 після заповнення хроматографічної колонки
Маса катіоніту у хроматографічній колонці

№ проби	Об'єм проби	pH проби	Сумарний об'єм елюату	Концентрація кислоти в $V_{заг}$

Обробка експериментальних даних

1. Обчислюють масу катіоніту КУ-2, завантаженого в хроматографічну колонку.
2. Розраховують концентрацію кислоти в загальному об'ємі $V_{заг}$.
3. Розраховують ПОЄ за рівнянням (6.16).
4. Будуєть вихідну криву обміну H^+ на Na^+ (рис. 6.13)

Дослід 2. Визначення загальної концентрації солі (NaCl) у ізотонічному розчині.

Хроматографічну колонку з регенованим і відмитим катіонітом КУ-2 після виконання досліді 1 використовують у досліді 2 або готують для роботи, як описано в досліді 1.

Піпеткою відбирають 20 мл ізотонічного розчину, поміщають у колбу і пропускають через катіоніт. Швидкість пропускання (2 краплі в секунду) регулюється краном (7) (рис. 6.12). Фільтрат збирають у конічну колбу. Потім катіоніт промивають дистильованою водою, вливаючи нову порцію води, коли рівень рідини в колонці досягне поверхні катіоніту. Промивні води збирають у конічну колбу.

Промивання проводять доти, доки фільтрат не буде мати нейтральну реакцію за універсальним індикатором. Вміст конічної колби відтитрують стандартним розчином лугу. Кількість солі в аналізованому розчині розраховують за рівнянням (6.17).

Після проведення досліду катіоніт регенерують пропусканням 100 мл 2 М розчину хлороводневої кислоти, потім промивають дистильованою водою (дослід 1).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6.7

Очищення води методом іонного обміну

Мета роботи: Очистити воду від солей за допомогою іонообмінників. Провести кондуктометричний контроль процесу знесолення води.

Інформаційна частина

Іонний обмін є ефективним процесом знесолення (зм'якшення) води. Жорсткість води обумовлена солями кальцію і магнію. Для отримання очищеної води застосовують іонообмінну установку (рис. 6.14). Вона складається з двох сорбційних колонок, із яких одна заповнена катіонітом, здатним обмінювати H^+ -іони ($2\text{R}^- \text{H}^+ + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{R}_2^- \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCl}$), друга — аніонітом, що обмінює OH^- іони ($\text{R}^+ \text{OH}^- + \text{HCl} \rightarrow \text{R}^+ \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$). Жорстка вода, послідовно пропущена через колонки з катіонітом та аніонітом, очищується та знесолюється. Чим менше солей міститься у воді, тим нижче її електричний опір. Тому методом вимірювання електричної провідності легко контролювати процес очищення води.

Хід роботи

Попередньо оброблюють сорбенти: катіоніт заливають розчином H_2SO_4 на одну годину, потім багаторазово промивають водою до повного зникнення кислоти (кондуктометричний контроль); аніоніт оброблюють розчином соди і також багаторазово промивають водою.

Вимірюють опір дистильованої води і розраховують її електричну провідність $L = 1/R$ (роб. 4.8).

Наливають у колбу 100 мл водопровідної води і додають до неї піпеткою 2–10 мл (за вказівкою викладача) розчину CaCl_2 ; заповню-

ють нею кондуктометричну комірку і вимірюють опір. Виливають воду назад у колбу, а комірку ретельно промивають дистильованою водою. Воду, що підлягає очищенню, пропускають через колонки (рис. 6.14), збирають її в чисту колбу, а потім вимірюють опір R .

Електрична провідність знесоленої води має бути близькою до провідності дистильованої води.

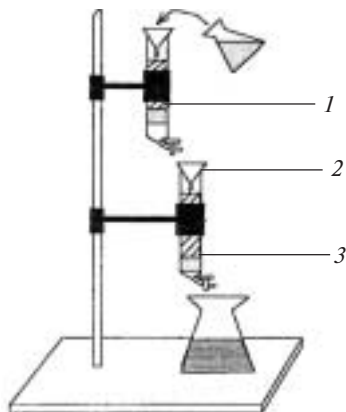


Рис. 6.14. Прилад для іонообмінної очистки води:
1 — колонка з катіонітом; 2 — скляна вата; 3 — колонка з аніонітом

Обробка експериментальних даних

У звіті наводять схему процесу знесолення води. Експериментальні дані записують у таблицю:

Об'єкт дослідження	Опір R , Ом	Електрична провідність $L = 1/R$, Ом ⁻¹

Контрольні питання і задачі

1. На чому засноване визначення поверхневого натягу рідин методом найбільшого тиску бульки повітря?

2. Що таке поверхнева активність? Якими методами вона може бути визначена?

3. Які речовини називаються поверхнево-активними? Наведіть приклади.

4. Як визначити константи рівняння Ленгмюра?

5. Як розрахувати товщину адсорбційного шару і площу молекули ПАР за залежністю поверхневого натягу від складу розчину?

6. Чим визначається площа молекули ПАР у насиченому адсорбційному моношарі?

7. Як будуть орієнтовані молекули аліфатичних спиртів при адсорбції їх із водних розчинів на активному вугіллі?

8. Як визначити константи в рівнянні Фрейндліха?

9. Сутність хроматографічного методу аналізу.

10. У чому переваги хроматографічних методів аналізу взагалі та інструментальної хроматографії зокрема?

11. Перерахуйте критерії ефективності хроматографічного розділення, покажіть їх фізичний зміст і призначення.

12. Наведіть загальний вигляд хроматограми, отриманої на хроматографі. Охарактеризуйте її основні параметри і запишіть формули їх розрахунку.

13. За якими ознаками можна оцінити загальну якість хроматограми?

14. За якими принципами побудовано якісний хроматографічний аналіз? Назвіть способи його проведення.

15. За яких умов можна застосовувати кількісний газохроматографічний метод нормування? Охарактеризуйте його сутність і наведіть формули розрахунку.

16. Обчисліть адсорбцію пропіонової кислоти на поверхні поділу водний розчин — повітря при 273 К і концентрації 0,5 моль/л, якщо залежність поверхневого натягу від концентрації виражається рівнянням Шишковського

$$\sigma = \sigma_0 - 12,5 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 7,73 c).$$

Відповідь: $4,38 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

17. У лікарню надійшов хворий із важким отруєнням лікарським препаратом, що містить солі алкалоїдів. Лікар при наданні йому першої медичної допомоги використав водну суспензію вугілля активованого для промивання шлунка. Оцініть правильність дій лікаря. Яке фізико-хімічне явище було використане для припинення токсичного впливу ліків?

Розділ 7

ФІЗИКОХІМІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Фізикохімія дисперсних систем — це розділ фізичної хімії, предметом вивчення якого є особливі властивості високодисперсних гетерогенних систем, які містять частинки, що складаються з агрегатів молекул, атомів чи іонів, розміром $a = 10^{-4} \sim 10^{-9}$ м. Такі системи часто зустрічаються в різних галузях промисловості, сільського господарства та широко розповсюджені у природі. Багато лікарських речовин застосовується у вигляді емульсій, суспензій, ліозолів, аерозолів, порошків, мазей, паст та ін. Тому вивчення властивостей цих систем і способів їх отримання дає можливість визначити раціональну технологію їх приготування, умови зберігання, а також передбачити можливий механізм терапевтичної дії.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7.1

Отримання дисперсних систем і дослідження їх властивостей

Мета роботи: Освоїти методи отримання дисперсних систем і дослідження їх властивостей (світлорозсіювання, діаліз та ін.).

Інформаційна частина

Дисперсною називається система, що складається з *дисперсної фази* (речовини, роздробленої до певного ступеня дисперсності) і *дисперсійного середовища* (оточуючого дисперсну фазу) — твердого, рідкого або газоподібного.

Колоїдно-дисперсні системи ($a = 10^{-7} - 10^{-9}$ м) займають проміжне положення між *грубодисперсними* ($a > 10^{-4}$ м) і *молекулярно-іонними* системами ($a < 10^{-9}$ м). Тому до їх отримання ведуть два шляхи: або подрібнення грубодисперсних систем до потрібного ступеня дисперсності (*диспергаційні методи*), або об'єднання молекул, атомів чи іонів в агрегати колоїдних розмірів (*конденсаційні методи*). Існує ще одна група методів отримання колоїдно-дисперсних систем — *пептизація* — переведення в колоїдний стан свіжоприготовлених осадів.

У цих системах кінетичною і структурною одиницею є не іон і не молекула, а комплекс (агрегат) із молекул, атомів або іонів, який називають *міцелою*. Будову міцели можна подати зручною для написання формулою. Наприклад, при взаємодії AgNO_3 із KI одержують золь AgI , міцела якого в надлишку KI має таку будову:



Колоїдно-дисперсні системи відрізняються високорозвиненою поверхнею і мають ряд характерних властивостей. Вони здатні розсіювати світло, або *опалесцювати*. Тому якщо в темряві за допомогою лінзи направити збіжний промінь світла на колоїдний розчин, то він стає видимим у цьому розчині (у вигляді світлового конуса), коли його розглядати збоку на темному фоні. Це явище називається *ефектом Тіндаля*.

Хід роботи

Дослід 1. Отримання колоїдного розчину крохмалю диспергаційним методом

Ретельне розтирання крохмалю дозволяє збільшити ступінь його дисперсності. Якщо розтирання проводити в присутності стабілізатора, що заважає злипанню частинок (наприклад, ПАР), то у відповідному дисперсійному середовищі отримують колоїдно-дисперсні системи, частинки яких здатні проходити через найтонші фільтри (але затримуються в ультрафільтрах).

Виконання досліду

Беруть дві невеликі порції (по $\sim 0,1$ г) крохмалю (одну з них старанно розтирають у ступці з невеликою кількістю таніну) і переносять у колби. У них наливають по 50 мл холодної дистильованої води і вміст перемішують. Отримані розчини фільтрують у колби через лійки з паперовим фільтром і у фільтрат додають декілька краплин розчину йоду, порівнюють інтенсивність забарвлення фільтратів.

Дослід 2. Отримання гідрозолів сірки або каніфолі методом фізичної конденсації.

Каніфоль і сірка розчиняються в етиловому спирті з утворенням істинних розчинів. Оскільки у воді сірка і каніфоль практично нерозчинні, то при додаванні їх спиртових розчинів у воду відбувається конденсація молекул у крупніші агрегати з утворенням колоїдних розчинів сірки і каніфолі. Викладений метод отримання гідрозолів називається методом заміни розчинника.

Виконання дослідів

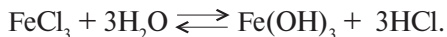
1. У пробірку наливають 5 мл дистильованої води і додають при струшуванні 2–5 краплин 1% розчину каніфолі в етиловому спирті. Утворюється молочно-білий опалесціючий золь каніфолі з негативно зарядженими колоїдними частинками.

2. У пробірку наливають 5 мл дистильованої води і при струшуванні додають 5–7 краплин насиченого розчину сірки в етиловому спирті. Утворюється опалесціючий золь сірки з негативно зарядженими колоїдними частинками.

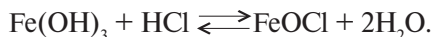
Дослід 3. Отримання колоїдних розчинів методом хімічної конденсації.

Методи хімічної конденсації основані на конденсаційному виділенні нової фази з перенасиченого розчину. Будь-яка хімічна реакція, що йде з утворенням нової фази, може бути джерелом отримання колоїдної системи. Проте при проведенні хімічних реакцій колоїдні системи утворюються далеко не завжди, а лише при певних концентраціях вихідних речовин, порядку їх змішування, температурі та інших умовах.

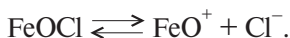
Дослід 3.1. Отримання золю гідроксиду заліза за реакцією гідролізу. Реакція гідролізу FeCl_3 протікає згідно зі схемою:



Ядром міцели стає агрегат із $\text{Fe}(\text{OH})_3$, поверхневі молекули якого взаємодіють із HCl і утворюють продукт неповного гідролізу FeOCl :



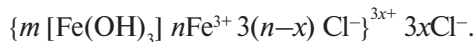
Молекули FeOCl дисоціюють:



Утворені іони FeO^+ стабілізують колоїдну частинку, надаючи їй стабільності. Будова колоїдної міцели золю гідроксиду заліза така:



Стабілізація колоїдної частинки золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ може бути здійснена також й іонами Fe^{3+} :



Виконання дослідів

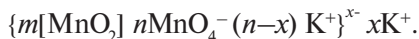
У термостійку колбу за допомогою циліндра наливають 85 мл дистильованої води і нагрівають до кипіння. Не знімаючи колбу з електроплитки, доливають краплинами 15 мл 2% розчину хлориду заліза (III). Після декількох хвилин кип'ятіння утворюється червоно-коричневий золь гідроксиду заліза.

Дослід 3.2. Отримання золю діоксиду марганцю за реакцією відновлення.

Отримання золю діоксиду марганцю основане на відновленні перманганату калію тіосульфатом натрію:



У присутності надлишку перманганату калію утворюється золь діоксиду марганцю з негативно зарядженими частинками:



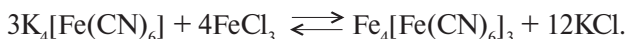
Виконання дослідів

У конічну колбу за допомогою піпетки вносять 2 мл 1,5 % розчину перманганату калію й розводять його водою до 50 мл. Потім у колбу краплинами вводять 1,5 — 2 мл 1 % розчину тіосульфату натрію до утворення вишнево-червоного золю діоксиду марганцю.

Дослід 3.3. Отримання золю берлінської блакиті за реакцією подвійного обміну.

За реакцією подвійного обміну можна отримати золь $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ змішуванням розведених розчинів $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і FeCl_3 . При цьому необхідно створити умови, щоб одна з вихідних речовин була в надлиш-

ку, оскільки при змішуванні розчинів з еквівалентною кількістю реагентів утворюється осад $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$:



Речовина, яка є в надлишку, буде стабілізатором.

Виконання дослідів

1. До 20 мл 0,1% розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ додають при перемішуванні 5–6 краплин 2% розчину FeCl_3 . Одержують золь темно-синього кольору, потенціалутворюючими є іони $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

2. До 20 мл 2% розчину FeCl_3 додають при енергійному струшуванні 5–6 краплин 0,1% розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отримують золь зеленого кольору, потенціалутворюючими є іони Fe^{3+} .

Дослід 4. Отримання колоїдних розчинів методом пептизації (хімічного диспергування).

Пептизацією називають перехід у колоїдний розчин осадів, утворених при коагуляції. Під час пептизації, під впливом чистої рідини або розчинених у ній речовин, відбувається розрив зв'язків між частинками коагуляту, утворення на поверхні частинок адсорбційно-сольватних оболонок або подвійного електричного шару. У результаті цього частинки осаду під впливом теплового руху рівномірно розподіляються в об'ємі рідини з утворенням суспензії або золю. Таким чином, пептизація — це процес, зворотний до коагуляції.

Дослід 4.1. Адсорбційна пептизація.

Адсорбційна пептизація золю берлінської блакиті зводиться до переведення в колоїдний стан осаду $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, отриманого при зливанні концентрованих розчинів $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ й FeCl_3 . Пептизатором слугує шавлева кислота.

Виконання дослідів

У пробірку з 5 мл 2% розчину FeCl_3 додають 1 мл насиченого розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отриманий осад відфільтровують, промивають дистильованою водою й обробляють осад на фільтрі 3 мл 0,01 М розчином шавлевої кислоти. У пробірку фільтрується золь берлінської блакиті синього кольору. Колоїдні частинки заряджені негативно. Потенціалутворюючими є іони $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Дослід 4.2. Пептизація при відмиванні осаду від електролітів.

Пептизація при відмиванні осаду від електролітів золю берлінської блакиті зводиться до переведення в колоїдний стан осаду $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ великою кількістю води.

Виконання досліду

У пробірку з 5 мл 2% розчину FeCl_3 додають 5 краплин насиченого розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Пасту злегка розмішують і розводять великою кількістю води. Отримують синій золь берлінської блакиті. Колоїдні частинки заряджені позитивно. Потенціалвизначаючими є іони Fe^{3+} .

Дослід 5. Очищення колоїдно-дисперсних систем діалізом.

Отримані будь-яким методом дисперсні системи очищують від надлишку присутніх у них домішок електролітів, які знижують їх стійкість. Очищення колоїдно-дисперсних систем *діалізом* ґрунтується на тому, що частинки дисперсної фази не здатні проникати у розчинник через напівпроникні мембрани (пергамент, целофан, колодій та інші тонкопористі матеріали), в той час як електроліти через них легко дифундують. Діаліз можна прискорити накладанням на дисперсну систему електричного поля. Цей процес називається *електродіалізом*. Так очищують і дисперсні системи природного походження (латекси, вакцини, сироватки тощо).

Виконання досліду

Певний об'єм (25 мл) золю гідроксиду заліза, отриманого в досліді 3.1, вміщують у колодієвий мішечок, що служить напівпроникною мембраною. Мішечок зав'язують на скляній трубці, яку закріплюють у лапку штатива, і потім його опускають у склянку з дистильованою водою. Періодично зі склянки відбирають проби, у яких проводять якісну реакцію на іони Fe^{3+} , що переходять із золю у воду. Для цього піпеткою відбирають із діалізатора 1 мл розчину, додають 2–3 краплі розчину HCl і таку ж кількість розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Розчин забарвлюється в темно-синій колір унаслідок утворення берлінської блакиті. Для повної очистки золю від домішок електроліту воду в склянці змінюють до негативної якісної реакції на іони Fe^{3+} .

Дослід 6. Визначення знака заряду колоїдних частинок дисперсних систем методом капілярного аналізу.

Позитивний або негативний знак заряду колоїдних частинок дисперсних систем визначають за допомогою електрофорезу (роб. 7.5) за

їх відношенням до коагулюючих електролітів (роб. 7.2) або до заряджених поверхонь.

У ролі зарядженої поверхні використовують поверхню капілярів фільтрувального паперу. При зануренні у воду смужки фільтрувального паперу целюлозні стінки капілярів заряджаються негативно, а притягаюча до них вода — позитивно. На цьому явищі заснований капілярний аналіз. За рахунок сил поверхневого натягу вода піднімається вгору по капілярах фільтрувального паперу. Якщо у воді знаходяться заряджені колоїдні частинки, то їх пересування вгору буде можливим лише тоді, коли вони заряджені негативно і не притягуються до стінок капілярів. Якщо частинки заряджені позитивно, то їх підйом неможливий, оскільки вони осідатимуть на стінках капілярів. Висота і швидкість пересування частинок залежить від якості фільтрувального паперу. Для роботи необхідно брати товстий, крихкий фільтрувальний папір.

Виконання досліду

Вирізують довгі вузькі (цілком однакові між собою) смужки фільтрувального паперу. Забарвлені золі гідроксиду заліза і берлінської блакиті (5–10 мл), отримані в досліді 3, наливають у маленькі склянки і занурюють у них по смужці фільтрувального паперу. Смужка паперу не повинна торкатися стінок склянки. Через 40 хв, коли встановиться рівновага, вимірюють висоту підйому води і колоїдних частинок золів.

За отриманими даними визначають знак заряду частинок золів. Результати досліду заносять до таблиці:

Досліджуваній золь	Висота підйому колоїдних частинок, мм	Висота підйому води, мм	Знак заряду колоїдних частинок (+) чи (–)

Обробка експериментальних даних

1. Описують властивості отриманих гідрозолів (їх колір у прохідному та боковому освітленні).

2. Визначають знак заряду колоїдної частинки отриманих золів (методом капілярного аналізу).

3. Записують формули міцел отриманих гідрозолів (де вони не наведені).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7.2

Вивчення коагуляції і стабілізації гідрозолів

Мета роботи: Визначити поріг коагуляції золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ різними електролітами, вивчити його залежність від заряду іона — коагулянта і добавки високомолекулярної речовини, розрахувати захисне число стабілізатора.

Інформаційна частина

Відмінною ознакою колоїдних систем є їх термодинамічна нерівноважність і схильність до зменшення ступеня дисперсності з часом. Тому процес злипання частинок дисперсної фази у крупні агрегати — *коагуляція* — є термодинамічно вигідним і спонтанним.

Коагуляцію можна викликати зміною температури, механічними діями, тривалим діалізом та ін. Особливо велику кількість досліджень присвячено коагуляції гідрозолів під впливом електролітів. Розрізняють *приховану* та *явну* коагуляцію. Основні ознаки явної коагуляції: зміна кольору колоїдного розчину, помутніння і наприкінці поділ фаз (наприклад, випад осадку). Та найменша концентрація електроліту, при перевищенні якої спостерігається коагуляція золю, називається *порогом коагуляції*. Поріг коагуляції γ виражають у ммоль/л:

$$\gamma = \frac{c_{\text{ел}} \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{золю}}}, \quad (7.1)$$

де $c_{\text{ел}}$ — концентрація введеного електроліту; $V_{\text{к}}$ — об'єм його розчину, що спричинив коагуляцію; $V_{\text{золю}}$ — об'єм золю, взятого для дослідження.

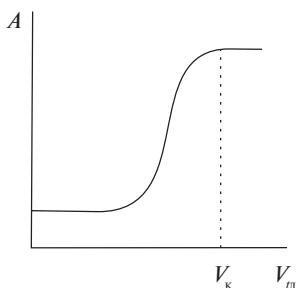


Рис. 7.1. Залежність оптичної густини A золю від об'єму електроліту-коагулятору $V_{\text{ел}}$

Граничний об'єм $V_{\text{к}}$ визначають при дослідженні коагуляції гідрозолів візуальним, оптичним та іншими методами.

У візуальному методі $V_{\text{к}}$ визначають як об'єм електроліту, що викликав зміну кольору (помутніння) золю за даний проміжок часу.

У турбідиметричному методі $V_{\text{к}}$ визначають як об'єм доданого електроліту, при якому оптична густина (A) золю досягає свого максимального значення (рис. 7.1).

Турбідиметрія оснований на вимірюванні інтенсивності світла, що пройшло через дисперсну систему. Інтенсивність падаючого світлового потоку послаблюється в результаті його розсіювання дисперсною системою.

Якщо прийняти розсіяне світло за фіктивно поглинуте, то можна отримати співвідношення, аналогічне закону Бугера — Ламберта — Бера. Послаблення інтенсивності світла dI пропорційне інтенсивності падаючого світла I та приросту товщини шару досліджуваної системи dx :

$$-dI = \tau I dx,$$

де τ — коефіцієнт пропорційності, що називається мутністю, характеризує здатність системи розсіювати світло. Одиниця вимірювання $[\tau] = [l^{-1}]$.

Після інтегрування в межах від I_0 до I та відповідно від $x = 0$ до l (товщини шару системи) отримуємо:

$$\ln \frac{I_0}{I_n} = \tau \cdot l, \text{ або } I_n = I_0 e^{-\tau l},$$

де I_n — інтенсивність світла, що пройшло через систему.

Мутність (τ) пов'язана з оптичною густиною (A) співвідношенням

$$\ln \frac{I_0}{I_n} = 2,3A = \tau \cdot l.$$

Таким чином, для турбідиметричних вимірювань можна застосувати фотоелектроколориметри, призначені для визначення оптичної густини розчинів.

Використання турбідиметрії при дослідженні коагуляції золів базується на залежності інтенсивності світлорозсіювання від розмірів частинок. Під час коагуляції частинок вона підвищується, відповідно збільшується й оптична густина золю. Оскільки під час проходження світлового потоку через забарвлені золі частина світла розсіюється, а частина поглинається, то при вивченні коагуляції в таких системах методом турбідиметрії необхідно уникати поглинання світла. Для золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ цього можна досягти, коли проводити вимірювання при червоному світлофільтрі, тобто при довжині хвилі падаючого світла $\lambda = 620\text{--}625$ нм.

Коагулюючу дію в електроліті мають не всі його іони, а тільки ті, що несуть заряд, протилежний заряду колоїдних частинок. Наприклад, для золю гідроксиду заліза з позитивними частинками коагулюючими іонами є аніони.

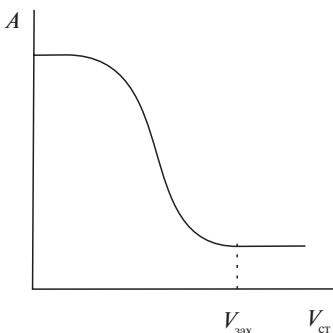


Рис. 7.2. Залежність оптичної густини A золю від об'єму розчину стабілізатора $V_{\text{ст}}$

Згідно з *правилом Шульце — Гарді*, чим вища валентність коагулюючого іона, тим нижче поріг коагуляції.

Якщо додати до колоїдних розчинів невелику кількість розчинів високомолекулярних або поверхнево-активних речовин, спостерігається явище *колоїдного захисту*, тобто значне підвищення стійкості золів. Воно проявляється у зниженні їх чутливості до дії електролітів або інших коагулюючих факторів. Механізм захисної дії зводиться до утворення навколо колоїдної частинки адсорбційної оболонки

з ВМР (ПАР), що підвищує її стійкість.

Здатність ВМР (ПАР) захищати золі від коагуляції кількісно оцінюють *захисним числом*, яке дорівнює числу міліграмів сухої ВМР (ПАР), що захищає 10 мл золю від коагуляції при додаванні до нього 1 мл 10 % розчину NaCl. Захисне число називають золотим, залізним та ін. у залежності від того, який золь приймають за стандарт.

Захисне число (S , г/л золю) розраховують за формулою:

$$S = \frac{c_{\text{ст}} \cdot V_{\text{зах}}}{V_{\text{золю}}}, \quad (7.2)$$

де $c_{\text{ст}}$ — концентрація розчину стабілізатора, г/л; $V_{\text{зах}}$ — об'єм розчину стабілізатора, необхідний для запобігання коагуляції золю, мл; $V_{\text{золю}}$ — об'єм золю, взятий для дослідження, мл.

Значення $V_{\text{зах}}$ відповідає об'єму стабілізатора в золі, що містить пороговий об'єм $V_{\text{к}}$ електроліту, при якому на кривій залежності $A = f(V_{\text{ст}})$ з'являється нижня горизонтальна ділянка (рис. 7.2).

Хід роботи

Дослід 1. Візуальний метод визначення порогу коагуляції гідрозолю $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

1. У три пробірки наливають по 5 мл золю гідроксиду заліза (роб. 7.1, дослід 3). Одну пробірку із золем використовують для порівняння, а в інші із бюретки обережно, краплинами, додають відповідні електроліти (0,01 М Na_2SO_4 ; 0,001 М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) до появи помутніння (перших ознак коагуляції). Результати заносять у таблицю:

Досліджу- ваний золь	Елект- роліт	Концентрація електроліту, М	Іон- коагулятор	Кількість електро- літу, необхідна для коагуляції, мл	Поріг коагуляції γ , ммоль/л

2. У три пробірки наливають по 5 мл золю гідроксиду заліза (роб. 7.1, дослід 3) і по 1 мл дистильованої води. Одну пробірку із золем використовують для порівняння, а в інші дві обережно, по краплинах, додають із бюретки відповідні електроліти (0,01 М Na_2SO_4 ; 0,001 М $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) до появи помутніння. Потім дослід повторюють, додаючи замість дистильованої води по 1 мл 0,5% розчину желатину. Результати заносять у таблицю:

Дослід- жуваний золь	Елект- роліт	Концентра- ція електро- літу, М	Іон- коагуля- тор	Захисна речови- на	Кількість електро- літу, необхідна для коагуляції, мл	Поріг коагуляції γ , ммоль/л

Дослід 2. Турбідиметричний метод визначення порогу коагуляції гідрозолу $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

1. У 10 пробірок наливають по 10 мл золю гідроксиду заліза (роб. 7.1, дослід 3), води й електроліту (0,01 М розчин Na_2SO_4 або 0,01 М розчин CH_3COONa) в об'ємах, указаних у таблиці. Загальний об'єм проб повинний бути однаковим і складати 20 мл.

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Об'єм води, мл	10,0	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Об'єм електро- літу $V_{\text{ел}}$, мл	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

Електроліт додають до кожної проби золю безпосередньо перед вимірюванням оптичної густини за допомогою фотоелектроколориметра. Отримані дані заносять у таблицю:

Об'єм електроліту $V_{\text{ел}}$, мл	Оптична густина золю A	
	Електроліт CH_3COONa	Електроліт Na_2SO_4

Увага! Під час роботи з фотоелектроколориметром слід суворо дотримуватися інструкції. Особливу увагу звертати на правила роботи з кюветами!

2. У 10 пробірок наливають золь гідроксиду заліза (роб. 7.1, дослід 3) та розчини в об'ємі й послідовності, які вказані в таблиці:

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Об'єм золю, мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Об'єм води, мл	До 20 мл, урахувуючи об'єм золю, розчину желатину й електроліту									
Об'єм розчину желатину $V_{\text{ст}}$, мл	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Об'єм електроліту, мл	В об'ємі, що відповідає $V_{\text{к}}$									

Як і в попередньому досліді, загальний об'єм проб повинен бути однаковим і складати 20 мл. Електроліт-коагулятор додають через 10–15 хв після введення желатину (для адсорбції желатину на частинках золю). Оптичну густина золю вимірюють через 3–5 хв після введення електроліту. Значення A заносять у таблиці:

Номер пробірки	Об'єм розчину желатину $V_{\text{ст}}$, мл	Оптична густина золю A

Обробка експериментальних даних

1. За отриманими в досліді 1 величинами $V_{\text{к}}$ розраховують пороги коагуляції за формулою (7.1) і роблять висновок про захисну дію желатину (ВМР) на золь гідроксиду заліза.

2. Будують графіки залежності $A = f(V_{\text{ел}})$ для Na_2SO_4 або CH_3COONa , за ними знаходять порогові об'єми кожного електроліту $V_{\text{к}}$, які викликають швидку коагуляцію золю, і за формулою (7.1) розраховують значення γ . Зрівнюють знайдені значення γ для Na_2SO_4 і CH_3COONa і пояснюють їх згідно з правилом Шульце — Гарді.

3. Будують графік залежності $A = f(V_{\text{ст}})$. Знаходять об'єм розчину желатину $V_{\text{зах}}$, необхідний для запобігання коагуляції золю, і за формулою (7.2) розраховують захисне число S .

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7.3

Отримання емульсій та вивчення їх властивостей

Мета роботи: Навчитися отримувати та руйнувати емульсії, визначати їх тип та стійкість.

Інформаційна частина

Емульсії — це мікрогетерогенні дисперсні системи, в яких дисперсна фаза і дисперсійне середовище рідкі (P/P), причому обидві рідини взаємно нерозчинні одна в одній. Емульсії мають велике науково-теоретичне та практичне значення. Широко відома їх біологічна цінність. Молоко, ячний жовток, вершки, сметана є емульсіями. Засвоєння жирів в організмі іде через їх емульгування під впливом жовчі. Вони широко використовуються в фармації, є рідкою лікарською формою і готуються із бальзамів, смол, жирних масел та ін. Розрізняють *прямі* емульсії (м/в, першого роду) — коли неполярна дисперсна фаза диспергована у воді, і *зворотні* емульсії (в/м, другого роду) — коли дисперсною фазою є вода, а дисперсійним середовищем є неполярна рідина. Емульсії можна отримати методами конденсації та диспергації. Найчастіше емульсії отримують шляхом механічного та іншим диспергуванням у присутності стабілізаторів (*емульгаторів*). Як емульгатори використовують ПАР та ВМР. Вони здатні на частинках дисперсної фази утворювати подвійний електричний шар іонів або механічно міцний адсорбційний шар, що зумовлює плавну зміну властивостей перехідної зони на межі поділу двох рідких фаз, збільшуючи ліофільність частинок дисперсної фази.

Тип емульсії, що утворюється при диспергуванні, значною мірою залежить від співвідношення об'ємів фаз. Рідина, що міститься в більшому об'ємі, звичайно стає дисперсійним середовищем. Якщо

об'єми фаз приблизно однакові, то утворюється та емульсія, яка має більш високу агрегативну стійкість, що визначається природою емульгатора. Здатність емульгатора забезпечити стійкість емульсії того або іншого типу визначається енергетикою взаємодії його дифільних молекул з полярним і неполярним середовищем, вона характеризується числом *гідрофільно-ліпофільного балансу* (ГЛБ).

Тип емульсії визначають різними методами, наприклад *методом розведення* емульсії водою й олією. До досліджуваної під мікроскопом (візуально) краплі емульсії один раз підводять краплю води, а другий — олії. Якщо утворилась емульсія типу м/в, то крапля води з'єднається з дисперсійним середовищем, якщо ж утворилась емульсія типу в/м, то з'єднається підведена крапля олії. Інший метод полягає в тому, що при нанесенні краплі емульсії на пластинку, покриту шаром парафіну, крапля розтікається, якщо дисперсійним середовищем є олія, і не розтікається, коли таким є вода. Для визначення типу емульсії застосовують, наприклад, метод електропровідності або підвід водо- та жиророзчинних барвників.

Емульсії є нестійкими системами, що можуть довільно руйнуватися внаслідок укрупнення частинок дисперсної фази при злипанні їх між собою, так званої *коалесценції*. Зміна стійкості розбавлених емульсій (із концентрацією дисперсної фази до 0,1 об'ємного відсотка) аналогічна типовим ліофобним золям. Порушення їх стійкості відбувається під дією електролітів за правилом Шульце — Гарді. Різним порогам коагуляції електролітів відповідає приблизно той самий критичний ζ -потенціал. В емульсіях із більш значною концентрацією дисперсної фази (концентрованих) коалесценція протікає з більшою швидкістю і емульсія порівняно швидко розділяється на два шари. Як *міру стійкості* емульсії можна застосовувати час існування визначеного об'єму емульсії до її повного розшарування на дві макрофази.

Хід роботи

Дослід 1. Отримання емульсії соняшникової олії у воді.

У дві пробірки наливають по 8–10 мл води та додають по 20–30 краплин соняшникової олії. Одну із сумішей струшують і отримують грубодисперсну емульсію, яка швидко розшаровується (час розшарування фіксується за допомогою секундоміра). До суміші у другій пробірці додають близько 1 мл 10% розчину КОН (або NaOH), суміш енергійно струшують і отримують стійку емульсію соняшникової олії

у воді. Аналогічно фіксують час її розшарування на дві макрофази та порівнюють з часом розшарування емульсії, отриманої без додавання емульгатора, й роблять висновок про їх стійкість. Другу пробірку знову енергійно струшують і тип отриманої емульсії визначають таким чином: краплину емульсії і краплину води наносять поруч на скляну пластинку, покриту шаром парафіну, та відмічають як вони розтікаються. Потім пластинку нахиляють так, щоб краплини зіткнулися. Якщо краплини зливаються, то дисперсною фазою є вода, якщо ні — олія.

Дослід 2. Руйнування емульсії соняшникової олії у воді електролітами.

Отриману емульсію в пробірці 2 (дослід 1) розливають порівну в три чисті сухі пробірки і в кожную із них додають обережно, краплинами, 1,0 М розчин HCl для нейтралізації лугу, точку нейтралізації фіксують за допомогою індикаторного паперу. Після цього до нейтральної емульсії додають краплинами розчин солі: в одну — 1,0 М KCl; у другу — 0,01 М CaCl₂ і в третю — 0,001 М AlCl₃ до її розшарування. Відзначають, яка із зазначених солей викликає швидке та повне розшарування емульсії на дві макрофази. Пояснюють причину спостереженого явища і визначають коагулюючу здатність електролітів.

Дослід 3. Отримання прямої та зворотної емульсій соняшникової олії у воді.

Наливають в одну пробірку 2 мл 2% розчину олеату натрію (C₁₇H₃₃COONa), а в другу — 2 мл дистильованої води. Після цього в кожную із пробірок додають по 2 мл соняшникової олії. Закривають пробірки добре підігнаними пробками та струшують, час від часу відкриваючи пробку, до одержання однорідної емульсії. Тип емульсії встановлюють таким чином:

а) наносять краплину емульсії на скляну пластинку, покриту шаром парафіну: краплина розтікається, якщо дисперсійним середовищем є олія, і не розтікається, коли таким є вода;

б) наносять краплину емульсії на скляну пластинку і під час її розглядання під мікроскопом один раз підводять краплину води, а другий раз — олії. Якщо є емульсія м/в, то краплина води зливається з дисперсійним середовищем, якщо ж — в/м, то зливається підведена краплина олії.

До залишку емульсії в пробірці, де емульгатором був олеат натрію, доливають по краплинах 0,5 мл 2% розчину хлориду кальцію, струшують і знову встановлюють тип емульсій. Отримані дані заносять у таблицю:

Концентрація ПАР, моль/л	Концентрація емульсії, об. %	Час розшарування емульсії на макрофази, с	Тип емульсії

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують концентрацію ПАР і емульсії в досліді 3.
2. Визначають час розшарування емульсії на дві макрофази та її тип.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7.4

Отримання пін та вивчення їх стійкості

Мета роботи: Отримати піни диспергаційним методом та встановити їх стійкість.

Інформаційна частина

Пінами є дисперсні системи (Г/Р), у яких дисперсна фаза — газ — розподілена в рідкому дисперсійному середовищі, причому середовище утворює тонкі прошарки між бульбашками газу. Вони можуть бути визначені як висококонцентровані емульсії газу в рідині.

Як і всі дисперсні системи, піни одержують методом диспергування та конденсації. Методом диспергування піни одержують за допомогою перемішування або пропускання газів у рідину. Конденсаційний метод оснований на зміні фізичного стану розчину (при підвищенні температури розчину або зменшенні зовнішнього тиску), що призводить до пересичення його газом.

Піни, отримані тим чи іншим методом у чистих рідинах, дуже нестійкі. Для утворення більш чи менш стійкої піни в систему треба додати піноутворювач (стабілізатор). Як піноутворювачі використовують не тільки високомолекулярні, а й звичайні поверхнево-активні речовини (ПАР).

Сутність процесу піноутворювання полягає в тому, що бульбашки газу оточуються адсорбційним шаром ПАР, спливають до верху, де також є шар піноутворювача, розтягують його та таким чином утворюють двобічну плівку. Якщо ці плівки достатньо міцні, спливаючі бульбашки утворюють піну.

Структура піни визначається її кратністю — відношенням об'єму піни до об'єму вихідного розчину піноутворювача:

$$\beta = (V_r + V_p) / V_p,$$

де V_r — об'єм газу.

Піни, як і всі дисперсні системи, є термодинамічно нерівноважні та агрегативно нестійкі. Стійкість пін можна охарактеризувати за часом руйнування стовпа піни певної висоти, а також за часом життя окремої газової бульбашки або плівки, що утворена даною системою на дротовій петлі.

Хід роботи

У мірний циліндр із притертою пробкою місткістю 50–100 мл наливають 10 мл водного розчину піноутворювача (1% розчину олеату натрію $C_{17}H_{33}COONa$) і струшують протягом 15–30 с. Після припинення струшування включають секундомір і визначають зміну об'єму в часі. Аналогічні досліди проводять із розчином піноутворювача, розведеним у 2, 4, 8, 16, 32 рази (до тих концентрацій, коли піноутворювач не зможе давати стійку піну, піна миттєво руйнується). Результати дослідів заносять у таблицю:

Температура досліду, °С...

Концентрація піноутворювача											
c_1		$c_2 = \frac{c_1}{2}$		$c_3 = \frac{c_1}{4}$		$c_4 = \frac{c_1}{8}$		$c_5 = \frac{c_1}{16}$		$c_6 = \frac{c_1}{32}$	
t, c	Об'єм піни V , мл	t, c	Об'єм піни V , мл	t, c	Об'єм піни V , мл	t, c	Об'єм піни V , мл	t, c	Об'єм піни V , мл	t, c	Об'єм піни V , мл

Обробка експериментальних даних

За отриманими даними будують такі графічні залежності:

а) отриманого максимального об'єму піни V_{max} від концентрації піноутворювача c : $V_{max} = f(c)$. Початкову концентрацію піноутворювача c_1 приймають рівною 1;

б) кінетичні криві, що характеризують руйнування піни, зменшення об'єму піни з часом: $V_n = f(t)$;

в) стійкість піни (часу існування піни) від концентрації піноутворювача.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7.5

Визначення електрокінетичного потенціалу золів методом макроелектрофорезу

Мета роботи: Освоїти методику визначення ζ -потенціалу електрофоретичним методом та дослідити вплив складу дисперсійного середовища на його величину.

Інформаційна частина

Явище *електрофорезу* полягає в переносі заряджених частинок дисперсної фази в постійному електричному полі до того чи іншого електрода. *Швидкість електрофорезу* залежить від величини електрокінетичного ζ (дзета)-потенціалу й визначається рівнянням Гельмгольца — Смолюховського:

$$u_0 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 E \zeta}{\eta}, \quad (7.3)$$

де u_0 — лінійна швидкість руху частинок дисперсної фази; η — в'язкість дисперсійного середовища; ε — діелектрична проникність середовища; E — напруженість електричного поля; ε_0 — електрична стала, що дорівнює $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Із (7.3) маємо

$$\zeta = \frac{u_0 \eta}{\varepsilon \varepsilon_0 E}. \quad (7.4)$$

Величина ζ -потенціалу залежить від товщини дифузного шару (ПЕШ), а товщина дифузного шару, в свою чергу, визначається таки-

ми факторами: температурою, концентрацією золю, присутністю електролітів (індиферентних та неіндиферентних), рН середовища та ін.

Для визначення швидкості електрофорезу найбільш широкого розповсюдження набув *метод рухомої межі*. Принцип базується на спостереженні за швидкістю пересування під дією електричного поля межі поділу між забарвленим колоїдним розчином і прозорою «боковою рідиною». Як бокову рідину застосовують ультрафільтрат золю або 1% розчин NH_4Cl , які мають електропровідність, що дорівнює або ж не набагато більше електропровідності колоїдної системи.

Визначивши експериментально шлях h , пройдений рухомою межею за час t , розраховують лінійну швидкість руху:

$$u_0 = h/t. \quad (7.5)$$

Напруженість поля визначають за рівнянням:

$$E = V/l, \quad (7.6)$$

де V — різниця потенціалів на електродах, В; l — відстань між електродами, м.

Значення ϵ та η , необхідні для розрахунку ζ -потенціалу (7.4), беруть для дисперсійного середовища. При 298 К $\epsilon = 78,2$; $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Па · с.

Дослід 1. Визначення величини ζ -потенціалу золю гідроксиду заліза.

Прилад, що використовується для визначення швидкості електрофорезу, являє собою U-подібну трубку, знизу якої є кран, що з'єднує цю трубку з скляною лійкою. Верхня частина обох колін трубок має градування (рис. 7.3).

У лійку (4) при закритому крані заливають певну кількість досліджуваного золю. Потім обережно відкривають кран (2) і заповнюють золем просвіт крана. Кран закривають, а в U-подібну трубку (1) наливають певну кількість бокової рідини, щоб її рівень в обох колінах був однаковий. Далі в кожне коліно вставляють закріплені на пробках електроди (3) і обережно відкривають кран, випускаючи золь у U-подібну трубку так, щоб між золем і боковою рідиною утворилася чітка межа. Коли межа піднімається в градуйовану частину U-подібної трубки, кран закривають. У такому вигляді прилад готовий до роботи. Визначення зводиться до вимірю-

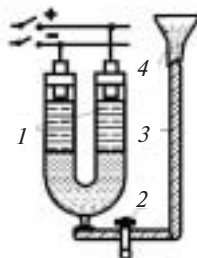


Рис. 7.3. Схема приладу для електрофорезу:
1 — U-подібна трубка;
2 — кран; 3 — електроди;
4 — лійка

вання часу (за допомогою секундоміра), за який в одному з колін трубки під дією постійного струму межа розподілу «золь — бокова рідина» пересунеться на певну відстань (2–5 мм). Проводять декілька вимірів швидкості пересування межі та визначають її середньоарифметичне значення. Електрофорез проводять при напрузі 100 В.

Відстань між електродами вимірюють за допомогою гнучкого дроту (вздовж U-подібної трубки). Отримані дані заносять у таблицю:

Напруга на електродах, В ...

Відстань між електродами, м ...

Золь	Шлях, який пройшла межа поділу h , м	Час пересування межі поділу t , с				$E = \frac{V}{l}, \frac{B}{M}$	Лінійна швидкість руху межі поділу $u_0 = \frac{h}{t}$, м/с	ζ , В
		t_1	t_2	t_3	t_{cp}			

Дослід 2. Визначення величини ζ -потенціалу золю гідроксиду заліза з доданням електроліту HCl.

У першу колбу місткістю не менше 100 мл за допомогою циліндра наливають 50 мл віддіалізованого золю гідроксиду заліза і додають 1 мл 0,2 М розчину HCl. У другу колбу з таким же об'ємом наливають 50 мл бокової рідини (діалізат) і додають 1 мл 0,2 М розчину HCl. Заповнюють прилад, який використовують для визначення швидкості електрофорезу як описано в досліді 1, і проводять відповідні вимірювання. Отримані дані заносять у таблицю (див. дослід 1) і пояснюють результати.

Дослід 3. Визначення величини ζ -потенціалу золю гідроксиду заліза з доданням електроліту КОН.

У першу колбу місткістю не менше 100 мл за допомогою циліндра наливають 50 мл віддіалізованого золю гідроксиду заліза й додають 0,4 мл 0,2 М розчину КОН. У другу колбу з таким же об'ємом наливають 50 мл бокової рідини (діалізат) і додають 0,4 мл 0,2 М розчину КОН. Заповнюють прилад, який використовують для визначення швидкості електрофорезу, як описано в досліді 1, і проводять відповідні вимірювання. Отримані дані заносять у таблицю (див. дослід 1) і пояснюють результати.

Обробка експериментальних даних

1. За рівнянням (7.5) розраховують лінійну швидкість руху межі поділу колоїдна система — дисперсійне середовище.

2. За рівнянням (7.6) розраховують напруженість електричного поля.

3. За рівнянням (7.4) розраховують електрокінетичний ζ -потенціал золю гідроксиду заліза.

4. Роблять висновок про вплив доданих електролітів (HCl, KOH) на величину ζ -потенціалу золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7.6

Седиментаційний аналіз мікрогетерогенних систем

Мета роботи: Освоїти седиментаційний метод аналізу низькодисперсної суспензії сульфату барію, отримати криву седиментації. Побудувати інтегральну та диференціальну криві розподілу за розмірами частинок BaSO_4 . Визначити значення найімовірнішого радіуса частинок і полідисперсність системи.

Інформаційна частина

В основі седиментаційного методу аналізу дисперсних систем лежить залежність швидкості осідання частинок дисперсної фази від їх розмірів під дією сили тяжіння. На сферичну частинку з радіусом r і густиною ρ , вільно осідаючу в дисперсійному середовищі, густина якого ρ_0 і в'язкість η , діє сила тяжіння F , яка дорівнює власній вазі частинки:

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g, \quad (7.7)$$

де g — прискорення сили тяжіння. Під впливом сили тяжіння частинка у в'язкому середовищі рухається рівномірно прискорено. Одночасно з силою тяжіння на частинку діє сила опору середовища f , що дорівнює за законом Стокса:

$$f = 6\pi\eta r v, \quad (7.8)$$

де v — швидкість руху частинок. З моменту, коли сила опору середовища урівноважить силу тяжіння ($f = F$), частинка почне рухатися

рівномірно, зі сталою швидкістю v . Тоді, враховуючі (7.7) і (7.8):

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) g = 6\pi r\eta v. \quad (7.9)$$

Розв'яжемо рівняння відносно v

$$v = \frac{2r^2 (\rho - \rho_0) g}{9\eta}. \quad (7.10)$$

Отже, швидкість сферичної частинки, яка вільно рухається під впливом сили тяжіння, прямо пропорційна квадрату її радіуса і обернено пропорційна в'язкості дисперсійного середовища.

У монодисперсній системі маса осаду m дисперсної фази, що осіла до певного часу, лінійно залежить від часу осадження τ :

$$m = \frac{Q}{H} v \tau,$$

де Q — загальна маса дисперсної фази; H — початкова висота стовпа суспензії.

Крива седиментації в цьому випадку являє собою пряму лінію, що виходить із початку координат, тангенс кута нахилу якої характеризує швидкість накопичення осаду:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{dm}{d\tau} = \frac{Qv}{H} = \operatorname{const}.$$

Оскільки лінійна швидкість осідання $v = \frac{H}{\tau}$, то з рівняння (7.10) випливає, що

$$r = \sqrt{kH/\tau},$$

де $k = 9\eta/2(\rho - \rho_0) \cdot g$ — стала, що залежить від властивостей частинок і дисперсійного середовища.

У полідисперсній системі частинки різних радіусів осідають одночасно, але з різними швидкостями, тому криву седиментації можна уявити як накладання безмежної кількості кривих седиментації монодисперсних систем.

Якщо Q_i — маса частинок у фракціях, які цілком випали (вийшли з усього стовпа суспензії H) до моменту часу τ_i , то загальна маса частинок, що осіли до цього моменту часу, буде виражена рівнянням:

$$m_i = Q_i + \left(\frac{dm}{d\tau} \right)_{\tau_i} \tau_i.$$

Величина Q визначається відрізком, що відтинається на осі ординат дотичною до седиментаційної кривої у точці τ_i (рис. 7.4), і характеризує масу частинок у фракції, які повністю випали в осад до моменту часу τ_i . Оскільки радіус частинок, що пройшли за час τ_i всю висоту суспензії $r_i = \sqrt{kH/\tau_i}$, то Q_i — це маса частинок системи з $r \geq r_i$. Член $(dm/d\tau)_{\tau_i}$ характеризує масу частинок із $r \leq r_i$, що осіли до моменту τ .

Як правило, визначають відносну масу порошку, який осів (у відсотках від загальної кількості дисперсної фази в системі). У цьому випадку $m_{\max} = 100\%$, а величина Q_i являє собою відсотковий склад фракцій із радіусами $r \geq r_i$. На підставі сказаного можна графічно побудувати інтегральну криву розподілу частинок за розмірами — залежність величини Q_i (%) від r_i (рис. 7.5). За допомогою інтегральної кривої можна визначити відсотковий вміст будь-якої фракції. Наприклад, для фракції, що містить частинки розмірами від r_1 до r_2 , він дорівнює $\Delta Q_i = Q_2 - Q_1$.

Більш наочне уявлення про розподіл частинок за розмірами дає диференціальна крива розподілу, яка є залежністю $\Delta Q_i/\Delta r_i$ (гранично — dQ/dr) від радіуса частинок r (рис. 7.6). Для її побудови можна використати інтегральну криву, визначаючи збільшення ΔQ для серії фракцій Δr . При цьому отримані величини $\Delta Q/\Delta r$ відносять до середнього для даної фракції радіуса (рис. 7.6). Диференціальну криву можна побудувати й безпосередньо з кривої седиментації, визначаючи ΔQ як відрізки, що відтинаються сусідніми дотичними на осі ординат, наприклад, $\Delta Q_i = Q_2 - Q_1$. Для знаходження $\Delta r = r_2 - r_1$ необхідно визначити радіус частинок, які осіли до моменту часу τ_1 і τ_2 .

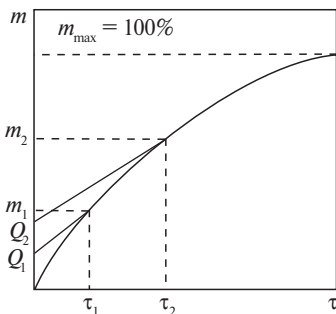


Рис. 7.4. Крива седиментації полідисперсної системи

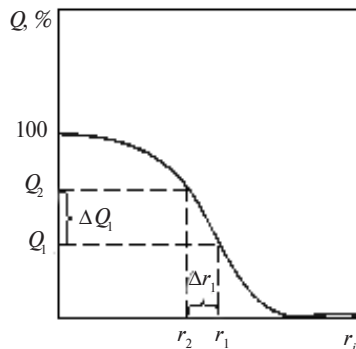


Рис. 7.5. Інтегральна крива розподілу частинок за радіусами

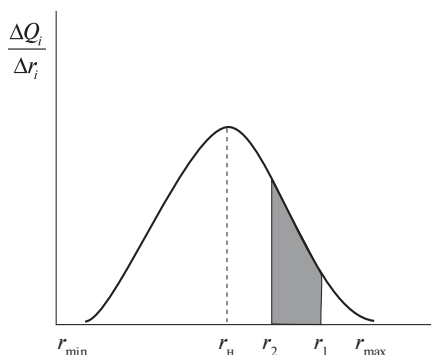


Рис. 7.6. Диференціальна крива розподілу частинок за радіусами

Криву седиментації полідисперсної системи користувачі сучасних комп'ютерів можуть побудувати за програмою «Math Cad» за отриманими експериментальними даними накопичення осаду, а також знайти необхідні значення величин ΔQ_i , $\Delta Q_i / \Delta r_i$ для подальшої побудови інтегральної та диференціальної кривої розподілу частинок за радіусами.

Очевидно, що на рис. 7.6 відсотковий вміст фракції частинок з розмірами від r_1 до r_2 характеризується площею ділянки під кривою, а площа під всією кривою рівна масі усіх частинок системи (100 %). На кривій можна виділити три найбільш характерних для даної системи розміри частинок: мінімальний r_{\min} , найімовірніший r_n і максимальний r_{\max} . Причому відношення максимального радіуса до мінімального характеризує полідисперсність системи (Π):

$$\Pi = r_{\max} / r_{\min} . \quad (7.11)$$

Наведений спосіб побудови кривих розподілу за розмірами частинок називають «методом дотичних». Більш точні результати можна отримати аналітичними методами.

Хід роботи

Для отримання кривої седиментації визначають за допомогою торзійних ваг (рис. 7.7) зміну маси частинок, що осідають на шальці (8), вміщеній у скляний циліндр (7) із суспензією досліджуваного порошка.

Діаметр циліндра треба підібрати так, щоб відстань між його стінками і шалькою складала не менше 3 мм. При менших зазорах на осіданні частинок даватимуться ознаки пристінкові ефекти. Відстань від шальки до дна циліндра повинна бути $\sim 2-3$ см (при більших відстанях можуть бути не враховані найбільші частинки). Висота H від дна чашки до поверхні суспензії приблизно 15–20 см.

Шалька підвішується на гачечок (6), яким закінчується коромисло вагів. При цьому необхідно простежити, щоб циліндр був установлений співвісно з шалькою.

Для проведення вимірювань аретир вагів (1) переміщують у крайнє праве положення (при цьому стрілка циферблата (5) повинна знаходитися напроти нуля шкали). Стрілка вагів (2) відхиляється вліво від риски (3). Поворотом важеля (4) проти годинникової стрілки суміщають стрілку (2) із рисою (3). Відраховують показання (мг) за положенням стрілки (5).

Торзійні ваги, як правило, призначені для вимірювання наважок у межах 0–500 мг. Ураховуючи, що маса шальки в дисперсійному середовищі може бути більшою за верхню межу шкали, торзійні ваги тарують за допомогою важка, встановленого на важелі противаги всередині вагів. Масу важка підбирають такою, щоб показання вагів, які відповідають масі порожньої шальки в дисперсійному середовищі, знаходились в межах 0–100 мг. Решта частини шкали до 500 мг визначає максимальну масу порошка, що може бути виміряна при його осіданні на чашечці.

Визначають показання торзійних вагів m_0 , яке відповідає масі порожньої шальки в чистому дисперсійному середовищі (дистильованій воді). Воду наливають в циліндр до мітки (що відповідає рівню досліджуваної суспензії). Шальку опускають в циліндр, декілька разів різко повертають навколо осі, щоб позбутися бульбашок повітря, що знаходяться на ній, потім проводять зважування.

Готують суспензію сульфату барія (або іншої речовини), для чого наважку 1,0–1,5 г досліджуваного порошка (з розрахунку одержання ~0,5% суспензії) вносять в циліндр з дистильованою водою, занурюють у рідину мішалку і плавними рухами вгору та вниз перемішують суспензію, доки весь порошок не розподілиться рівномірно по всьому об'єму води. Потім у суспензію швидко вносять вимірювальну шальку і підвішують її до коромисла вагів, одночасно вмикають секундомір. При цьому, як і під час зважування в чистому дисперсійно-

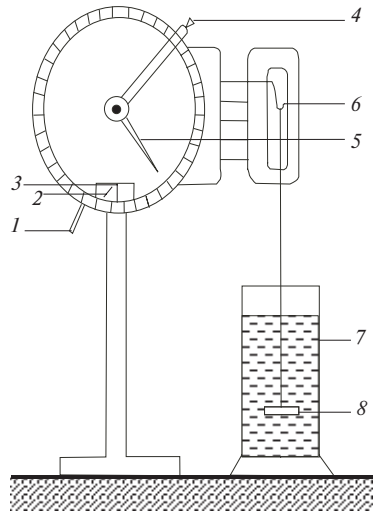


Рис. 7.7. Схема торзійних вагів:
1 — аретир; 2 — стрілка вагів;
3 — риска; 4 — важіль урівноваження;
5 — стрілка циферблата; 6 — гачок для шальки;
7 — скляний циліндр;
8 — шалька

му середовищі, потрібно прослідкувати, щоб на шальці не було бульбашок повітря і щоб вона не торкалась стінок циліндра, розміщуючись співвісно з ним.

Відмічають покази вагів m_{3M} з проміжками часу в 30 с, потім інтервал збільшують до 1, 3, 5 хв в міру того, як за попередній проміжок часу зміна маси стає незначною. Вимірювання закінчують, коли за ~ 10 хв зміна маси складає не більше 2–3 мг.

Для кожного вимірювання визначають масу осаду $m = m_{3M} - m_0$ і відсотковий вміст частинок в осаді $m(\%) = m/m_{\max} \cdot 100(\%)$, де m_{\max} — максимальне значення m . Результати заносять у таблицю:

Час τ , с	Покази вагів m_{3M} , мг	$m = m_{3M} - m_0$, мг	$m, (\%)$

Обробка експериментальних даних

1. Будують криву седиментації $m(\%) = f(\tau)$ (рис. 7.4) і проводять її обробку.

2. Результати обробки кривої седиментації за методом дотичних заносять у таблицю:

Час τ , с	Радіус частинок r , мкм	$Q, \%$	$\Delta r_i = r_i - r_{i+1}$	$\Delta Q, \%$	$\frac{\Delta Q_i}{\Delta r_i}$	$r_{cp_i} = \frac{r_i + r_{i+1}}{2}$

3. Будують інтегральну та диференціальну криві розподілу частинок за радіусами, використовуючи дані заповненої таблиці.

4. За диференціальною кривою знаходять мінімальний, максимальний і найімовірніший радіуси, а за рівнянням (7.11) — розраховують ступінь полідисперсності досліджуваної суспензії $BaSO_4$ (або іншої).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7.7

Дослідження міцелоутворення в розчинах колоїдних ПАР

Мета роботи: Освоїти фізико-хімічні методи дослідження розчинів колоїдних поверхнево-активних речовин (КПАР).
Визначити критичну концентрацію міцелоутворення.

Інформаційна частина

Поверхнево-активні речовини (ПАР), за П.О. Ребіндером, поділяють на дві групи: дійсно розчинні у воді та колоїдні. До першої групи належать речовини з коротким вуглеводневим ланцюгом (нижчі спирти, кислоти, їх солі та ін.). Вони добре розчинні у воді і в розчинах знаходяться в молекулярно-іонному стані при різноманітних концентраціях.

До другої групи належать речовини з довгим вуглеводневим ($n_c > 10$) ланцюгом (вищі спирти, жирні кислоти і їх солі та ін.). Їх молекули дифільні, а гідрофільні групи мають високу полярність. При великих розведеннях вони знаходяться у розчинах у вигляді окремих молекул або іонів, а їх розчини є істинними. Із збільшенням концентрації ПАР, їх дифільні молекули або іони асоціюють один з одним і утворюють агрегати, які називаються міцелами. Процес міцелоутворення протікає довільно і зворотно: змінюючи концентрацію або температуру можна зміщувати рівновагу в сторону агрегації або дезагрегації, тобто викликати рівноважні переходи:

Молекулярний розчин \rightleftharpoons Міцелярна система (золь) \rightleftharpoons Структурована міцелярна система (гель)

Міцелярні розчини КПАР — це системи термодинамічно стійкі, рівноважні та зворотні. Оскільки міцели за своїми розмірами відповідають колоїдному ступеню дисперсності (10^{-9} – 10^{-7} м), ці розчини називають ліофільними дисперсними системами, або асоціативними колоїдами.

У водних розчинах КПАР рушійною силою міцелоутворення є гідрофобна взаємодія вуглеводневих радикалів КПАР за рахунок їх взаємної спорідненості. Неполарні радикали об'єднуються один з одним і досягають мінімального контакту з водним середовищем. При

певній концентрації виникають міцели-агрегати з довголанцюгових дифільних молекул або іонів. Міцели характеризуються числом агрегації (число молекул у міцелі) і міцелярною масою, яка дорівнює сумі молекулярних мас молекул, що входять у міцелу. З підвищенням концентрації КПАР форма міцел змінюється від сферичної до пластинчастої, доки весь об'єм розчину займають міцелярні структури і він перетворюється на гель. Причому гідрофобні вуглеводневі радикали утворюють внутрішню частину міцели — її ядро, а полярні групи — оболонку.

Процес утворення міцел стає помітним вище певної концентрації. Концентрація КПАР, за якої у його розчині виникає велике число міцел, що перебувають у термодинамічній рівновазі з молекулами (іонами), і різко змінюється ряд властивостей розчинів, називається *критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ)*.

При міцелоутворенні різко змінюються об'ємні властивості розчинів КПАР: густина, електропровідність, коефіцієнт заломлення, мутність, поверхневий натяг та ін. (рис. 7.8). На ізотермах *властивості — концентрація КПАР* в інтервалі концентрації $10^{-5} \div 10^{-3}$ моль/л спостерігається зміна нахилу кривих у точці, яка відповідає міцелоутворенню. Вимірювання зазначених властивостей КПАР лежить в основі різноманітних методів визначення ККМ.

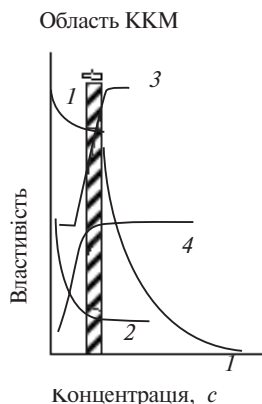


Рис. 7.8. Залежність властивостей КПАР від концентрації:

- 1 — молярна електрична провідність;
- 2 — поверхневий натяг;
- 3 — миюча здатність;
- 4 — осмотичний тиск

Здатність до міцелоутворення в поєднанні з високою поверхневою активністю зумовлює цілий комплекс типових властивостей КПАР: солюбілізуючу, емульгуючу, змочувальну, миючу дії. У зв'язку з цим КПАР широко застосовуються в найрізноманітніших галузях промисловості як миючі, очищувальні засоби, емульгатори, стабілізатори дисперсних систем та ін. У фармацевтичній практиці КПАР застосовують як піноутворювачі та емульгатори при виготовленні пінних аерозольних систем (нітазол, цимезоль та інші) та емульсій різноманітних олій, стабілізаторів мазей та кремів. Їх застосовують також як бактеріцидні, фунгіцидні та дезінфікуючі засоби.

Дослід 1. Рефрактометричне визначення ККМ колоїдної ПАР.

В основі методу лежить вимірювання показника заломлення (n) досліджуваних розчинів КПАР.

Показник заломлення у розчинах, що містять міцели КПАР, відрізняється від показника заломлення розчину, в якому вони виникають. Оскільки розміри міцел менше довжини хвилі світла, то при проходженні променя через розчин показник заломлення усереднюється. Тому рефракція розчину КПАР, в якому є міцели, відрізняється від рефракції гіпотетичного розчину КПАР, який за такої ж концентрації містить лише неагреговані молекули. Це дозволяє визначати ККМ за кривою концентраційної залежності показника заломлення. Зміни показника заломлення при міцелутворенні незначні, тому вимірювати його необхідно досить точно. На практиці зручно використовувати не абсолютне значення n , а $\Delta n = n - n_0$ — різницю між величинами показників заломлення розчину КПАР і чистої води (n_0) (рис. 7.9).

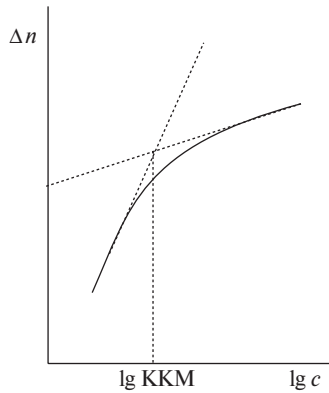


Рис. 7.9. Залежність різниці показників заломлення розчину КПАР і води від логарифму концентрації розчинів КПАР

Виконання досліду

Готують 8–10 розчинів КПАР різної концентрації з таким розрахунком, щоб бажана ККМ припадала приблизно на середину вибраного інтервалу концентрацій. З початкового 0,1 М розчину КПАР послідовним розведенням у 10 разів готують по 50–100 мл 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} М розчинів, а далі з них готують розчини будь-якої проміжної концентрації. За допомогою рефрактометра вимірюють показники заломлення розчинника (води) і приготовлених розчинів у порядку зростання їх концентрації. Дані експерименту та розрахунків заносять у таблицю:

Температура догляду, ° С...

КПАР..

c, моль/л або (%)	n_D				Δn	lg c
	1	2	3	n_{cp}		
0 (вода)	1,3330	1,3330	1,3330	1,3330		

Обробка експериментальних даних

1. Будують графік залежності $\Delta n = f(\lg c)$ (рис. 7.9).
2. Продовжують лінійні ділянки кривої до їх перетину, із точки перетину опускають перпендикуляр на вісь абсцис і знаходять $\lg \text{ККМ}$, а потім ККМ.

Дослід 2. Визначення ККМ за зміною поверхневого натягу розчинів колоїдної ПАР.

Метод поверхневого натягу має перевагу над іншими в тому, що точність визначення ККМ не залежить від величини ККМ, тобто вона майже однакова як для речовин з довгим так і з коротким ланцюгом, оскільки поверхневий натяг у всіх випадках змінюється практично на одну й ту ж величину. Крім того, за даними вимірювання поверхневого натягу розчинів КПАР можна визначити поверхневу активність (g) даної сполуки як відношення найбільшого зниження поверхневого натягу до тієї найменшої концентрації, при якій досягається це зниження:

$$g = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{c_{\text{ККМ}}},$$

де σ_0 — поверхневий натяг розчинника (води); $\sigma_{\text{ККМ}}$ — поверхневий натяг розчину КПАР при $c_{\text{КПАР}} = \text{ККМ}$. ККМ знаходять із графіка залежності $\sigma = f(\lg c_{\text{КПАР}})$ за різким зломом кривої (рис. 7.10).

Виконання досліді

Готують 8–10 розчинів КПАР різної концентрації з таким розрахунком, щоб бажана ККМ припадала приблизно на середину обраного інтервалу концентрацій. З початкового 0,1 М розчину КПАР послідовним розведенням у 10 разів готують по 50–100 мл 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} М розчинів, а далі із них готують розчини будь-якої проміжної концентрації.

Розчини КПАР, які гідролізуються (мила жирних кислот, олеати, каніфолієві мила, нафтенати та ін.), готують розведенням 0,001 М розчином лугу (для зменшення гідролізу). Розчини КПАР, які не гідролізуються, розводять дистильованою во-

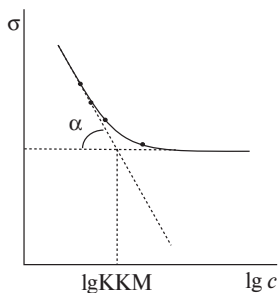


Рис. 7.10. Залежність поверхневого натягу від логарифму концентрації розчинів КПАР

дою. Потім, за методикою, описаною в роботі 6.1, вимірюють при кімнатній температурі поверхневий натяг розчинів на приладі Ребіндера, починаючи з найбільш розведеного розчину. Через повільне встановлення рівноваги в поверхневому шарі швидкість утворення бульбашки повітря повинна становити 1–1,5 хв. Після закінчення вимірювання прилад ретельно промивають і заповнюють дистильованою водою. Дані експерименту і розрахунків заносять у таблицю:

Температура досліду, °С ...

КПАР ...

с, моль/л	h				σ, Дж/м²	lg c
	1	2	3	h_{cp}		

Обробка експериментальних даних

1. Будують графік залежності $\sigma = f(\lg c)$ (рис. 7.10). Продовжують лінійні відрізки кривої до їх перетинання. Із точки перетину опускають перпендикуляр на вісь абсцис і визначають lg ККМ, а потім ККМ.

2. Розраховують поверхневу активність (g).

3. Для неіоногенних КПАР граничну адсорбцію визначають за рівнянням Гіббса, розраховавши поверхневу активність (g) як тангенс кута нахилу лінійної ділянки кривої, яка є перед точкою перетину (рис. 7.10).

4. Площу S_0 , яка припадає на одну молекулу КПАР у насиченому адсорбційному шарі, розраховують за рівнянням (6.4) (роб. 6.1).

Дослід 3. Визначення ККМ іоногенної колоїдної ПАР кондуктометричним методом.

Метод оснований на вимірюванні електричної провідності водних розчинів КПАР різних концентрацій. При концентрації, яка відповідає ККМ, спостерігається злом на кривій $\lambda = f(\sqrt{c})$, після якого із збільшенням концентрації λ різко падає (рис. 7.11).

Такий характер залежності $\lambda = f(\sqrt{c})$ пояснюється тим, що утворені іонні міцели, хоча і переносять струм, але завдяки великому розміру менш рухливі в електричному полі, ніж неагреговані іони.

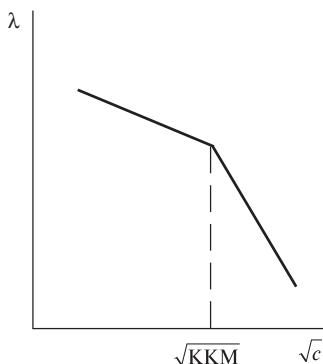


Рис. 7.11. Залежність молярної електричної провідності від концентрації водних розчинів КПАР

Виконання досліду

Вимірювання електричної провідності розчинів КПАР проводять за допомогою кондуктометра. Спочатку, з метою визначення сталої комірки K_k , визначають опір R_0 стандартного розчину (0,02 М КСІ). Для цього комірку з розчином (20,00 мл) термостатують (електроди повинні бути повністю занурені в розчин). Закінчивши вимірювання, виливають вміст комірки і промивають її водою.

Визначають опір R початкового розчину ($V = 20,00$ мл) іоногенної КПАР ($c = 0,06 - 0,08$ М). Далі вихідний розчин розводять у два рази безпосередньо в комірці. Для цього з комірки піпеткою відбирають 10,00 мл розчину і вносять 10,00 мл дистильованої води. Отриманий розчин термостатують 3–5 хв і вимірюють його опір. Аналогічно визначають опір 10 інших розчинів (концентрація кожного наступного розчину вдвічі менше концентрації попереднього). Дані експерименту і розрахунків заносять у таблицю:

Температура, °С ...

КПАР ...

№ пор.	Концентрація c , моль/л		Опір R , Ом	Питома електрична провідність λ , Ом ⁻¹ · м ⁻¹	Молярна електропровідність λ , Ом ⁻¹ · м ² · моль ⁻¹

Обробка експериментальних даних

1. Використовуючи 0,02 М розчин КСІ, розраховують сталу кондуктометричної комірки K_k за рівнянням (4.63).

2. Розраховують питому електричну провідність кожного розчину КПАР за рівнянням (4.61).

3. Розраховують молярну електричну провідність розчинів КПАР за рівнянням (4.57).

4. Будують графіки залежності $\kappa = f(\sqrt{c})$ або $\lambda = f(\sqrt{c})$ і за зломом кривої визначають ККМ досліджуваної КПАР (рис. 7.11).

Дослід 4. Визначення солюбілізуючої здатності КПАР турбідиметричним методом.

Солюбілізація — це процес розчинення нерозчинних або малорозчинних у воді речовин, наприклад, вуглеводів, спиртів, фенолів, барвників у вуглеводневій частині міцел КПАР. При цьому утворюються прозорі, стійкі розчини, які з часом не розділяються на шари. Це явище широко використовується у

фармації при виготовленні лікарських засобів. Процес солюбілізації в розчинах КПАР включає стадії дифузії молекул солюбілізату до поверхні міцел і проникнення всередину міцел. При достатній кількості взятого солюбілізату солюбілізація завершується утворенням насичених (при даній концентрації КПАР і постійній температурі) розчинів. Солюбілізація протікає повільно, рівновага може встановлюватися протягом декількох діб. Цей процес можна прискорити перемішуванням і підвищенням температури. Кількісно солюбілізація характеризується солюбілізуючою здатністю, яка визначається кількістю солюбілізату рівноважно солюбілізованого розчином КПАР до насиченого стану.

Визначення солюбілізуючої здатності розчинів, колоїдних ПАР можна здійснювати різними методами.

Турбідиметричний метод оснований на тому, що при утворенні насиченого розчину вуглеводню у водному розчині КПАР надлишкова кількість добавки емульгується, у зв'язку з чим різко зростає мутність системи (роб. 7.2, дослід 2). Кількість вуглеводню, максимально солюбілізованого розчином КПАР, знаходять із графіка залежності оптичної густини розчину КПАР від кількості доданого вуглеводню (рис. 7.12).

Мольну солюбілізуючу здатність даного розчину КПАР розраховують за формулою:

$$S_M = \frac{V_y \cdot 1000}{c \cdot V}, \quad [S_M] = \text{мл/моль}, \quad (7.12)$$

або

$$S_M = \frac{V_y \cdot \rho \cdot 1000}{V \cdot c}, \quad [S_M] = \text{г/моль}, \quad (7.13)$$

де c — концентрація КПАР, моль/л; V — об'єм розчину КПАР, мл; V_y — об'єм вуглеводню, мл; ρ — густина вуглеводню при температурі досліді.

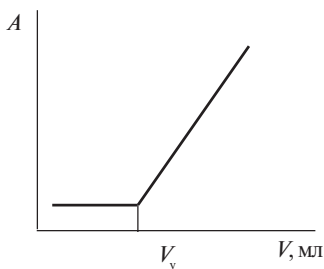


Рис. 7.12. Залежність оптичної густини розчину ПАР від кількості доданого вуглеводню

Виконання дослідіу

У конічні колби на 150 мл наливають наступну кількість вуглеводню від 0 до 2 мл: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0. Потім додають по 50 мл 0,2 М розчину олеату калію (або іншого розчину КПАР). Вміст колби ретельно перемішують, струшуючи, і залишають не менше ніж на добу.

Перед вимірюванням оптичної густини вміст колб струшують 15–20 хв. для кращого емульгування вуглеводню, який не розчинився. Вимірюють оптичну густину поглинання (A) отриманих розчинів за допомогою фотоелектроколориметра при зеленому світлофільтрі. Експериментальні дані заносять у таблицю:

Номер колби	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Кількість вуглеводню, мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
Оптична густина A											

Обробка експериментальних даних

1. Будують графік залежності $A = f(V)$ (рис. 7.12).
2. Визначають V_y і за рівняннями (7.12, 7.13) розраховують S_M

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7.8

Вивчення агрегації тромбоцитів людини турбідиметричним методом

Мета роботи: Дослідити агрегацію тромбоцитів людини, що індукується аденозиндифосфатом (АДФ), навчитися розраховувати основні показники агрегації.

Інформаційна частина

Однією з найважливіших функцій тромбоцитів людини є агрегація, що грає першорядну роль у початкових пускових механізмах згортання крові. Агрегаційна здатність тромбоцитів залежить як від функціональних властивостей самих клітин, так і від ряду чинників, що

містяться в крові. Показано, що при різних захворюваннях динамічні властивості тромбоцитів змінюються, тому дослідження агрегації тромбоцитів варто розглядати як важливий діагностичний тест. Цей метод дозволяє проводити діагностику захворювань людини, зв'язаних як із тромбоутворенням, так із кровоточивістю. Дослідження агрегації тромбоцитів використовується також для контролю тромбоцитарної ланки гемостазу в динаміці лікування антитромботичними препаратами, які впливають на зсідаючу систему крові.

Основним методом дослідження агрегації тромбоцитів є метод світлорозсіювання, запропонований О. Борном у 1962 р. Принцип методу полягає в реєстрації оптичної густини (або світлопропускання) збагаченої тромбоцитами плазми або суспензії відмитих тромбоцитів. Виміри проводяться в умовах перемішування клітин до і після додавання речовин — індукторів агрегації. Як індуктори агрегації застосовують аденозиндифосфат (АДФ), тромбін, колаген, серотонін, адреналін, арахідонову кислоту та ін. Такі речовини виборково зв'язуються з рецепторами плазматичної мембрани тромбоцитів і викликають активацію кліток. У присутності індукторів агрегації відбувається зміна форми тромбоцитів від дископодібної до сферичної з утворенням псевдоподій, що призводить до агрегації тромбоцитів. При цьому можна спостерігати зміну оптичних властивостей системи за рахунок зменшення загальної розсіючої поверхні клітин як наслідку їх склеювання.

Кінетика зміни оптичних властивостей (оптичної густини або світлопропускання) збагаченої тромбоцитами плазми при дії індуктора агрегації подана на рис. 7.13.

Характер кінетичної агрегаційної кривої залежить від температури і рН досліджуваного зразка, концентрації тромбоцитів, швидкості перемішування, а також природи і концентрації індуктора агрегації. По мірі утворення агрегатів інтенсивність світла, яке пройшло через суспензію кліток, збільшується.

Показниками, що характеризують агрегацію тромбоцитів, є:

— *сумарний індекс агрегації тромбоцитів (СІАТ)* — це максимальне зниження оптичної густини збагаченої тромбоцитами плазми відносно її вихідного рівня:

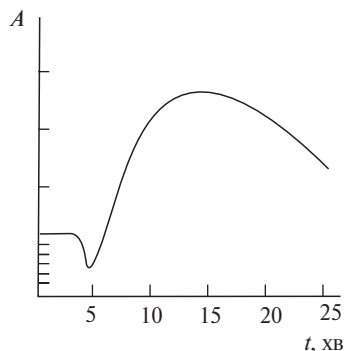


Рис. 7.13. Кінетична крива агрегації тромбоцитів

$$CIAT = \frac{A_1 - A_2}{A_1 - A} \cdot 100\%, \quad (7.14)$$

де A — оптична густина збідненої тромбоцитами плазми; A_1 — оптична густина збагаченої тромбоцитами плазми; A_2 — оптичне поглинання при максимальній агрегації. Розмірність: $[A] = \text{опт. од.}$;

— *індекс агрегації тромбоцитів (IAT)* — це максимальне зниження оптичної густини збагаченої тромбоцитами плазми стосовно води:

$$IAT = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \cdot 100\%; \quad (7.15)$$

— *швидкість агрегації (v)* — це зниження оптичної густини плазми в одиницю часу. Розмірність: $[v] = \text{опт. од. /хв}$:

$$v = \frac{A_1 - A_2}{t}; \quad (7.16)$$

— *індекс дезагрегації тромбоцитів (IDT)* — це підвищення оптичної густини плазми в порівнянні з величиною попереднього зниження:

$$IDT = \frac{A_3 - A_2}{A_3} \cdot 100\%, \quad (7.17)$$

де A_3 — оптична густина при максимальній дезагрегації.

Швидкість та індекс агрегації підвищується зі збільшенням концентрації клітин, концентрації індуктора, а також швидкості перемішування досліджуваної системи. При використанні клітин із концентрацією $(200-300) \cdot 10^9$ клітин/л та індуктора агрегації АДФ із кінцевою концентрацією $5 \cdot 10^{-6}$ М максимальний ступінь агрегації спостерігається через 8–15 хв після додавання індуктора при 22 °С. При додаванні великих концентрацій АДФ (10^{-4} М) кінетична крива агрегації тромбоцитів виходить на плато і дезагрегація не спостерігається. У цьому випадку індекс агрегації пропорційний кількості тромбоцитів у досліджуваному зразку.

Хід роботи

Використовується 10–20 мл венозної крові людини, стабілізованої розчином цитрату натрію з масовою часткою 3,8 % у співвідношенні 1 : 9. Для отримання збагаченої тромбоцитами плазми кров центрифугують протягом 5 хв при 1500 об./хв (центрифуга ОПН-8, ротор

РУ180). Плазму з тромбоцитами збирають піпеткою в силіконовану пробірку. Кількість тромбоцитів визначають методом оптичної мікроскопії при збільшенні $\times 400$ у камері Горяєва або визначають за калібрувальною кривою, що побудована в координатах $A = f$ (концентрації клітин). Концентрація клітин у досліджуваному зразку повинна скласти $(200\text{--}300) \cdot 10^9$ клітин/л плазми.

Кров, що залишилася після відбору збагаченої тромбоцитами плазми, центрифугують при 4000 об./хв протягом 20 хв. Клітини крові осаджуються, а плазму, збіднену тромбоцитами, яка знаходиться зверху, відбирають піпеткою у скляну пробірку і використовують у ході дослідження.

Для оцінки агрегації тромбоцитів 1,5 мл збагаченої тромбоцитами плазми вносять у кювету з товщиною шару 1 см і за допомогою фотоелектроколориметра вимірюють оптичну густину (A_1) при $\lambda = 500\text{--}560$ нм проти води або збідненої тромбоцитами плазми (A). Потім у кювету добавляють 10 мкл АДФ із кінцевою концентрацією в середовищі виміру $5 \cdot 10^{-6}$ М, ретельно перемішують силіконованою паличкою і через кожні 2–3 хв визначають оптичну густину, доки настає максимальна агрегація (A_2).

Після введення агреганта (АДФ) і досягнення максимальної агрегації агрегати починають розпадатися, а оптична густина (A_3) зростає в зв'язку з дезагрегацією тромбоцитів. Повторні виміри (A_3) здійснюють протягом 30 хв після введення агреганта. Отримані результати заносять у таблицю:

Температура дослідю, °С ...

Кінцева концентрація індуктора агрегації (АДФ), моль/л ...

Час t , хв	Оптична густина A

Обробка експериментальних даних

1. За експериментальними даними будують кінетичну криву агрегації тромбоцитів у координатах $A = f(t)$.

2. Значення індексів агрегації та дезагрегації, а також швидкості агрегації тромбоцитів (СІАТ, ІАТ, ІДТ, ν) розраховують за формулами (7.14–7.17).

Контрольні питання і задачі

1. У чому полягає відмінність дисперсних систем від істинних розчинів?
2. Охарактеризуйте методи отримання дисперсних систем.
3. Охарактеризуйте методи очищення дисперсних систем.
4. У чому полягає відмінність молекулярно-кінетичних властивостей дисперсних систем від істинних розчинів?
5. У чому полягає відмінність оптичних властивостей дисперсних систем від істинних розчинів?
6. Дайте загальну характеристику електрокінетичних явищ.
7. Наведіть будову міцели колоїдного розчину на конкретному прикладі.
8. Що таке коагуляція? Поріг коагуляції? Які причини можуть викликати коагуляцію золів? Які способи захисту золів лікарських речовин від коагуляції використовують у фармації?
9. Запропонуйте методи отримання колоїдного розчину срібла з металевого срібла, солі срібла. Охарактеризуйте властивості отриманого колоїдного розчину срібла. Запишіть будову міцели золю.
10. Є три колби з розчинами темно-червоного кольору. В одній із них знаходиться колоїдний розчин лікарської речовини. Які дослідження необхідно провести для виявлення розчину лікарської речовини?
11. Отриманий золь гідроксиду металу містить домішки введеного в надлишку електроліта-стабілізатора. Запропонуйте методи очистки золю. Що потрібно зробити для прискорення діалізу і економії розчинника?
12. Запропонуйте методи отримання прямої і зворотної емульсій олії у воді з використанням ПАР як емульгаторів. Охарактеризуйте механізм дії ПАР і область їх застосування при різних значеннях ГЛБ. Яка з отриманих емульсій може бути використана як лікарська форма для зовнішнього застосування, а яка — для внутрішнього?
13. Як класифікують колоїдні ПАР?
14. Зазначте схожість і різницю істинно-розчинних і колоїдних ПАР.
15. Що таке міцела колоїдної ПАР? Яка її будова?
16. Що таке критична концентрація міцелоутворення? Від чого вона залежить?
17. Що таке солюбілізація, як її визначити і як її застосовують у практиці?
18. Що таке солюбілізаційна здатність КПАР, від чого вона залежить?

19. Як зорієнтовані молекули КПАР у міцелах, що утворюються в полярних і неполярних середовищах? Від чого залежить форма міцел у розчинах колоїдних ПАР?

20. Нарисуйте схеми будови міцел олеату калію у воді та бензолі. Вкажіть умови їх утворення.

21. За зміною яких властивостей розчинів колоїдних ПАР можна судити про утворення міцел?

22. Визначте ККМ водного розчину додецилсульфату натрію за наведеними значеннями поверхневого натягу розчинів при різних концентраціях 293 К.

$c_{\text{ПАР}}$, моль/л	0	2,16	3,96	6,6	8,3	9,3	9,8	10,2	11,2
σ , мДж/м ²	72	62	54	47	43	42	41	41	41

Відповідь: 9,1 моль/л.

1. Визначте поверхневу активність лаурилсульфату на межі поділу його водного розчину з повітрям, якщо відомо, що при ККМ, рівній 0,015 моль/л, поверхневий натяг складає 30 мДж/м². Поверхневий натяг води дорівнює 71,96 мДж/м².

Відповідь: 2,8 Дж/м².

2. Знайдіть ККМ водного розчину стеарату калію за залежністю мутності розчинів від концентрації.

$\omega \cdot 102$, %	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
Мутність, см ⁻¹	0,029	0,03	0,035	0,08	0,5	0,85	1,25	1,5	1,6

Відповідь: 0,01 %.

Розділ 8

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ РЕЧОВИНИ

До високомолекулярних речовин (ВМР) належать сполуки з молекулярною масою від 5–10 тисяч до декількох мільйонів. ВМР діляться на природні (білки, полісахариди, натуральні каучуки та ін.) і синтетичні (синтетичні каучуки, полісилоксани, пластмаси та ін.). Вони відіграють велику роль у процесах життєдіяльності, а також знаходять широке застосування у різних галузях народного господарства, в медицині і фармації.

ВМР використовують для виготовлення виробів медичної техніки (інструментарій, предмети догляду за хворими), у відновлюючій хірургії для постійної і тимчасової заміни вражених або втрачених органів (протези кінцівок і кровоносних судин, стимулятори серця, замінники кісткових тканин та ін.). Деякі полімери використовуються як речовини спрямованої біологічної дії. Це — ліки (полівінілпіролідон, декстрин, желатин та інші плазмозамінники) і компоненти лікарських форм та композицій (поліакриламід — в очних плівках, полівініловий спирт — в очних краплях). Ці ВМР мають пролонгуючі властивості, тобто подовжують дію лікарських речовин в організмі.

ВМР використовують також для виготовлення оболонок капсул, як покриття та складові частини таблеток. Як допоміжні речовини при виготовленні безжирових основ паст, мазей та іншого знаходять застосування поліетиленоксид, похідні целюлози тощо. Целюлозу, модифіковану різними способами, застосовують для виготовлення бинтів, вати з кровоспинними властивостями.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8.1

Вивчення кінетики набухання ВМР

Мета роботи: Вивчити кінетику обмеженого набухання ВМР. Визначити кількісні характеристики процесу набухання ВМР (k і α_{\max}).

Інформаційна частина

Першою стадією розчинення ВМР, на відміну від розчинення низькомолекулярних речовин, є набухання. *Набухання* — це однобічний

процес проникнення молекул низькомолекулярної рідини в простір між ланками макромолекулярних ланцюгів ВМР. При цьому відбувається розсовування ланок і ланцюгів ВМР, що супроводжується збільшенням об'єму і маси зразка ВМР без розриву хімічних зв'язків. Причина набухання полягає в тому, що швидкість дифузії молекул низькомолекулярної рідини значно перевищує швидкість дифузії макромолекул.

У залежності від структури полімерного ланцюга, характеру взаємодії макромолекул між собою та молекулами розчинника, зовнішніх умов розрізняють два види набухання: обмежене (наприклад, набухання желатину в воді кімнатної температури) і необмежене. Необмежене набухання призводить до повного розчинення ВМР. У випадку обмеженого набухання процес взаємодії полімеру з низькомолекулярною рідиною обмежується тільки стадією поглинання її полімером, а наступна стадія розчинення не реалізується.

Процес набухання ВМР кількісно характеризується ступенем набухання і швидкістю набухання. *Ступінь набухання* ВМР чисельно дорівнює масі (г) рідини, яка поглинається 1 г ВМР, і розраховується за рівнянням

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{g}{m_0}, \quad (8.1)$$

де m — маса зразка ВМР, що набухає; m_0 — маса ВМР до набухання; g — маса поглиненої рідини.

Швидкість набухання ВМР визначається швидкістю дифузії розчинника, тому вона підпорядковується тим же закономірностям, що і хімічні реакції 1-го порядку, і описується рівнянням:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{\max} - \alpha_t), \quad (8.2)$$

де α_t — ступінь набухання до часу t ; α_{\max} — рівноважний, або максимальний, ступінь набухання; k — константа швидкості набухання ВМР.

Після інтегрування рівняння (8.2) отримаємо:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}. \quad (8.3)$$

Графік залежності $\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$ від t є прямою, тангенс кута нахилу якої до осі абсцис дорівнює k (рис. 8.2).

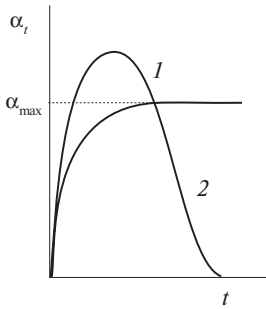


Рис. 8.1. Кінетичні криві набухання:
1 – обмежене набухання;
2 – необмежене набухання

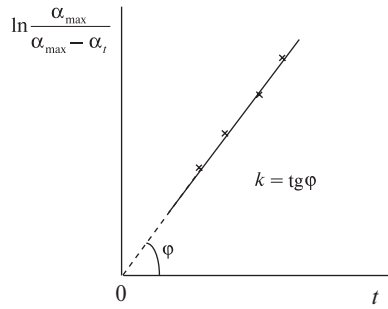


Рис. 8.2. Графічна залежність $\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$
від часу перебігу набухання

Хід роботи

Дослід 1. Об'ємний метод.

Роботу виконують на приладі ЛДУ (Ленінградський держуніверситет). Прилад (рис. 8.3) являє собою два кулясті резервуари, які з'єднані градуйованою трубкою. Один із резервуарів має досить широкий отвір для закріплення зразка на гачку пробки.

Зважають пластинку желатину (не менше 0,1 г) і закріплюють її на гачку пробки приладу. У кулю (1) наливають воду, потім переливають її в кулю (2) і відмічають рівень води в градуйованій трубці, прилад при цьому встановлюють вертикально. Вихідний рівень води повинен знаходитись трохи нижче верхньої поділки градуйованої трубки. Потім знову переливають воду в кулю (1) (горизонтальне положення приладу) і закривають її пробкою зі зразком, причому зразок повинен бути повністю зануреним у воду. Відмічають час початку набухання. Потім через певні проміжки часу (протягом першої години спостереження — через 10–15 хв, протягом другої і третьої годин — через 30 хв) відмічають рівень води в градуйованій трубці (вертикальне положення приладу).



Рис. 8.3. Прилад ЛДУ для дослідження кінетики набухання ВМР

Градування трубки приладу подано у мл. Вимірювання достатньо робити з точністю 1/2 ціни поділки. По

закінченні дослідіу пластинку желатину виймають з приладу та здають лаборанту разом із приладом.

Дані експерименту та розрахунків заносять у таблицю:

Температура дослідіу, °С ...

Маса зразка до набухання m_0 , г ...

Густина води ρ , г/мл ...

$\alpha_{\max} = \dots$

Проміжок часу від початку дослідіу t , хв	Рівень води у градуйованій трубці	Сумарна кількість поглиненої води		α_t	$\alpha_{\max} - \alpha_t$	$\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$	$\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$	$k, \chi \theta^{-1}$	$k_{\text{сеп}}, \chi \theta^{-1}$
		V , мл	g , г						

Обробка експериментальних даних

1. Обчислюють масу поглиненої води за кожний проміжок часу: $g = V \cdot \rho$.

2. Розраховують ступінь набухання α_t за рівнянням (8.1), будують графік залежності α_t від t і визначають α_{\max} (рис. 8.1).

3. За рівнянням (8.3) розраховують константу швидкості набухання (k) для кожного проміжку часу (t) і знаходять $k_{\text{сеп}}$.

4. Будують графік залежності $\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$ від t і визначають k (рис. 8.2).

Розрахунок k можна провести також із використанням методу найменших квадратів (додаток 2).

Дослід 2. Ваговий метод.

Зважену в бюксі пластинку желатину (0,2–0,4 г) переносять пінцетом у склянку, наповнену водою (50 мл). Фіксують час початку дослідіу. Далі, через певні проміжки часу (дослід 1), зважують пластинку, що набухає. Перед кожним зважуванням ретельно видаляють з її поверхні крапельки води фільтрувальним папером. Дані експерименту і розрахунків заносять у таблицю:

Температура досліду, °С ...
 Маса зразка до набухання m_0 , г ...
 Густина води ρ , г/мл ...
 $\alpha_{\max} = \dots$

Проміжок часу від початку досліду t , хв	Маса пластинки, що набухає m , г	Маса поглиненої води g , г	α_t	$\frac{\alpha_{\max} - \alpha_t}{\alpha_{\max}}$	$\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$	$\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$	k , хв^{-1}	$k_{\text{сеп}}$, хв^{-1}

Обробка експериментальних даних

1. Обчислюють масу поглиненої води за кожний проміжок часу.
2. Розраховують ступінь набухання α_t за рівнянням (8.1), будують графік залежності α_t від t і визначають α_{\max} (рис. 8.1).
3. За рівнянням (8.3) розраховують константу швидкості набухання (k) для кожного проміжку часу (t) і знаходять $k_{\text{сеп}}$.
4. Будують графік залежності $\ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t} = f(t)$ і визначають k (рис. 8.2).

Розрахунок k можна провести також із використанням методу найменших квадратів (додаток 2).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8.2

Властивості розведених розчинів ВМР. Визначення молекулярної маси ВМР віскозиметричним методом

Мета роботи: Вивчити залежність в'язкості від концентрації розчину ВМР. Визначити молекулярну масу ВМР.

Інформаційна частина

Молекулярна маса ВМР є однією з найважливіших характеристик полімеру, що визначає його хімічні, фізичні та технологічні властивості. Оскільки ВМР складається з макромолекул різної молекулярної маси (різного ступеня полімеризації), то говорять про середнє зна-

чення її молекулярної маси (\bar{M}). Значення \bar{M} складається з маси всіх молекул, яка усереднюється або за їх числом (*середньочисельна молекулярна маса \bar{M}_n*), або за масою окремих фракцій (*середньомасова молекулярна маса \bar{M}_w*). Величина цього середнього значення \bar{M} залежить від методу, що використовується для його визначення.

Для визначення \bar{M}_n використовують методи, основані на визначенні числа молекул у розведених розчинах полімерів: кріоскопію, ебуліоскопію, осмометрію, методи визначення кінцевих груп у макромолекулах.

Для визначення \bar{M}_w використовують методи, в основу яких покладено залежність властивостей розчинів від маси окремих макромолекул (дифузію, світлорозсіювання, седиментацію та ін.).

Серед різних методів визначення молекулярних мас полімерів широко використовується віскозиметричний метод, що є фармакопейним. Отримана за цим методом середньовіскозиметрична молекулярна маса наближається до середньомасової молекулярної маси полімеру. Для визначення молекулярної маси використовують емпіричну залежність між граничним значенням в'язкості розчинів ВМР (*характеристичною в'язкістю*) $[\eta]$ і його молекулярною масою (узгальнене рівняння Штаудінгера):

$$[\eta] = K M^\alpha, \quad (8.4)$$

де K — константа, що залежить від природи розчинника і полімеру; α — константа, яка характеризує форму макромолекули, вона може набирати значення від 0 (для глобул) до 2 (для абсолютно жорстких макромолекул).

Визначення в'язкості розчинів ВМР основано на вимірюванні часу витікання рідини з капіляра віскозиметра. Для ньютонівських рідин, якими є розведені розчини полімерів, при стаціонарній ламінарній течії для розрахунку в'язкості використовують рівняння Пуазейля:

$$V = \frac{\pi r^4 \Delta p \tau}{8 l \eta}, \quad (8.5)$$

де V — об'єм рідини, що витікає за час τ ; r — радіус капіляра; Δp — різниця тисків на кінцях капіляра; l — довжина капіляра; η — абсолютна в'язкість рідини.

Якщо рідина протікає через капіляр під дією власної ваги, то

$$\Delta p = \rho g h, \quad (8.6)$$

де ρ — густина рідини; g — прискорення сили тяжіння; h — висота стовпа рідини, що створює гідростатичний тиск.

Після підстановки значення Δp (8.6) у рівняння Пуазейля (8.5) і розв'язання його відносно η отримуємо:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \rho g h \tau}{8 l V},$$

або

$$\eta = c \rho \tau, \quad (8.7)$$

де $c = \frac{\pi r^4 g h}{8 l V}$ (стала віскозиметра).

Отже, знаючи сталу віскозиметра і визначивши час витікання рідини з капіляра, можна обчислити абсолютну в'язкість рідини. Однак звичайно при вимірюванні в'язкості розчинів достатньо визначити *відносну в'язкість* розчину $\eta_{\text{відн}}$ — відношення в'язкості розчину η до в'язкості розчинника η_0 :

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho \tau}{\rho_0 \tau_0}, \quad (8.8)$$

де ρ_0 — густина розчинника; τ_0 — час витікання розчинника.

Для розведених розчинів можна припустити, що густина розчину мало відрізняється від густини розчинника ($\rho \approx \rho_0$) і тоді рівняння (8.8) набуває вигляду:

$$\eta_{\text{відн}} = \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (8.9)$$

Знаючи відносну в'язкість, розраховують *питому в'язкість*:

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{відн}} - 1. \quad (8.10)$$

Потім визначають приведену в'язкість:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{c} \quad (8.11)$$

і будують графік залежності $\frac{\eta_{\text{пит}}}{c} = f(c)$ (рис. 8.4). Ця залежність лінійна:

$$\frac{\eta_{\text{пит}}}{c} = a + \nu c, \quad (8.12)$$

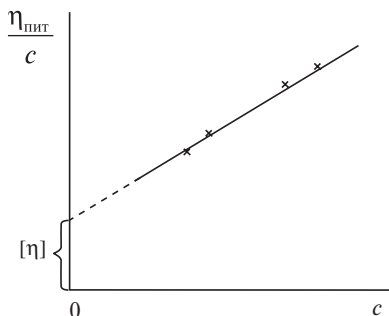


Рис. 8.4. Залежність від концентрації розчину ВМР

екстраполяція її на нульову концентрацію дає значення $a = [\eta]$.

Хід роботи

Роботу виконують на віскозиметрі Оствальда (рис. 8.5). Віскозиметр має сполучені скляні трубки (1) і (2). Трубка (1) має розширення (3), що переходить у капіляр (4). Досліджувана рідина під дією власної ваги протікає через трубку (1) і капіляр (4) у трубку (2). Вище і нижче розширення (3) на трубці (1) є мітки (5) і (6). Об'єм розширеної частини трубки дорівнює 3–4 мл. При витіканні розчину у віскозиметрі Оствальда відбувається поступове зменшення висоти стовпа рідини Δh , що приводить до утворення змінного гідростатичного тиску. Тому у віскозиметр Оствальда наливають однакові об'єми розчинів.

Вивчають залежність в'язкості водних розчинів ВМР від їх концентрації при кімнатній температурі (при інших температурах і для більш точних вимірювань використовують термостат).

У віскозиметр, встановлений вертикально, наливають такий об'єм води (надалі — такий же об'єм розчину), щоб повністю заповнити розширення (7) (до мітки). Далі засмоктують воду в розширення (3) вище верхньої мітки і визначають час витікання води від верхньої мітки до нижньої. Проводять не менше п'яти вимірювань, з яких розраховують середнє значення. Аналогічно визначають час витікання кожного розчину, починаючи із найбільш розведеного. Наприкінці роботи віскозиметр промивають водою (особливо ретельно — капіляр) і знову вимірюють час витікання води. Дані експерименту та розрахунків заносять у таблицю:

Температура досліді, °С ...

ВМР ...

Розчинник ...

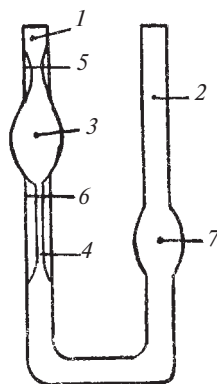


Рис. 8.5. Капілярний віскозиметр Оствальда:
1, 2 — скляні трубки;
3, 7 — розширення;
4 — капіляр; 5, 6 — мітки

Концентрація с, %	Час витікання τ , с						$\eta_{\text{відн}}$	$\eta_{\text{пит}}$	$\eta_{\text{пр}}$	[η]
	1	2	3	4	5	середній				

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують $\eta_{\text{внд}}$, $\eta_{\text{птг}}$, $\eta_{\text{пр}}$ за рівнянням (8.9) — (8.11) для кожного розчину.

2. Будують графік залежності $\frac{\eta_{\text{птг}}}{c} = f(c)$ і визначають характеристичну в'язкість $[\eta]$ (рис. 8.4).

3. Розраховують молекулярну масу ВМР за рівнянням (8.4). Коефіцієнти K і α зазначені в додатку 13.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8.3

Властивості розведених розчинів ВМР. Визначення віскозиметричної константи Хаггінса

Мета роботи: Дослідження концентраційної залежності в'язкості розчинів ВМР. Розрахунок константи Хаггінса.

Інформаційна частина

В'язкість розчинів ВМР звичайно вище в'язкості розчинів низькомолекулярних речовин тих же концентрацій. Навіть дуже розведені розчини мають аномально високу в'язкість. Відхилення в'язкості розчинів ВМР від законів, яким підпорядковуються розчини низькомолекулярних речовин, можна пояснити, аналізуючи гідродинамічні властивості розчинів, тобто властивості, зв'язані з їх рухом у розчині.

У розведених розчинах макромолекули набувають різної форми в залежності від гнучкості ланцюгів полімеру, його молекулярної маси та природи розчинника. Так, для одного й того ж полімеру, розчиненого в різних розчинниках, буде змінюватися гідродинамічний опір молекул потоку рідини, а отже, і характеристична в'язкість. Хаггінс, досліджуючи ряд розчинів полімерів, установив, що нахили прямих $\frac{\eta_{\text{птг}}}{c} = f(c)$ (рис. 8.4) пропорційні квадрату характеристичної в'язкості. Тоді рівняння (8.12) можна написати у такому вигляді:

$$\frac{\eta_{\text{птг}}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c, \quad (8.13)$$

де K' — константа для даної системи ВМР — розчинник.

Стала K' характеризує інтенсивність взаємодії молекул полімеру й розчинника і називається віскозиметричною константою Хаггінса. Чим більше компоненти розчину відрізняються за природою, тим вища величина K' .

Хід роботи

Із вихідного 0,1 М розчину ВМР (табл. 8.4) послідовним розведенням у 10 разів готують порції по 50–100 мл 10^{-2} ; 10^{-3} ; 10^{-4} ; 10^{-5} М розчинів, а потім із них готують розчини будь-якої проміжної концентрації. Далі за допомогою віскозиметра Оствальда вимірюють час витікання розчинника (води) і приготовлених розчинів у порядку зростання їх концентрації (роб. 8.2). Дані експерименту і розрахунку заносять у таблицю (див. лабораторну роботу 8.2).

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують $\eta_{\text{відн}}$, $\eta_{\text{шт}}$, $\eta_{\text{пр}}$ за рівняннями (8.9) — (8.11).
2. Будують графік залежності $\frac{\eta_{\text{шт}}}{c} = f(c)$, визначають $[\eta]$, $K'[\eta]^2$ і розраховують константу Хагінса у рівнянні (8.13).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8.4

Визначення ізоелектричної точки білка

Мета роботи: Визначити ізоелектричну точку желатину турбідиметричним і віскозиметричним методами.

Інформаційна частина

Білки — це високомолекулярні речовини, що належать до поліамфолітів (поліелектроліти, які містять одночасно кислотні ($-\text{COOH}$) і основні ($-\text{NH}_3^+$) групи. Схематично білкову молекулу можна представити так:



де R — достатньо довгий вуглеводневий ланцюжок, що звичайно містить групи $-\text{CONH}-$. Ступінь дисоціації кожної групи залежить від рН середовища та іонної сили розчину. Значення рН, при якому число іонізованих кислотних і основних груп однакове, називається *ізоелектричною точкою* (ІЕТ) *білка*. В ізоелектричному стані заряд макромолекули дорівнює нулю, і вона прагне згорнутися у щільний клубок. При цьому не відбувається переміщення макромолекули в електричному полі, спостерігаються мінімальні в'язкість розчину і набухання, максимальне світлорозсіювання.

Хід роботи

Дослід 1. Турбідиметричний метод.

Зручним методом визначення ІЕТ білка є турбідиметрія (роб. 7.2). Зміна форми макромолекули білка, що відбувається в залежності від рН середовища, призводить до появи максимуму на кривій залежності мутності розчину поліамфоліту від рН, що відповідає ІЕТ (рис. 8.6).

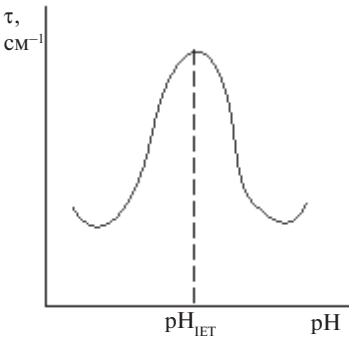


Рис. 8.6. Залежність мутності розчину поліамфоліту від рН середовища

У пронумеровані колби (1–14)

вносять по 10 мл відфільтрованого розчину з масовою часткою желатину 1,5 % і потім додають розчини НСІ, КОН і Н₂О в об'ємах, наведених у таблиці:

Номер колби	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Об'єм 0,05 М НСІ, мл	10	4	1	0,5	0,3	0,2	0,15	0,1	1к	—	—	—	—	—
Об'єм 0,01 М КОН, мл	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	3	6	10
Об'єм Н ₂ О, мл	—	6	9	9,5	9,7	9,8	9,85	9,9	10	10	9	7	4	—

Вимірюють рН усіх приготовлених розчинів. Потім визначають оптичну густину *A* розчину за допомогою фотоелектроколориметра зі світлофільтром 2 ($\lambda = 364$ нм). Дані експерименту і розрахунків заносять у таблицю:

Температура дослід, ° С ...

Номер колби	рН розчину	Оптична густина <i>A</i>	Мутність розчину τ , см ⁻¹

Обробка експериментальних даних

1. Обчислюють мутність розчинів желатину:

$$\tau = \frac{2,3A}{l},$$

де *l* — товщина шару розчину.

2. Будують графік залежності $\tau = f(\text{pH})$ і за максимумом на кривій знаходять ізоелектричну точку желатину (рис. 8.6).

Дослід 2. Віскозиметричний метод.

У пронумеровані колби (1–9) вносять по 4 мл відфільтрованого розчину з масовою часткою желатину 0,7–1 %, по 4 мл 0,1 М розчину CH_3COONa і потім додають розчини CH_3COOH і воду в кількостях, зазначених у таблиці:

Номер колби	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Об'єм 0,1 М CH_3COONa , мл	0,24	0,5	1,00	2,0	4,0	8,0	—	—	—
Об'єм 1 М CH_3COOH , мл	—	—	—	—	—	—	1,6	2,0	2,4
Об'єм H_2O , мл	7,76	7,50	7,00	6,00	4,0	—	6,4	6,0	5,6

Вимірюють рН приготовлених розчинів. Потім вимірюють час витікання розчинника та розчинів за допомогою віскозиметра Оствальда (роб. 8.2). Дані експерименту і розрахунків заносять у таблицю:

Температура досліду, °С ...

Номер колби	Час витікання τ , с						$\eta_{\text{відн}}$	рН	ІЕТ
	1	2	3	4	5	середній			

Обробка експериментальних даних

1. Розраховують відносну в'язкість розчинів желатину за рівнянням (8.9).

2. Будують графік залежності $\eta_{\text{відн}} = f(\text{pH})$ і за мінімумом на кривій знаходять ізоелектричну точку желатину.

Контрольні питання і задачі

1. Наведіть криві набухання для ВМР, що набухають обмежено і необмежено.

2. Кількісні характеристики процесу набухання. Якими рівняннями вони виражаються?

3. Що таке полідисперсність ВМР? Дайте поняття середньої молекулярної маси ВМР.

4. Дайте характеристику методів визначення молекулярної маси ВМР.

5. Який фізичний смисл константи α в узагальненому рівнянні Штаудінгера?

6. Які ВМР називаються поліелектролітами? Охарактеризуйте властивості розчинів поліелектролітів на прикладі молекул білка. Де знаходять застосування поліелектроліти?

7. Який стан білка називається ізоелектричним? Які методи визначення ізоелектричної точки білка ви знаєте?

8. Зразок вулканізованого каучуку об'ємом $11,2 \text{ см}^3$ за 5 годин витримки в тетрахлорметані збільшився до $51,3 \text{ см}^3$. Розрахуйте ступінь набухання цього матеріалу. До якого типу відносять це набухання, якщо при подальшому витриманні зразка його об'єм не змінюється?

Відповідь: 0,782.

9. До якого електрода буде переміщуватися частинка білка при електрофорезі, якщо його ізоелектрична точка дорівнює 4,0, а рН розчину 5,0?

Відповідь: до анода.

10. Обчисліть середньочисельну і середньомасову молекулярні маси такої суміші ВМР: 1 г ВМР із $M = 10^4$ і 1 г ВМР із $M = 10^6$.

Відповідь: $1,98 \cdot 10^4$; $50,5 \cdot 10^4$.

11. Розрахуйте молекулярну масу полівінілового спирту, якщо характеристична в'язкість дорівнює 0,15. Константи: $K = 4,53 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,74$.

Відповідь: $5,7 \cdot 10^4$.

12. Час витікання з віскозиметра для розчину з масовою часткою ВМР 15% ($\rho = 1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) у 2,5 разу більше, ніж для води при $t = 20^\circ\text{C}$. Розрахуйте відносну, питому і приведену в'язкість цього розчину.

Відповідь: 2,5; 1,5; 0,1.

Значення найважливіших фундаментальних сталих

Найменування величини	Позначення одиниць	Значення величини
Атомна одиниця маси	а. о. м.	$1,6606 \cdot 10^{-27}$ кг
Електрична стала	ϵ_0	$8,85419 \cdot 10^{-12}$ Ф · м ⁻¹
Елементарний заряд	e	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл
Маса електрона	m_e	$9,10953 \cdot 10^{-31}$ кг
Молярний об'єм ідеального газу	$V_0 = RT_0/p_0$	$22,4138$ л · моль ⁻¹
Нормальна атмосфера	p	101325 Па
Прискорення вільного падіння	g	$9,80665$ м · с ⁻²
Стала Больцмана	$k = R \cdot N_A^{-1}$	$1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж · К ⁻¹
Стала Планка	h	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Універсальна газова стала	R	$8,31441$ Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
Число Авогадро	N_A	$6,02204 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Число Фарадея	F	$96484,56$ Кл · моль ⁻¹
Швидкість світла у вакуумі	c	$2,99792 \cdot 10^8$ м · с ⁻¹

Додаток 2

Емпіричні формули. Визначення числових коефіцієнтів емпіричних формул

Якщо надати певній залежності, яку вивчали дослідним шляхом, вигляд рівняння, то за ним можна проводити різні обчислення. Такого роду рівняння називаються емпіричними формулами, тому що в їх основі лежить тільки експериментальний матеріал. Емпірична формула повинна задовольняти двом вимогам: бути простою, тобто вміщувати небагато сталих, і у явній формі достатньо точно описувати результати вимірювань.

Якщо експериментальні дані нанести на графік $y = f(x)$ і при цьому ми одержимо пряму, рівняння якої має вигляд:

$$y = ax + b, \quad (1)$$

то значення коефіцієнтів a і b такої емпіричної формули можна підібрати, користуючись методом найменших квадратів. Згідно з теорією цього методу крива повинна проходити між експериментальними точками таким чином, щоб сума квадратів відхилень точок від неї була б мінімальною. Прийmemo, що ці відхилення спостерігаються тільки паралельно осі ординат, тобто похибки мають тільки значення функції. Якщо позначити через y_i виміряні величини, а через y — величини, які знайдені з емпіричного рівняння, то треба підібрати такі значення a і b , щоб сума

$$\Delta y^2 = \sum_{i=1}^n (y - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n (a + bx_i - y_i)^2 = \min \quad (2)$$

була мінімальною. Після диференціювання виразу (2) за a і b та прирівнювання часткових похідних до нуля отримуємо

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i)^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n (x_i)^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (3)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n (x_i)^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (4)$$

де n — число вимірювань.

Для перевірки гіпотези про *лінійний зв'язок* між x та y , тобто справедливості рівняння (1), використовують вибірковий *коефіцієнт кореляції*, який дорівнює

$$r = \frac{\left[\sum_{i=1}^n x_i y_i \right] / n - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sigma_x \sigma_y}, \quad (5)$$

де

$$\sigma_x = \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 / n - \bar{x}^2 \right)^{\frac{1}{2}}; \quad \sigma_y = \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 / n - \bar{y}^2 \right)^{\frac{1}{2}};$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{і} \quad \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}.$$

Показано, що чим ближче до одиниці (за абсолютним значенням) коефіцієнт кореляції r , тим ближче до лінійної залежність між величинами. Кратним значенням $r = 1$ і $r = -1$ відповідає лінійна залежність, а при $r = 0$ величини x і y не зв'язані лінійною залежністю, однак між ними не виключається існування інших складніших залежностей.

Додаток 3

Розрахунок константи іонізації одноосновної кислоти

В основу розрахунків покладено відоме рівняння Гендерсона—Хассельбаха з поправками на іони H^+ в кислому та іони OH^- в лужному середовищі:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+](c_T + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{c_{\text{HA}} - c_T - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}. \quad (6)$$

Уведемо позначення:

c_{HA} — вихідна концентрація кислоти, моль/л;

c_{HA} — загальна концентрація кислоти в досліджуваному розчині із урахуванням розведення, моль/л;

V_{HA} — аліквота кислоти, взята для титрування, мл;

c_T — вихідна концентрація титранта, моль/л;

c_T — концентрація титранта в досліджуваному розчині із урахуванням розведення, моль/л;

V_0 — об'єм розчину кислоти до початку титрування;

a — об'єм доданого титранта, мл.

Перераховані величини зв'язані наступними співвідношеннями, які враховують зміну об'єму досліджуваного розчину після додавання титранта:

$$c_{\text{HA}} = \frac{c^{\text{HA}} \cdot V^{\text{HA}}}{V_0 + a}, \quad (7)$$

$$c_T = \frac{a \cdot c_T}{V_0 + a}. \quad (8)$$

Для кожної точки кривої титрування розраховують рівноважні концентрації $[A^-]$, $[HA]$ і величину рК за рівнянням (6).

Середнє арифметичне значення \bar{pK} і довірчий інтервал $\pm \Delta p\bar{K}$ розраховують за формулами:

$$\bar{K} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n K_i, \quad (9)$$

$$pK = p\bar{K} \pm \frac{t_\alpha}{n \cdot \bar{K}} \sqrt{\sum_{i=1}^n (K_i - \bar{K})^2}, \quad (10)$$

де n — кількість експериментальних точок кривої титрування; t_α — критерій Стюдента.

Використовувані нижче розрахункові формули не враховують поправок на зміну активності іонів, тому необхідно використовувати дані титрування, отримані при постійній іонній силі. Знайдені при цьому константи варто розглядати як концентраційні змішані.

Пр і к л а д: Для титрування відміряли 5,00 мл 0,0653 М розчину надоцтової кислоти, додали розраховану кількість електроліту для створення іонної сили, довели водою об'єм до 60 мл і титрували 0,0925 М розчином лугу. При цьому були отримані такі результати:

a	0	0,45	0,95	1,15	1,25	2,05	2,15	2,35	2,45	3,05	3,53
рН	—	7,31	7,73	7,85	7,91	8,30	8,35	8,45	8,50	8,84	—

Розрахувати рК.

Відповідно до умови задачі маємо:

$$c = 0,0925;$$

$$V_0 = 60,00;$$

$$c^{\text{HA}} \cdot V^{\text{HA}} = 0,3265;$$

$$n = 9.$$

Результат:

$$pK_1 = 8,145;$$

$$pK_2 = 8,164;$$

$$pK_3 = 8,166;$$

$$pK_4 = 8,171;$$

$$pK_5 = 8,159;$$

$$pK_6 = 8,158;$$

$$pK_7 = 8,152;$$

$$pK_8 = 8,145;$$

$$pK_9 = 8,042.$$

Знаходимо $p\bar{K}$. Результат: 8,15.

Знаходимо з таблиці 1 критерій Стьюдента t_{α} для довірчої ймовірності 0,95 і числа визначень, яке дорівнює 9 (2,31).

Розраховуємо ΔpK . Результат: $\pm 0,03$.

Відповідь: $pK = 8,15 \pm 0,03$.

Таблиця 1

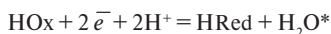
Значення t_{α} для довірчої ймовірності 0,95 в залежності від числа визначень n

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_{α}	12,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26

Додаток 4

Розрахунок залежності окисно-відновного потенціалу від рН середовища

В основу розрахунку покладено рівняння окисно-відновного потенціалу в загальному вигляді, яке враховує як окисно-відновні, так і протолітичні рівноваги в системі. Для реакції



залежність окисно-відновного потенціалу від рН має вигляд:

$$\varphi_{\text{HOx/Red, H}_2\text{O}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{K^r + 10^{-\text{pH}}}{K^0 + 10^{-\text{pH}}} - 0,059 \text{pH} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c^{\text{HOx}}}{c^{\text{HRed}}}.$$

Якщо прийняти $\frac{c^{\text{HOx}}}{c^{\text{HRed}}} = 1$ і $\varphi^0 = 0$, то розрахункова формула набуває вигляду:

$$\varphi_{\text{HOx/Red, H}_2\text{O}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{K^r + 10^{-\text{pH}}}{K^0 + 10^{-\text{pH}}} - 0,059 \text{pH}, \quad (11)$$

де K^0 і K^r — константи дисоціації окисненої і відновленої форм відповідно; c^{HOx} і c^{HRed} — загальні концентрації окисненої і відновленої форм; φ^0 — стандартний потенціал системи HOx/HRed , H_2O .

Задаються інтервал зміни рН із кроком ΔpH , K^0 і K^r . Для кожного значення рН розраховують значення φ за рівнянням (11).

Будують графік залежності φ від рН (рис. 1). Проведення дослідів при постійній і, зазвичай, малій іонній силі дозволяє всі коефіцієнти активності покласти постійними, при дуже малих іонних силах їх можна прирівняти до одиниці.

Рівняння (11) дозволяє передбачити вигляд залежності окисно-відновного потенціалу від рН.

* Необхідність введення в цьому рівнянні молекул води пояснюються тим, що окиснена та відновлена форми містять різну кількість атомів O_2 .

Вираз, отриманий після диференціювання функції ϕ по рН

$$\frac{d\phi}{d\text{pH}} = -\frac{0,059}{2} \cdot (2 + \alpha_{\text{HRed}} - \alpha_{\text{HOx}}), \quad (12)$$

де α_{HOx} , α_{HRed} — мольні частки протонуваних частинок окисненої і відновленої форм, які можна розрахувати за формулами:

$$\alpha_{\text{HOx}} = \frac{[\text{H}^+]}{K^0 + [\text{H}^+]}; \quad \alpha_{\text{HRed}} = \frac{[\text{H}^+]}{K^r + [\text{H}^+]}, \quad (13)$$

дозволяє установити значення тангенсів кута нахилу лінійних ділянок, що утворюються при домінуванні тих або інших продуктів протолітичної дисоціації окисненої і відновленої форм досліджуваної редокс-системи.

Таблиця 2

**Рівняння і нахили лінійних ділянок кривої $\phi = f(\text{pH})$ для системи
HOx/HRed, H₂O (298 К)**

Умови	Рівняння	Кутовий коефіцієнт $d\phi/d\text{pH}$
$[\text{H}^+] \gg K^r \gg K^0$	$\text{HOx} + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{HRed} + \text{H}_2\text{O}$ $\phi = \phi^0 - 0,059 \text{pH}$	-0,059
$K^r \gg [\text{H}^+] \gg K^0$	$\text{HOx} + 2\bar{e} + \text{H}^+ = \text{Red}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\phi = \phi^0 - 0,059/2 \text{pH}$	-0,059/2
$K^0 \gg [\text{H}^+]$	$\text{Ox}^- + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{Red}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\phi = \phi^0 - 0,059 \text{pH}$	-0,059

**Приклад розрахунку залежності окисно-відновного потенціалу від рН
системи надоцтова – оцтова кислота, H₂O**

Відомі наступні дані:

$$K_{\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}} = 7,0 \cdot 10^{-9}, \quad K_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Задається інтервал вимірювання рН від 3,0 до 11,0 із кроком $\Delta\text{pH} = 0,25$. Умовно

приймаємо ϕ^0 за нуль і $\frac{c_{\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}}}{c_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}} = 1$.

Для кожного значення рН знаходять ϕ за рівнянням (11). Результати заносять у таблицю 3.

Таблиця 3

**Залежність окисно-відновного потенціалу від рН
для системи CH₃CO₃H/CH₃CO₂H, H₂O (розрахунок за формулою (11))**

pH	3	3,25	3,5	3,75	4	4,25	4,5	4,75
ϕ , В	-0,177	-0,192	-0,206	-0,220	-0,234	-0,248	-0,260	-0,272
pH	5	5,25	5,5	5,75	6	6,25	6,55	6,75
ϕ , В	-0,282	-0,292	-0,301	-0,309	-0,317	-0,325	-0,333	-0,34

pH	7	7,25	7,5	7,75	8	8,25	8,5	8,75	
φ, В	-0,348	-0,356	-0,364	-0,374	-0,383	-0,394	-0,406	-0,419	
pH	9	9,25	9,5	9,75	10	10,25	10,5	10,75	11
φ, В	-0,433	-0,447	-0,461	-0,476	-0,490	-0,505	-0,520	-0,534	-0,549

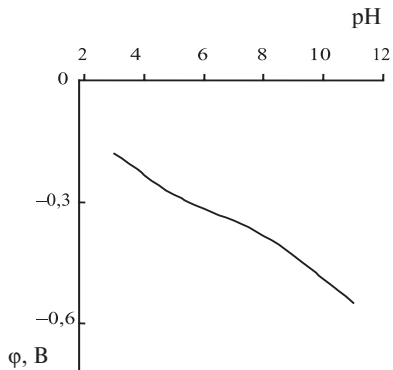


Рис. 1. Залежність окисно-відновного потенціалу системи надоцтова – оцтова кислота, H_2O від pH

Додаток 5

**Інтегральні теплоти розчинення солей у воді при 25 °С
(0,2 моль солі на 1 кг H_2O)**

Речовина	ΔH , кДж/моль	Речовина	ΔH , кДж/моль
KCl	17,56	NH_4NO_3	25,66
KNO_3	34,77	NH_4Cl	15,15

**Інтегральні теплоти розчинення солей, що утворюють
кристалогідрати при 25 °С**

Речовина	Число моль води на 1 моль солі	ΔH , кДж/моль	Речовина	Число моль води на 1 моль солі	ΔH , кДж/моль
BaCl ₂	400	-11,18	Na ₂ SO ₄	400	-1,07
BaCl ₂ · H ₂ O	400	7,74	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	400	78,51
BaCl ₂ · 2H ₂ O	400	18,74	Na ₂ S ₂ O ₃	400	-8,37
CuSO ₄	500	-68,37	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	400	47,42
CuSO ₄ · H ₂ O	500	-40,42	ZnSO ₄	500	-77,28
CuSO ₄ · 3H ₂ O	500	-12,68	ZnSO ₄ · H ₂ O	500	-42,13
CuSO ₄ · 5H ₂ O	500	10,50	ZnSO ₄ · 6H ₂ O	500	4,31
Na ₂ CO ₃	400	-23,43	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	500	18,87
Na ₂ CO ₃ · 7H ₂ O	400	45,86	MgSO ₄	400	-87,61
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	400	69,04	MgSO ₄ · 2H ₂ O	400	-46,36
Na ₂ HPO ₄	500	-25,94	MgSO ₄ · 4H ₂ O	400	-17,66
Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O	500	-0,17	MgSO ₄ · 6H ₂ O	400	-1,00
Na ₂ HPO ₄ · 7H ₂ O	500	47,95	MgSO ₄ · 7H ₂ O	400	15,86
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	500	96,06			

Середні іонні коефіцієнти активності NaCl і KCl у водних розчинах при 25 °С

c	γ_{\pm}	c	γ_{\pm}
NaCl		KCl	
0,01	0,903	0,01	0,902
0,0125	0,895	0,0125	0,881
0,02	0,872	0,02	0,869
0,025	0,858	0,025	0,860
0,04	0,830	0,03	0,849
0,05	0,822	0,04	0,833
0,06	0,815	0,05	0,817
0,07	0,793	0,06	0,808
0,075	0,790	0,07	0,798
0,08	0,788	0,075	0,791
0,09	0,785	0,08	0,789
0,1	0,778	0,09	0,779
		0,1	0,770

Питома електрична провідність розчинів KCl в інтервалі 0–30 °С

Концентрація KCl, моль/л	к, См/м, при температурі, °С						
	0	5	10	15	20	25	30
0,01	0,0776	0,0896	0,1020	0,1147	0,1278	0,1413	0,1552
0,02	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2501	0,2765	0,3036
0,1	0,715	0,822	0,933	1,048	1,167	1,288	1,412
1,0	6,541	7,414	8,319	9,252	10,207	11,180	—

Поверхневий натяг води при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$
15	73,49	19	72,90	23	72,28	27	71,66
16	73,34	20	72,75	24	72,13	28	71,50
17	73,19	21	72,59	25	71,97	29	71,35
18	73,05	22	72,44	26	71,82	30	71,18

Гранична молярна електрична провідність іонів у воді

Іони	$\lambda_0 \cdot 10^4, (\text{См} \cdot \text{м}^2)/\text{моль},$ при температурі, $^\circ\text{C}$		$\alpha \cdot 10^2$
	18	25	
Катіони			
Ag^+	53,5	61,9	1,94
H^+	315	349,8	1,42
K^+	63,9	73,5	1,87
Na^+	42,8	50,1	2,08
NH_4^+	63,9	73,5	1,87
Аніони			
Br^-	68,0	78,1	1,85
Cl^-	66,0	76,35	1,94
$1/2 \text{CO}_3^{2-}$	60,5	69,3	1,92
I^-	66,5	76,8	1,92
OH^-	171	198,3	1,96
$1/2 \text{SO}_4^{2-}$	68,4	80,0	2,06
CH_3COO^-	34	40,9	2,06
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}^-$	—	28,8	≈ 2
$1/2 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ оксалат-іон	—	74	≈ 2

Молярна маса та густина деяких поверхнево-активних речовин

ПАР	М	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
Пропіловий спирт	60,09	0,804
Ізоаміловий спирт	60,09	0,789
Бутиловий спирт	74,04	0,804
Ізобутиловий спирт	74,04	0,800
Аміловий спирт	88,10	0,815
Ізоаміловий спирт	88,10	0,810
Етиленгліколь	62,00	1,113
Оцтова кислота	60,03	1,049
Пропіонова кислота	74,05	0,992
Масляна кислота	88,06	0,964
Валеріанова кислота	102,08	0,932
Ізовалеріанова кислота	102,08	0,931
Капронова кислота	116,10	0,929
Молочна кислота	90,05	1,240

Варіанти завдань для вивчення адсорбції карбонової кислоти на активному вугіллі

Умови проведення дослідів		Температура кімнатна				
		Концентрація розчинів CH_3COOH , моль/л				
Номери варіантів	I	0,02	0,05	0,10	0,25	0,40
	II	0,04	0,08	0,15	0,25	0,30
	III	0,03	0,10	0,20	0,25	0,35
	IV	0,02	0,05	0,08	0,20	0,30
	V	0,025	0,04	0,10	0,25	0,35
	VI	0,03	0,06	0,10	0,30	0,40
	VII	0,025	0,05	0,10	0,20	0,35
Об'єм розчину кислоти, мл		15	10	10	5	5

**Варіанти завдань для вивчення залежності в'язкості водних розчинів
ВМР від їх концентрації**

Варіант	Полімер	Розчинник	K	α
1	Метилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза	Вода	$2,80 \cdot 10^{-4}$	0,67
2	Полівініловий спирт	Вода	$3,00 \cdot 10^{-4}$	0,50
3	Желатин	Вода	$1,30 \cdot 10^{-3}$	0,52
4	Полівінілацетат	Ацетон	$1,02 \cdot 10^{-4}$	0,72
5	Поліакриламід	Вода	$0,63 \cdot 10^{-4}$	0,80

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Айвазов Б.В.* Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. — М.: Высш. шк., 1973. — 206 с.
2. *Александров В.В.* Кислотность неводных растворов. — Харьков: Высш. шк.: Изд-во при Харьк. ун-те, 1981. — 152 с.
3. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. — М.: Высш. шк., 1987. — 568 с.
4. *Белоус А.М., Грищенко В.И.* Кробиология. — Киев: Наук. думка, 1994. — 431 с.
5. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1976. — 512 с.
6. *Государственная Фармакопея СССР*: Вып. 1. Общие методы анализа / МЗ СССР. — 11-е изд., доп. — М.: Медицина, 1987. — 336 с.
7. *Государственная Фармакопея СССР / МЗ СССР*. — 10-е изд. — М.: Медицина, 1968. — 1080 с.
8. *Державна Фармакопея України / ДП «Науково-експертний фармакопейний центр»*. — Х.: РІРЕГ, 2001. — 556 с.
9. *Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И.* Практикум по физической и коллоидной химии. — М.: Высш. шк., 1978. — 296 с.
10. *Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е.* Физическая и коллоидная химия. — М.: Высш. шк., 1990. — 487 с.
11. *Захария Е.А., Кинах М.В.* Упрощенный способ определения агрегации тромбозитов // Лаб. дело. — 1989. — № 1. — С. 36–39.
12. *Захарченко В.Н.* Коллоидная химия. — М.: Высш. шк., 1989. — 238 с.
13. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. — М.: Химия, 1966. — 576 с.
14. *Измайлов Н.А.* Избранные труды. — Киев: Наук. думка, 1967. — 460 с.
15. *Камман К.* Работа с ионселективными электродами. — М.: Мир, 1980. — 283 с.
16. *Киреев В.А.* Курс физической химии. — М.: Химия, 1975. — 776 с.
17. *Клінічна лабораторна діагностика: Практичні заняття з клінічної біохімії: Навч. посіб.* / Л.П. Аксененко, З.С. Баркаган, З.П. Гетте та ін.; За ред. М.А. Базарнової, З.П. Гетте. — К.: Вища шк., 1994. — 423 с.
18. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. — М.: Химия, 1977. — 200 с.
19. *Красовский И.В., Вайль Е.И., Безуглый В.Д.* Физическая и коллоидная химия. — К.: Вища шк., 1983. — 345 с.
20. *Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой.* — СПб.: Спец. лит., 1998. — 232 с.
21. *Курс физической химии: В 2-х т. / Под ред. Я.И. Герасимова.* — М.: Химия, 1970. — Т. 1. — 592 с.
22. *Курс физической химии: В 2-х т. / Под ред. Я.И. Герасимова.* — М.: Химия, 1973. — Т. 2. — 623 с.
23. *Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского.* — М.: Химия, 1986. — 216 с.
24. *Методические указания и задания для самостоятельной подготовки к лабораторным работам по коллоидной химии / Сост. В.И. Лебедь.* — Харьков: ХГУ, 1988. — 32 с.
25. *Муравьев И.А., Кузьмин В.Д., Кудрин А.Н.* Несовместимость лекарственных веществ. — М.: Медицина, 1978. — 250 с.
26. *Мчелов-Петросян Н.О., Глазкова Е.Н., Лебедь В.И.* Лабораторный практикум по коллоидной химии / Под ред. В.И. Лебеда. — Харьков: ХВУ, 1998. — 158 с.
27. *Полимеры в фармации / Под ред. А.И. Тенцовой, М.Т. Алюшина.* — М.: Медицина, 1985. — 255 с.
28. *Практикум по коллоидной химии / В.И. Баранова, Е.Е. Бибик, Н.М. Кажевников и др.; Под ред. И.С. Лаврова.* — М.: Высш. шк., 1983. — 215 с.
29. *Практикум по физической и коллоидной химии / Е.В. Бугреева, К.И. Евстратова, Н.А. Купина и др.; Под ред. К.И. Евстратовой.* — М.: Высш. шк., 1990. — 255 с.

30. *Практикум по коллоидной химии (Коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ)* / Под ред. Р.Э. Неймана. — М.: Высш. шк., 1972. — 176 с.
31. *Практикум по физико-химическим методам анализа* / Под ред. О. М. Петрухина. — М.: Химия, 1987. — 248 с.
32. *Практикум по физической химии* / В.В. Буданов, Н.К. Воробьев, В.П. Гостинин и др.; Под ред. Н.К. Воробьева. — М.: Химия, 1975. — 368 с.
33. *Практические работы по физической химии* / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1982. — 400 с.
34. *Практикум по физической химии* / Г.С. Каретников, Н.А. Козырева, И.В. Кудряшов и др.; Под ред. И.В. Кудряшова. — М.: Высш. шк., 1986. — 495 с.
35. *Практикум по физической и коллоидной химии* / Под ред. С.В. Горбачева. — М.: Высш. шк., 1974. — 496 с.
36. *Рубина Х.М., Добринская М.А., Романчук Л.А.* Практикум по физической и коллоидной химии. — М.: Высш. шк., 1972. — 152 с.
37. *Руководство к практическим работам по коллоидной химии* / О.Н. Григоров, И.Ф. Карпова, З.П. Козьмина и др. — Л.: Химия, 1964. — 332 с.
38. *Самаль А.Б.* Агрегация тромбоцитов: методы и механизмы. — Минск: Университетское, 1990. — С. 121.
39. *Сопина Н.В.* Агрегационная способность тромбоцитов с различными индукторами агрегации у здоровых людей // Лаб. дело. — 1987. — № 7. — С. 516–519.
40. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия / Под ред. А.Г. Стромберга. — 4-е изд., испр. — М.: Высш. шк., 2001. — 527 с.
41. *Товбин М.В.* Физическая химия. — К.: Вища шк., 1975. — 488 с.
42. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. — М.: Мир, 1976. — 600 с.
43. *Физико-химические методы исследования свойств растворов: Метод. указ. к спецпрактикуму* / В.В. Александров, Б.Н. Беспалый, Н.В. Бондарев и др. — Харьков: ХГУ, 1989. — 57 с.
44. *Фізична і колоїдна хімія* / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. — Х.: Прапор, 1999. — 368 с.
45. *Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство* / Под ред. Б.А. Никольского. — Л.: Химия, 1987. — 880 с.
46. *Фридришберг Д.А.* Курс коллоидной химии. — Л.: Химия, 1984. — 368 с.
47. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — М.: Химия, 1989. — 464 с.
48. *Химия антибиотиков* / М.М. Шемякин, А.С. Хохлов, М.Н. Колосов и др. — М.: Изд-во АН СССР, 1961. — Т. I. — 776 с.
49. *Чанг Р.* Физическая химия с приложениями к биологическим системам. — М.: Мир, 1980. — 662 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ І СКОРОЧЕННЯ	5
ВСТУП	6
Розділ 1. ТЕРМОХІМІЯ	8
Лабораторна робота № 1.1. Визначення сталої калориметра	9
Лабораторна робота № 1.2. Визначення теплоти утворення кристалогідрату солі	14
Лабораторна робота № 1.3. Визначення вмісту кристалізаційної води в кристалогідраті	15
Лабораторна робота № 1.4. Визначення теплоти дисоціації слабкого електроліту	16
Розділ 2. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ	20
Лабораторна робота № 2.1. Термічний аналіз бінарних систем лікарських речовин	21
Лабораторна робота № 2.2. Дослідження обмеженої розчинності в рідких бінарних системах	25
Лабораторна робота № 2.3. Вивчення розподілу речовини між двома рідкими фазами	29
Лабораторна робота № 2.4. Однократна і багатократна екстракції	34
Розділ 3. РОЗЧИНИ	39
Лабораторна робота № 3.1. Визначення молярної маси неелектроліту кріометричним методом	39
Лабораторна робота № 3.2. Визначення ізотонічного коефіцієнта Вант-Гоффа і ступеня електролітичної дисоціації електроліту у водному розчині кріометричним методом	43
Лабораторна робота № 3.3. Визначення осмотичної концентрації та осмотичного тиску водних розчинів електролітів і неелектролітів	45
Лабораторна робота № 3.4. Визначення зниження температури замерзання рідини за допомогою термістора (термометра опору)	46
Розділ 4. ЕЛЕКТРОХІМІЯ	51
Лабораторна робота № 4.1. Пряма потенціометрія (катионометрія, аніонометрія) ..	52
Лабораторна робота № 4.2. Визначення рН	56
Лабораторна робота № 4.3. Визначення стандартного потенціалу окислювально-відновного електрода	60
Лабораторна робота № 4.4. Визначення константи дисоціації електроліту методом ЕРС	64
Лабораторна робота № 4.5. Визначення концентрації розчину електроліту	68
Лабораторна робота № 4.6. Визначення константи дисоціації електроліту	71
Лабораторна робота № 4.7. Визначення буферної ємності	74
Лабораторна робота № 4.8. Пряма кондуктометрія. Визначення константи дисоціації слабкого електроліту і добутку розчинності важкорозчинної солі	79
Лабораторна робота № 4.9. Кондуктометричне титрування. Визначення концентрації розчину електроліту	85

Розділ 5. ХІМІЧНА КІНЕТИКА	89
Лабораторна робота № 5.1. Вивчення кінетики реакції гідролізу сахарози	89
Лабораторна робота № 5.2. Вивчення кінетики кислотного гідролізу складного ефіру	93
Лабораторна робота № 5.3. Вивчення кінетики лужного гідролізу складного ефіру	95
Лабораторна робота № 5.4. Визначення порядку реакції диференціальним методом Вант-Гоффа	98
Лабораторна робота № 5.5. Вивчення кінетики розчинення лікарської речовини .	100
Лабораторна робота № 5.6. Вивчення швидкості реакції розкладання пероксиду водню в присутності діоксиду марганцю	102
Розділ 6. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА	107
Лабораторна робота № 6.1. Вивчення адсорбції поверхнево-активної речовини (ПАР) на межі поділу розчин – повітря	107
Лабораторна робота № 6.2. Вивчення адсорбції ПАР твердим адсорбентом із розчину	113
Лабораторна робота № 6.3. Визначення питомої поверхні твердого адсорбенту .	115
Лабораторна робота № 6.4. Газохроматографічний аналіз спиртів і хлороформу в їх суміші	117
Лабораторна робота № 6.5. Хроматографічне розділення суміші сульфаніламідних препаратів методом розподільної хроматографії	121
Лабораторна робота № 6.6. Іонообмінна хроматографія	126
Лабораторна робота № 6.7. Очищення води методом іонного обміну	130
Розділ 7. ФІЗИКОХІМІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	133
Лабораторна робота № 7.1. Отримання дисперсних систем і дослідження їх властивостей	133
Лабораторна робота № 7.2. Вивчення коагуляції і стабілізації гідрозолів	140
Лабораторна робота № 7.3. Отримання емульсій та вивчення їх властивостей	145
Лабораторна робота № 7.4. Отримання пін та вивчення їх стійкості	148
Лабораторна робота № 7.5. Визначення електрокінетичного потенціалу золів методом макроелектрофорезу	150
Лабораторна робота № 7.6. Седиментаційний аналіз мікрогетерогенних систем	153
Лабораторна робота № 7.7. Дослідження міцелоутворення в розчинах колоїдних ПАР	159
Лабораторна робота № 7.8. Вивчення агрегації тромбоцитів людини турбідиметричним методом	167
Розділ 8. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ РЕЧОВИНИ	172
Лабораторна робота № 8.1. Вивчення кінетики набухання ВМР	172
Лабораторна робота № 8.2. Властивості розведених розчинів ВМР. Визначення молекулярної маси ВМР віскозиметричним методом	176
Лабораторна робота № 8.3. Властивості розведених розчинів ВМР. Визначення віскозиметричної константи Хаггінса	180
Лабораторна робота № 8.4. Визначення ізоелектричної точки білка	181
ДОДАТКИ	185
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	196

Навчальне видання

Кабачний Володимир Іванович
Колеснік Віктор Петрович
Грицан Людмила Дмитрівна
Осіпенко Лідія Кирилівна
Лабузова Яна Анатоліївна
Томаровська Тетяна Олександрівна
Капустіна Людмила Павлівна
Горбунова Наталія Іванівна
Блажеєвський Микола Євстахійович
Івашура Марина Миколаївна

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Лабораторний практикум

Навчальний посібник для студентів
вищих фармацевтичних навчальних закладів
і фармацевтичних факультетів вищих медичних
навчальних закладів III–IV рівнів акредитації

Редактор Л.В. Ситнік

Коректор Н.Ю. Шестьора

Комп'ютерний набір О.А. Лапєєвої,

І.А. Антолик

Комп'ютерна верстка Н.В. Александрової

Оформлення обкладинки С.М. Нурахметова

Підписано до друку 19.05.2004. Формат 60×90¹/₁₆. Папір офсет.
Гарнітура «Петербург». Друк офсет. Ум. друк. арк. 12,5.
Обл.-вид. арк. 12,3. Тираж 2000 прим. Зам. 417.

Видавництво Національного фармацевтичного університету.
Україна, 61002, м. Харків, вул. Пушкінська, 53.
Свідоцтво серії ДК № 33 від 04.04.2000.

ТОВ «Золоті сторінки».
Україна, 61145, м. Харків, вул. Космічна, 26.
Тел./факс: (057) 701-0-701.
Свідоцтво серії ДК № 276 від 12.12.2000.