

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКА КОМЕРЦІЙНА АКАДЕМІЯ

Я. П. Скоробогатий, В. Ф. Федорко

ХІМІЯ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИНИ І МАТЕРІАЛІВ

**Фізична і колоїдна хімія
та фізико-хімічні методи дослідження**

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник
для студентів вищих навчальних закладів

Львів
“Компакт-ЛВ”
2005

ББК 24.5+24.6

С 44

УДК 544.016+544.77

Рецензенти:

Ковальчук Є. П. – д.х.н., професор, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського НУ ім. І. Франка;

Мідяний С. В. – к.х.н., доцент кафедри неорганічної та органічної хімії Львівської національної академії ветеринарної медицини ім. С. Гжицького;

Семак Б.Д. – д.т.н., професор кафедри непродовольчих товарів Львівської комерційної академії

Гриф надано Міністерством освіти України
(лист № 14/18.2-55 від 13 січня 2005 року.)

С44 Скоробогатий Я.П., Федорко В.Ф.

Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження. Навчальний посібник. – Львів: “Компакт-ЛВ”, 2005. – 248 с.

ISBN 966-8771-01-X

Розглядаються методи фізичної і колоїдної хімії; хімічна кінетика та катализ; основи хімічної термодинаміки; електрохімія; електричні, молекулярно-кінетичні та оптичні властивості дисперсних систем; поверхневі явища та адсорбція; хімія високомолекулярних сполук і напівколоїдів; теоретичні засади оптичних, електрохімічних, хроматографічних, електрофоретичного методів аналізу. Описано найважливіші методики визначення важких металів і мікроелементів у харчових продуктах та інших матеріалах; методики дослідження деструкції текстильних виробів, барвників тощо.

Для студентів товарознавчих, експертних і технологічних спеціальностей вищих навчальних закладів II–IV рівнів акредитації.

© Скоробогатий Я.П., Федорко В.Ф., 2005

ISBN 966-8771-01-X

© Видавництво “Компакт-ЛВ”, 2005

ЗМІСТ

ВСТУП	4
I. ФІЗИЧНА ХІМІЯ	6
1.1. Будова речовини	6
1.2. Хімічна кінетика. Хімічна рівновага	14
1.3. Засади хімічної термодинаміки	24
1.4. Фазові рівноваги в гетерогенних системах	38
1.5. Розчини	48
1.6. Електроліти	56
1.7. Електропровідність розчинів електролітів	60
1.8. Електрохімія	67
II. КОЛОЇДНА ХІМІЯ	84
2.1. Дисперсні системи та їх властивості	84
2.2. Електрокінетичні явища в колоїдних розчинах	89
2.3. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем	96
2.4. Оптичні властивості колоїдних систем	99
2.5. Мікрогетерогенні та грубодисперсні системи	104
2.6. Поверхневі явища й адсорбція	110
2.7. Розчини високомолекулярних сполук	120
2.8. Фізичні стани полімерів	125
2.9. Напівколоїди	128
2.10. Структурно-механічні властивості зв'язанодисперсних систем	133
III. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	135
3.1. Молекулярно-абсорбційна спектроскопія	135
3.2. Емісійна спектроскопія	153
3.3. Емісійна фотометрія полум'я	162
3.4. Метод атомно-абсорбційного спектрального аналізу	165
3.5. Люмінесцентний спектральний аналіз	175
3.6. Поляриметрія	183
3.7. Рефрактометрія	189
3.8. Потенціометрія	194
3.9. Кондуктометрія	202
3.10. Полярографія	208
3.11. Хроматографія	218
3.12. Дисперсійний аналіз	231
ЛІТЕРАТУРА	243

ВСТУП

Один з основоположників фізичної хімії – геніальний російський учений М.В. Ломоносов дав таке її визначення: “Фізична хімія – наука, яка повинна на основі положень і дослідів фізичних пояснити причину того, що проходить через хімічні операції в складних тілах”. Визначення Ломоносова залишається актуальним і сьогодні.

Фізична хімія вивчає різноманітні явища і процеси, що відбуваються в природі, і охоплює такі самостійні розділи науки як хімічна термодинаміка, будова речовини, хімічна кінетика, електрохімія та ін.

Закони фізичної хімії лежать в основі багатьох технологічних процесів одержання неорганічних і органічних речовин, зокрема, металів, сплавів, пластичних мас, хімічних волокон, лікарських препаратів, харчових продуктів. Тому виникнення і розвиток фізичної хімії, насамперед, диктувалися необхідністю створення нових технологій виробництва.

На методах фізичної хімії базується також технологічний контроль виробництва, зокрема, аналітичного визначення білків, вітамінів, жирів, цукрів, кислотності, вологості багатьох неорганічних речовин тощо.

Автори підготували посібник з фізичної і колоїдної хімії та фізико-хімічних методів дослідження для товарознавчих, експертних і технологічних спеціальностей вузів II–IV рівнів акредитації. У посібнику розглянуті питання фізичної і колоїдної хімії, а також основні фізико-хімічні методи аналізу, якими користуються при дослідженні продовольчих продуктів, сировини і матеріалів і які є основою для виробництва непродовольчих товарів.

У розділі “Фізична хімія” розглядається будова речовини, хімічна кінетика та хімічна рівновага; вплив різних факторів на протікання хімічних реакцій і зсув хімічної рівноваги; хімічна термодинаміка. При розгляді фазових рівноваг особливу увагу приділено діаграмам стану, прогнозуванню властивостей матеріалів на основі побудованих діаграм і використанню сплавів з відповідними властивостями для виробництва непродовольчих товарів. Розглядаються також розчини, електроліти, електропровідність розчинів.

Розділ “Колоїдна хімія” присвячений вивченню дисперсних систем, їх властивостей, електрокінетичних явищ у колоїдних розчинах. Розглядаються також теоретичні засади адсорбції, що лежать в основі хроматографічних методів аналізу, фізико-хімія високомолекулярних сполук і їх розчинів.

У розділі “Фізико-хімічні методи дослідження” дається характеристика оптичних та електрохімічних методів аналізу, розглядаються теоретичні засади методів, способи визначення концентрації речовин.

У посібнику наводяться методики дослідження деструкції текстильних матеріалів, світлостійкості барвників, визначення окремих мікроелементів тощо.

При розгляді хроматографічних методів аналізу наводяться їх класифікація і методики хроматографічного розділення амінокислот, пігментів, барвників.

У методах аналізу, що базуються на властивостях дисперсних систем, особлива увага приділяється седиментаційному та ситовому аналізам, що використовуються для дослідження порошкоподібних матеріалів.

Посібник рекомендований студентам товарознавчих, експертних і технологічних спеціальностей. Він буде також корисним для аспірантів і наукових співробітників, які досліджують фізико-хімічні властивості товарів, для працівників експертних лабораторій і лабораторій контролю за якістю продукції.

Автори висловлюють подяку асистенту кафедри хімії та фізики Львівської комерційної академії Гузію А.В. за допомогу в оформленні рукопису.

I. ФІЗИЧНА ХІМІЯ

1.1. Будова речовини

Залежно від температури і тиску більшість речовин можуть перебувати в трьох агрегатних станах: газоподібному, рідкому і твердому.

Деякі речовини перебувають тільки у твердому і газоподібному станах. Наприклад, йод, нафталін при нагріванні переходять з твердого в газоподібний стан. Такі полімерні речовини як крохмаль, білки, каучук не можуть бути одержані в газоподібному стані. Багато твердих речовин ($CaCO_3$, NH_4NO_3 , $(NH_4)_2CO_3$) при нагріванні розкладаються і при нормальному тиску не існують ні в рідкому, ні в газоподібному станах. Агрегатні стани речовин визначаються силами міжмолекулярної взаємодії.

У газах відстані між молекулами великі, а сили притягання між ними дуже малі. Тому гази мають невелику густину, легко стискаються, добре змішуються один з одним і поширюються у будь-якому наданому їм об'ємі.

У рідинах відстані між молекулами невеликі, а сили взаємодії між ними значно сильніші. Молекули рідин здійснюють коливальні та поступальні рухи, що зумовлюють текучість рідин. При стисканні рідин сили відштовхування між молекулами значно зростають і їх об'єм практично не змінюється.

Тверді тіла побудовані з молекул, атомів, іонів, розташованих у відповідних точках простору. При уявному з'єднанні цих точок одержуємо просторовий каркас, який називається кристалічною решіткою (решіткою). З огляду на природу структурних одиниць, які знаходяться у вузлах, існують такі типи кристалічних решіток: іонні, атомні (ковалентні і металічні) та молекулярні.

Газоподібний стан речовини

Гази при низьких тисках, високих температурах і при умовах, що наближаються до нормальних, називаються *ідеальними*. В ідеальних газах відстані між молекулами настільки великі, що між ними практично відсутні сили притягання. Розміром і об'ємом молекул, у порівнянні із загальним об'ємом системи, можна знехтувати. Нормальні умови: $P = 101325 \text{ Па}$ (760 мм рт.ст.); $T = 273 \text{ К}$ (0°C).

Стан ідеального газу описується рівнянням Менделєєва-Клапейрона:

$$pV=nRT,$$

де p – тиск газу;
 V – об'єм газу;
 n – кількість газоподібної речовини;
 R – універсальна газова стала;
 T – абсолютна температура.

При підвищенні тиску і зниженні температури відстані між молекулами зменшуються, а сили притягання збільшуються. Концентрація молекул в одиниці об'єму зростає і об'ємом молекул, у порівнянні із загальним об'ємом системи, знехтувати не можна. Стан такого реального газу описується рівнянням Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

де v – об'єм одного моля газу;
 a, b – сталі величини;
 $\frac{a}{v^2}$ – поправка на взаємне притягання молекул;
 b – величина, яка характеризує власний об'єм молекул газу.

Рідкий стан речовини

Рідини мають складнішу внутрішню будову, ніж гази. Сили притягання між молекулами рідин достатньо великі. Тепловий рух молекул складається з коливального і поступального рухів. Молекули не відходять далеко одна від одної при тепловому русі внаслідок міжмолекулярної взаємодії. У рідинах існує деяка впорядкованість розміщення молекул у просторі в окремих маленьких об'ємах. Біля кожної молекули рідини спостерігається закономірне розміщення інших молекул. Ця закономірність порушується при збільшенні відстані від цієї молекули внаслідок хаотичного теплового руху. На відміну від твердих тіл, у яких спостерігається закономірне чергування частинок по всьому об'ємі кристалів (“дальній порядок”), у рідинах існує так званий “ближній порядок”.

Унаслідок значних сил зчеплення між молекулами рідини має велике значення внутрішнього тиску. Наприклад, внутрішній тиск води при 373 K дорівнює $2,05 \cdot 10^9$ Н/м². Рідини, як і тверді тіла, не стискаються. Їх об'єм практично не змінюється в залежності від тиску. Наприклад, при підвищенні тиску у 500 разів при 293 K об'єм води зменшується всього у 1,022 рази.

Рідини поділяються на **полярні** та **неполярні**. Неполярні рідини складаються з неполярних молекул, а полярні – з полярних. Полярність молекул впливає на властивості рідин. Полярні молекули мають дипольну будову. Дипольні молекули взаємодіють між собою за рахунок електростатичного притягування протилежно заряджених частин, внаслідок чого в рідинах утворюються агрегати молекул. Ці агрегати називаються асоціатами, а рідини, в яких утворюються агрегати молекул, – асоційованими. До сильно асоційованих рідин відносяться вода, спирти, оцтова кислота, рідкий аміак, молекули яких асоціюють за рахунок утворення між ними водневого зв'язку. Асоціація молекул рідин зменшується з підвищенням температури внаслідок посилення теплового руху молекул. Асоційовані рідини мають велику теплоємність, високу температуру кипіння, теплоту пароутворення, коефіцієнт заломлення, діелектричну проникність.

Рідини характеризуються фізичними параметрами:

- ρ – густиною;
- t_s – температурою замерзання;
- t_k – температурою кипіння;
- $T_{кр}$ – критичною температурою;
- ϵ – діелектричною проникністю;
- n_D – коефіцієнтом заломлення;
- σ – коефіцієнтом поверхневого натягу;
- η – коефіцієнтом внутрішнього тертя.

В'язкість рідин

Розглянемо випадок протікання рідини через вузьку трубку (рис. 1).

Рідину, що протікає через вузьку трубку, умовно розділимо на декілька шарів і розглянемо їх рух. Шар рідини 1, що прилягає до трубки, – нерухомий. Наступний шар 2, переміщуючись, зазнає опору нерухомого шару 1. Між шарами виникає тертя. Швидкість руху шарів стає більшою при наближенні до осі трубки. Найбільшу швидкість має шар, що рухається за віссю трубки. Швидкості руху шарів рідини розподіляються за параболою.

Опір, що виникає всередині рідини при переміщенні одних шарів відносно інших, називається **в'язкістю** або **внутрішнім тертям**. Сила внутрішнього тертя визначається за рівнянням Ньютона:

$$F = \eta \frac{dv}{dx} S ,$$

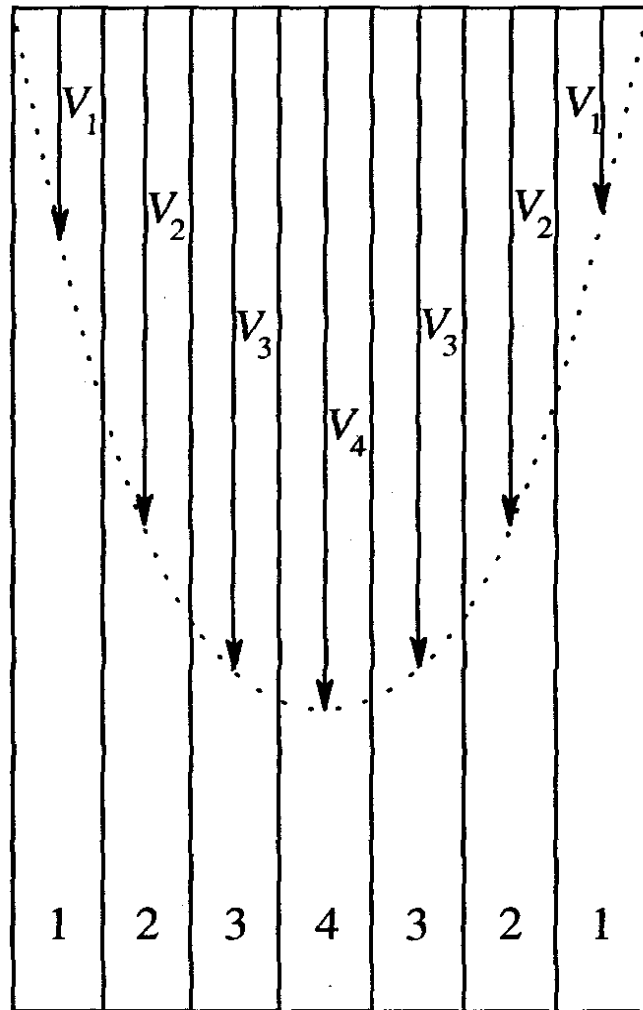


Рис.1. Схема переміщення шарів рідини при витіканні через вузьку трубку.

де F – сила тертя в ньютонках, H ;

$\frac{dv}{dx}$ – градієнт швидкості в напрямку, перпендикулярному до напрямку руху рідини, m/c ;

S – площа поверхні двох шарів, що переміщуються один відносно другого, m^2 ;

η – коефіцієнт внутрішнього тертя.

Якщо прийняти, що $F = 1 H$, $\frac{dv}{dx} = 1 m/c$ на $1 m$, $S = 1 m^2$, то $F = \eta$.

Коефіцієнт внутрішнього тертя дорівнює силі тертя в ньютонках, яка виникає між шарами площею в $1 m^2$ при градієнті швидкості між ним $\frac{dv}{dx} = 1 m/c$

на 1 м. Коефіцієнт внутрішнього тертя називається *коефіцієнтом в'язкості* або динамічною в'язкістю. Коефіцієнт в'язкості (динамічна в'язкість) виражається в $\frac{Н \cdot с}{м^2} = Па \cdot с$.

У розрахунках часто використовують величину кінематичної в'язкості:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho},$$

де ρ – густина рідини, $кг/м^3$.

Кінематична в'язкість виражається в $м^2/с$.

В'язкість рідин залежить від їх природи, температури, тиску і змінюється в широких межах. В'язкість деяких рідин при $20^\circ C$ наведена в таблиці 1.

Таблиця 1

В'язкості деяких рідин при температурі $20^\circ C$

Рідина	$\eta \cdot 10^3, Па \cdot с$
Діетиловий ефір	0,243
Метанол	0,584
Бензол	0,650
Вода	1,005
Етанол	1,190

З підвищенням температури в'язкість рідин зменшується, а з підвищенням тиску – збільшується. В'язкість розчинів залежить від їх концентрації. Величина, зворотня до в'язкості, називається текучістю f :

$$f = \frac{1}{\eta}, \quad \frac{м^2}{Н \cdot с} = Па^{-1} \cdot с^{-1}.$$

Існують різні методи визначення в'язкості рідин і розчинів:

- за допомогою капілярного віскозиметра Уббеллоде;
- за допомогою ротаційного віскозиметра Воларовича;
- за визначенням швидкості падіння шарика у в'язкому середовищі з використанням закону Стокса.

Найпростішим і найпоширенішим методом визначення в'язкості є метод віскозиметрії з використанням капілярного віскозиметра (рис.2).

Визначення в'язкості базується на вимірюванні часу витікання певного об'єму рідини через капіляр від мітки *A* до мітки *B* під дією власної ваги. На практиці найчастіше визначають відносну в'язкість, тобто відношення в'язкості досліджуваної рідини, до в'язкості стандартної рідини з відомою в'язкістю. Як стандартну рідину, переважно використовують дистильовану воду. Відносна в'язкість досліджуваної рідини дорівнює:

$$\eta_{\text{відн.}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0},$$

де $\eta_{\text{відн.}}$ – відносна в'язкість;
 η – в'язкість досліджуваної рідини;
 η_0 – в'язкість стандартної рідини;
 t – час витікання через капіляр досліджуваної рідини;
 t_0 – час витікання через капіляр стандартної рідини;
 ρ – густина досліджуваної рідини;
 ρ_0 – густина стандартної рідини.
 За цією формулою, в'язкість рідини дорівнює:

$$\eta = \frac{\eta_0 \rho t}{\rho_0 t_0}.$$

Твердий стан речовини

Переважно тверді речовини мають кристалічну будову. У вузлах кристалічних решіток цих речовин знаходяться молекули, іони, атоми.

До речовин з молекулярною решіткою відносяться кристали аргону, льоду тощо. Кристалічна решітка аргону зображена на рис.3.

У вузлах атомно-іонної решітки розміщені іони металу, між якими вільно рухаються електрони (електронний газ). Прикладом такої кристалічної решітки є решітка натрію (рис.4).

Кристали алмазу мають атомно-ковалентну решітку. Атоми вуглецю зв'язані між собою ковалентними зв'язками з високою енергією взаємодії (рис.5).

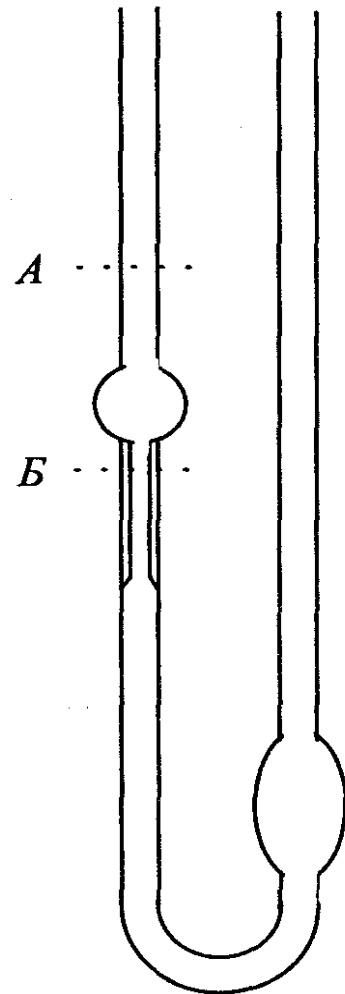


Рис. 2. Капілярний віскозиметр.

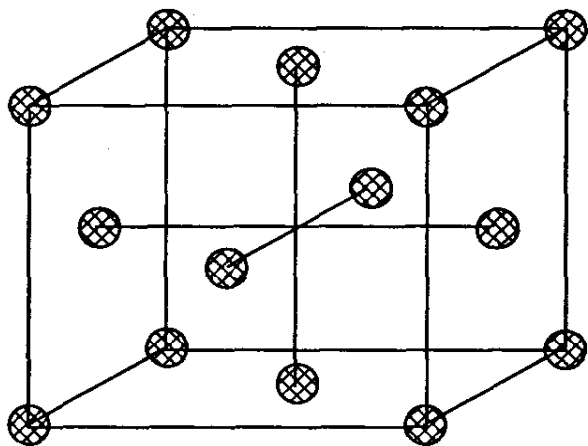


Рис.3. Кристалічна решітка аргону.

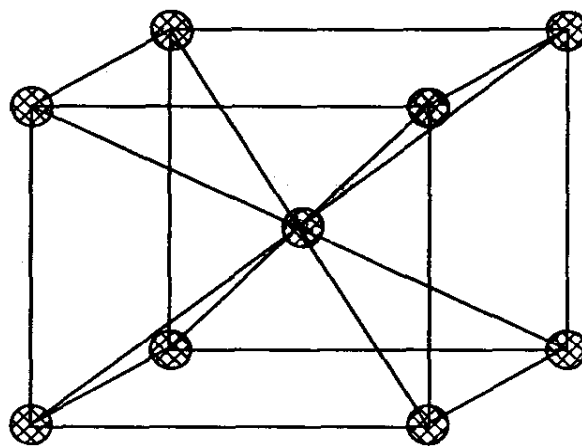


Рис.4. Кристалічна решітка натрію.

У вузлах іонної кристалічної решітки по чергово розміщені катіони та аніони, зв'язані між собою силами електростатичного притягання. Прикладом такої решітки є решітка хлориду натрію (рис.6).

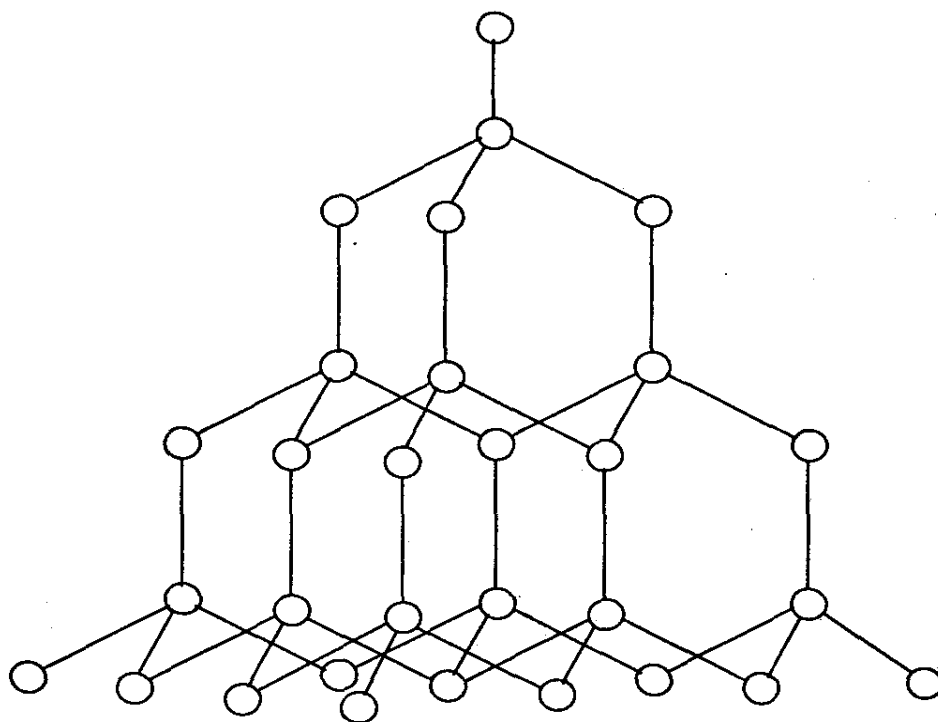


Рис.5. Кристалічна решітка алмазу.

Речовини з молекулярною решіткою мають невелику твердість і низьку температуру плавлення.

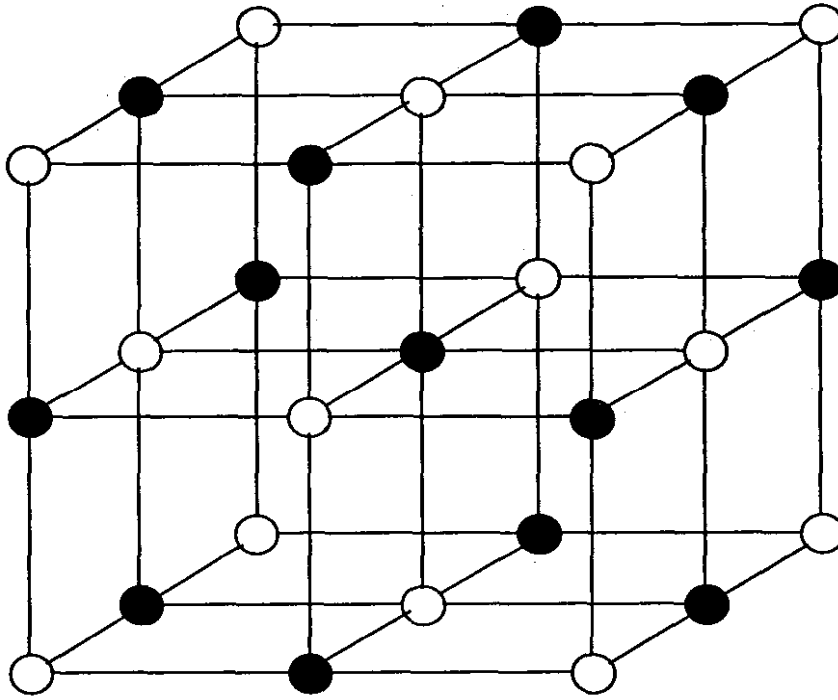


Рис.6. Кристалічна решітка хлориду натрію:

● – іони Na^+ ; ○ – іони Cl^- .

Сполуки з атомно-іонною решіткою міцніші, ніж сполуки з молекулярною решіткою, але слабші за сполуки з атомно-ковалентною решіткою.

Речовини з атомно-ковалентною решіткою мають високу твердість, тугоплавкі та практично нерозчинні в жодних розчинниках.

Сполуки з іонною решіткою мають меншу міцність, ніж сполуки з атомно-ковалентною решіткою, але вони міцніші за сполуки з молекулярною решіткою. Температура плавлення цих сполук достатньо висока.

Питання для повторення

1. У яких агрегатних станах перебувають речовини?
2. Охарактеризувати рівняння Ван-дер-Ваальса.
3. Що таке динамічна та кінематична в'язкість рідин?
4. Як вимірюють в'язкість рідин за допомогою капілярного віскозиметра?
5. Охарактеризувати основні типи кристалічних решіток для твердих речовин.

1.2. Хімічна кінетика. Хімічна рівновага

Кінетика хімічних процесів – це вчення про швидкість їх протікання в залежності від різних факторів: концентрації реагуючих речовин, температури, наявності каталізатора.

Якщо реакція протікає в гетерогенній системі, то вона проходить на межі розділу фаз, а якщо в гомогенній системі – то в усьому об'ємі системи.

Швидкість реакції в *гетерогенній системі* визначається рівнянням:

$$v_{\text{гет}} = \Delta n / S \Delta t,$$

де Δn – зміна числа молів однієї з реагуючих речовин за проміжок часу Δt ;

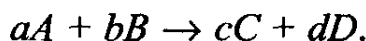
S – площа межі розділу фаз.

Швидкість реакції в *гомогенній системі* визначається за рівнянням:

$$v_{\text{гом}} = \pm \Delta C / \Delta t,$$

де ΔC – зміна концентрації однієї з реагуючих речовин за проміжок часу Δt .

Розглянемо реакцію



Швидкість реакції можна визначити за зміною концентрації одного з продуктів реакції, наприклад, речовини D (рис.7а), або за зміною концентрації однієї з вихідних речовин, наприклад, речовини A (рис.7б).

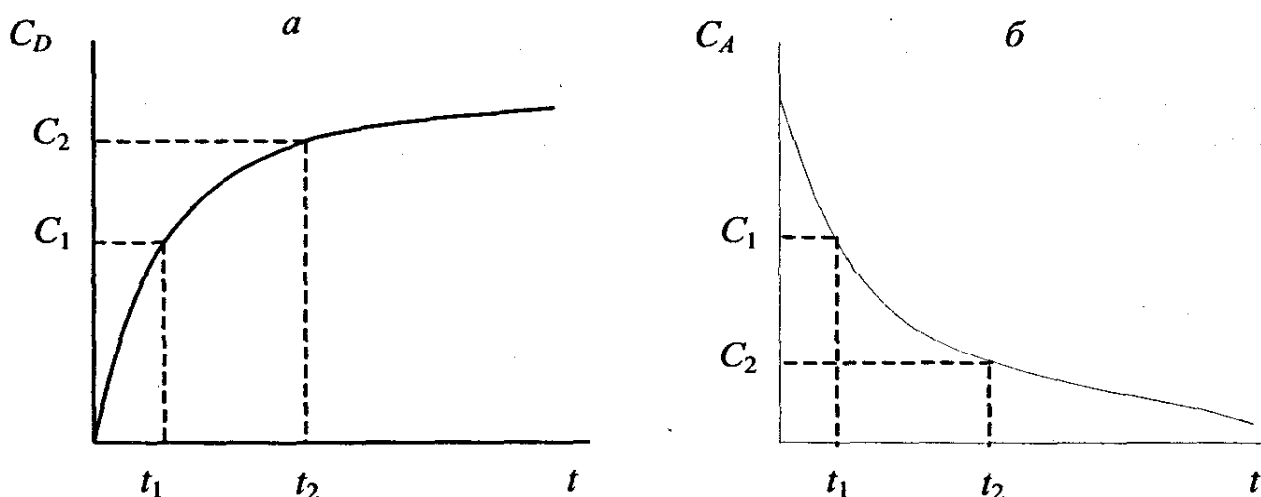


Рис.7. Зміна концентрації продуктів реакції (а) та вихідних речовин (б) у процесі хімічної реакції.

$$v_{\text{гом}} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$$v_{\text{гом}} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

У загальному випадку швидкість реакції рівна: $v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$.

Істинна швидкість реакції в даний момент часу визначається за тангенсом кута нахилу дотичної, проведеної до кривої, що відображає зміну концентрації однієї з реагуючих речовин з часом (рис.8):

$$v_{\text{ист}} = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t},$$

$$v_{\text{ист}} = \text{tg} \alpha.$$

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, температури і наявності каталізатора і визначається законом діючих мас: швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам при відповідних речовинах:

$$v = k[A]^a[B]^b.$$

де k – константа швидкості реакції.

Константа швидкості – це швидкість реакції за умови, що концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль/л або їх добуток дорівнює одиниці. Константа швидкості реакції k залежить від природи реагуючих речовин,

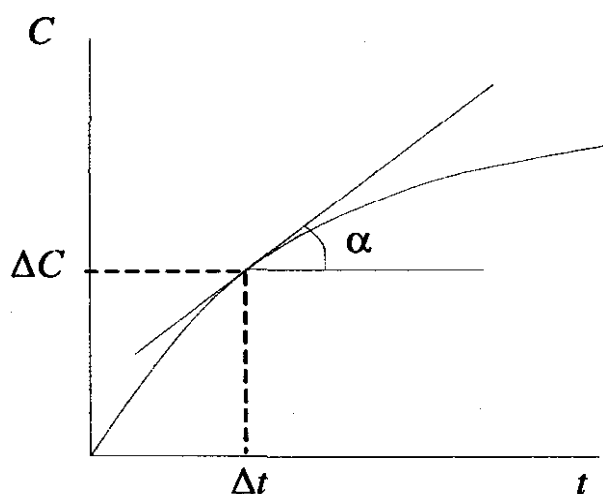


Рис.8. Визначення істинної швидкості хімічної реакції.

температури, присутності каталізатора і не залежить від концентрації реагуючих речовин. Швидкість реакцій для наведених реакцій визначається за відповідними рівняннями:



Вплив температури на швидкість хімічної реакції

Залежність швидкості реакції від температури виражається **рівнянням Вант-Гоффа**:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

де v_{t_2} – швидкість реакції при температурі t_2 ;

v_{t_1} – швидкість реакції при температурі t_1 ;

γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, який показує у скільки разів збільшується швидкість реакції при підвищенні температури на 10 градусів. Величина γ має значення в межах від 2 до 4:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}.$$

Точніше залежність швидкості реакції від температури виражається рівнянням Арреніуса:

$$\lg k = B - \frac{A}{T},$$

де A, B – сталі величини;
 T – абсолютна температура.

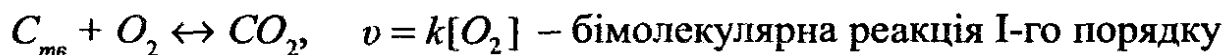
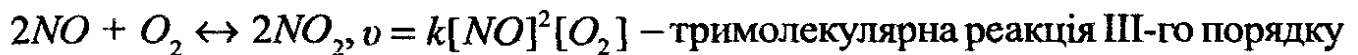
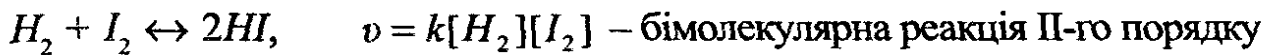
Класифікація хімічних реакцій

Хімічні реакції класифікують:

- за молекулярністю;
- за порядком.

Молекулярність реакції визначається числом молекул, які беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії.

Порядок реакції визначається за законом діючих мас. Порядок реакції дорівнює сумі показників ступенів при концентраціях реагуючих речовин у рівнянні закону діючих мас. Розглянемо наступні реакції:



Реакція першого порядку:

Розглянемо реакцію $I_2 \leftrightarrow 2I$. Для неї:

$$v = kC; \quad v = -\frac{dC}{dt} = kC; \quad -\frac{dC}{C} = k \cdot dt;$$

$$-\int \frac{dC}{C} = k \int dt; \quad -\ln C = kt + B; \quad \text{При } t = 0, \quad C = C_0, \quad -\ln C_0 = B;$$

$$-\ln C_t = kt - \ln C_0; \quad kt = \ln C_0 - \ln C_t;$$

$$kt = \ln \frac{C_0}{C_t}; \quad k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C_t};$$

$$\frac{C_0}{C_t} = e^{kt}; \quad \frac{C_t}{C_0} = e^{-kt};$$

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}.$$

Залежність C_t від t має експоненціальний характер (рис.9).

Для характеристики швидкості реакції часто користуються величиною періоду напіврозпаду τ . Період напіврозпаду – це проміжок часу, протягом якого реагує половина взятої кількості речовини. **Період напіврозпаду** для реакцій першого порядку обернено пропорційний константі швидкості:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k}.$$

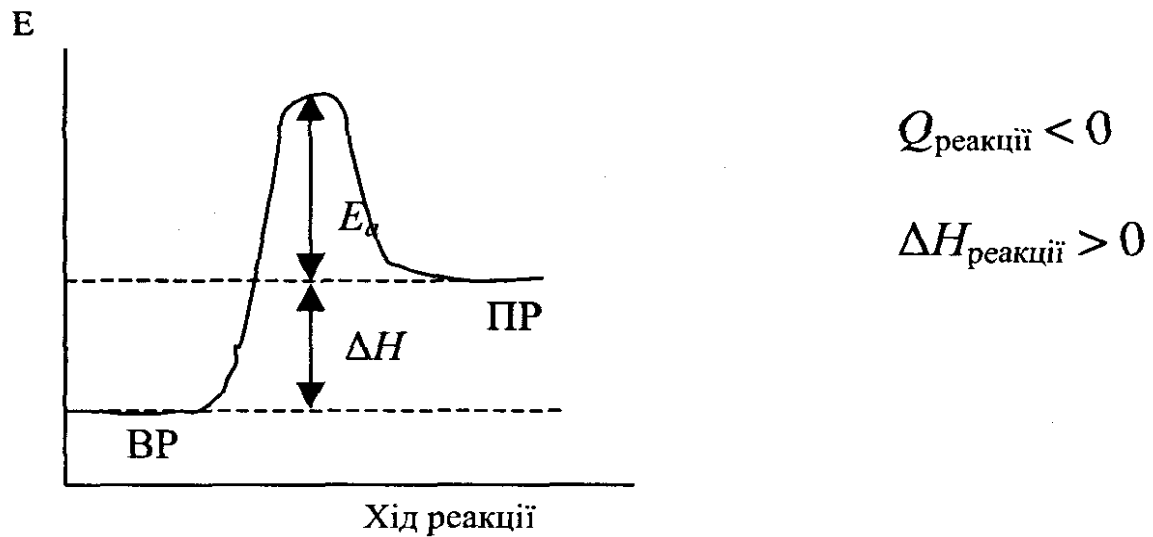


Рис.11. Енергетична схема реакції з негативним тепловим ефектом.

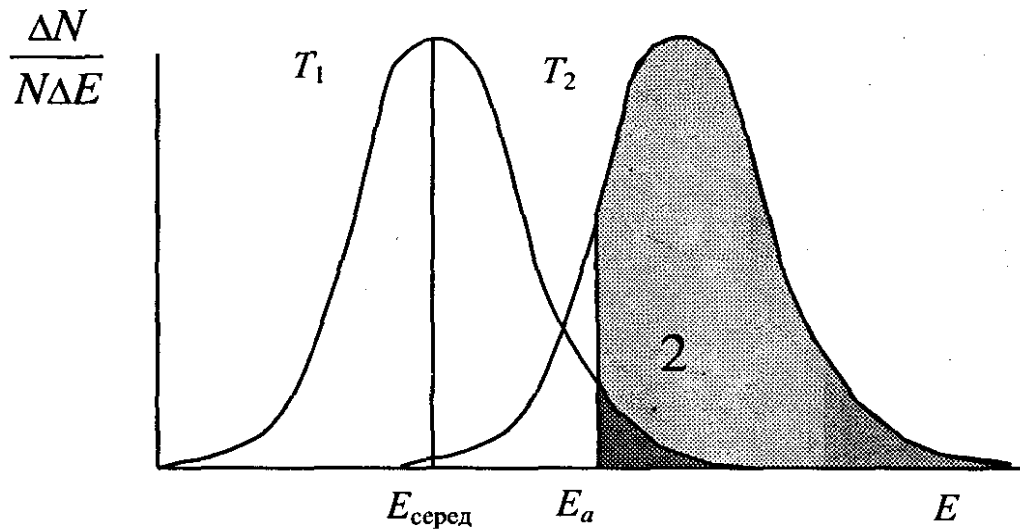


Рис.12. Розподіл молекул газу за кінетичною енергією при температурі T_1 і T_2 ,

N – загальне число молекул;

ΔN – число молекул, які мають енергію в проміжку ΔE .

Число активних молекул визначається заштрихованою ділянкою 2.

Розрахунок енергії активації

Згідно з теорією Арреніуса в хімічну взаємодію вступають тільки ті молекули, які мають енергію, вищу від енергії активації E_a . Швидкість реакції пропорційна числу зіткнень. Число зіткнень молекул, які призводять до хімічної взаємодії, зв'язане із загальним числом зіткнень рівнянням Арреніуса:

$$Z_{акт} = Z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

де $Z_{акт}$ – число зіткнень, що призводять до хімічних взаємодій;
 Z_0 – загальне число зіткнень.

Число зіткнень молекул пропорційне швидкості реакції:

$$v = v_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Швидкість реакції пропорційна константі швидкості:

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

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Проведемо реакцію при температурах T_1 і T_2 :

$$\text{При } T_1: \ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1}.$$

$$\text{При } T_2: \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2}.$$

Тоді:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2};$$

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

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \text{рівняння Арреніуса.}$$

Для розрахунку E_a будують графік залежності $\ln k - \frac{1}{T}$ (рис. 13).

Згідно з цим графіком $\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_a}{R}$, тоді:

$$E_a = R \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

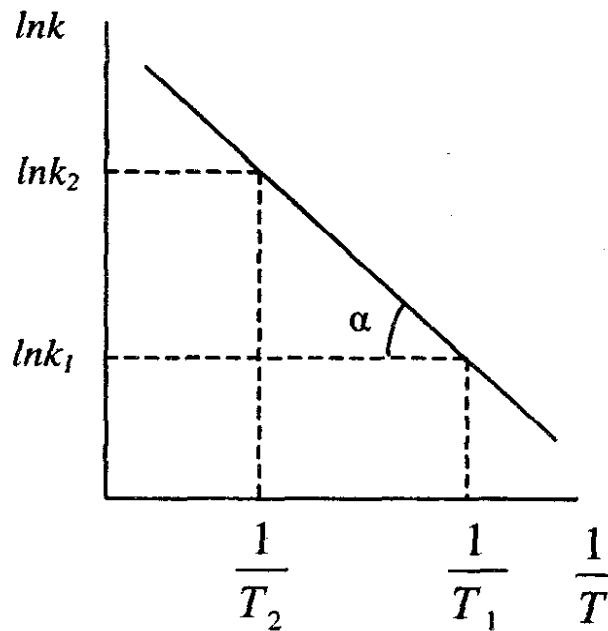
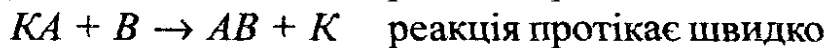
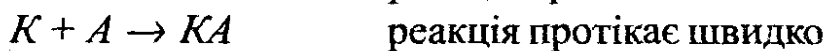
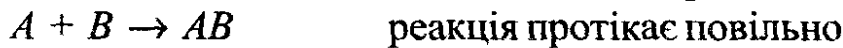


Рис.13. Графік для розрахунку енергії активації.

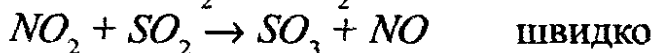
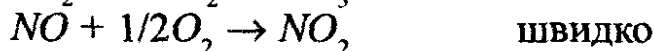
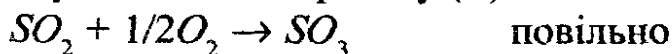
Каталізатори

Каталізатори – це речовини, які змінюють швидкість хімічної реакції і залишаються в незмінному вигляді в кінці реакції. Розглянемо реакцію між речовинами *A* і *B* у присутності каталізатора *K*:



Каталізатор збільшує швидкість хімічної реакції.

На практиці для одержання сульфатного ангідриду використовують реакцію окиснення сульфітного ангідриду киснем. Як каталізатор використовують оксид нітрогену (II):



Збільшення швидкості реакції відбувається за рахунок зниження каталізатором енергії активації хімічної реакції (рис. 14), внаслідок чого число активних молекул зростає.

Каталізатори поділяються на гомогенні та гетерогенні. *Гомогенними* називаються каталізатори, які знаходяться в одній фазі з реагуючими речовинами. *Гетерогенні* каталізатори – це каталізатори, які знаходяться в різних фазах з реагуючими речовинами.

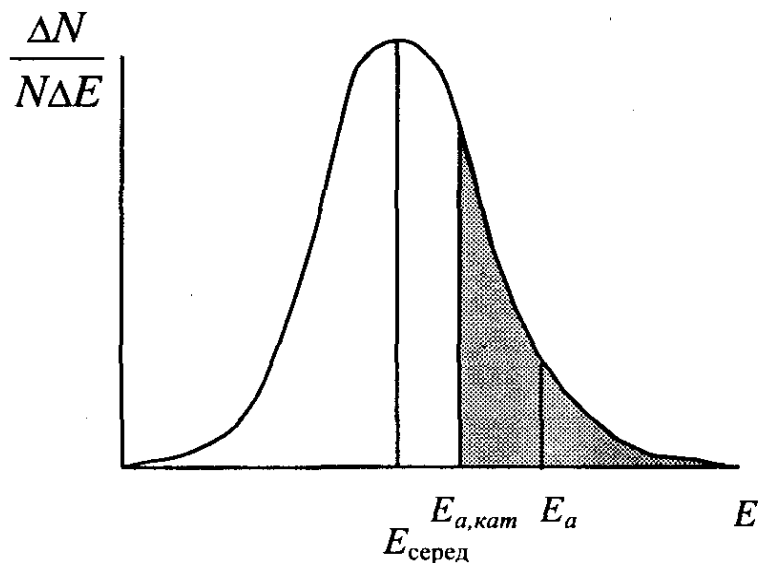


Рис. 14. Вплив каталізатора на число активних молекул.

Зворотні реакції

За направленістю всі реакції поділяють на зворотні та незворотні.

Зворотні реакції характеризуються станом динамічної рівноваги. У стані рівноваги швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної.

Для реакції $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 92 \text{ кДж}$:

$$v_{пр} = k_1[H_2]^3[N_2],$$

$$v_{зв} = k_2[NH_3]^2,$$

$$v_{пр} = v_{зв},$$

$$k_1[H_2]^3[N_2] = k_2[NH_3]^2,$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]},$$

де K – константа рівноваги.

Константа рівноваги K залежить від природи реагуючих речовин, температури, і не залежить від присутності каталізатора. Каталізатор однаково змінює швидкість як прямої, так і зворотної реакцій.

Стан хімічної рівноваги може бути зміщений за принципом Ле-Шательє: якщо на систему діє певний фактор, то рівновага зміщується так, щоб зменшити дію даного фактора.

Константа рівноваги K зв'язана зі зміною вільної енергії Гіббса:

$$\Delta G = -RT \ln K .$$

Наведене рівняння є рівнянням ізотерми хімічного процесу, яке зв'язує зміну вільної енергії Гіббса з константою рівноваги процесу:

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} ;$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} .$$

Питання для повторення

1. Що розуміють під швидкістю хімічної реакції?
2. Закон діючих мас. Фізичний зміст константи швидкості хімічної реакції.
3. Охарактеризувати поняття: молекулярність і порядок реакції.
4. Вивести кінетичне рівняння реакції першого порядку.
5. Як впливає температура на швидкість хімічної реакції?
6. Пояснити енергетичну схему реакції. Енергія активації.
7. Методика розрахунку енергії активації.
8. Каталізатори. Гомогенний і гетерогенний каталіз. Інгібітори.
9. Що таке зворотні реакції, хімічна рівновага, константа хімічної рівноваги?
10. Зміщення хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє.

1.3. Засади хімічної термодинаміки

Термодинаміка вивчає загальні закони взаємного перетворення енергії з однієї форми в іншу. *Хімічна термодинаміка* – це розділ фізичної хімії, що вивчає перетворення енергії в хімічних процесах, таких як хімічні реакції, розчинення, плавлення, випаровування, сублімація, поліморфні перетворення, з'ясовує принципову можливість самовільного протікання цих процесів.

У термодинаміці використовують поняття “*термодинамічна система*”. Обмежена якимось чином частина фізичного світу, будь-який матеріальний об'єкт, умовно відокремлений від навколишнього середовища, називається *термодинамічною системою*. При взаємодії такої системи з навкіллям, вона може одержувати або віддавати енергію у вигляді теплоти (роботи). Наприклад, гарячий кусок металу (термодинамічна система) віддає тепло холодному. Обмін системи з навколишнім середовищем за рахунок дифузії призводить до рівномірного розподілу частинок по всьому об'єму системи. Якщо система не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією, то вона називається *ізолюваною*. Якщо система обмінюється з навкіллям тільки енергією, то вона називається *закритою*. У випадку, коли система обмінюється з навколишнім середовищем і речовиною, і енергією, то така система є *відкритою*.

Стан термодинамічної системи визначається фізичними характеристиками, так званими *параметрами*: m – маса, V – об'єм, p – тиск, T – температура, n – кількість речовини, C – теплоємність.

Якщо параметри з часом не змінюються, то система називається рівноважною.

При зміні параметрів системи змінюється її стан, тобто проходить термодинамічний процес. Процес при сталій температурі називається *ізотермічним*, при сталому тиску – *ізобарним*, при сталому об'ємі – *ізохорним*, а при відсутності обміну теплоти з навколишнім середовищем – *адіабатичним*.

Стан системи описується такими термодинамічними функціями: U – внутрішня енергія, H – ентальпія, S – ентропія, G – вільна енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал), F – вільна енергія Гельмгольца (ізохорно-ізотермічний потенціал). Наведені термодинамічні функції є функціями стану системи.

Коли процес протікає при сталому тиску (ізобарний процес), то робота дорівнює:

$$dA_M = p \cdot dV ,$$

$$\text{або ж } A_M = p \cdot (V_2 - V_1),$$

де A_M – максимальна робота розширення; p – тиск; V – об'єм системи.

Використавши рівняння Менделєєва-Клапейрона для одного моля газу $p \cdot V = R \cdot T$, отримаємо:

$$p \cdot V_1 = R \cdot T_1 \text{ і } p \cdot V_2 = R \cdot T_2.$$

Тому робота розширення при ізобарному процесі розраховується за формулою:

$$A_M = R \cdot T_2 - R \cdot T_1 = R \cdot (T_2 - T_1).$$

Для n молів газу робота розширення дорівнює:

$$A_M = n \cdot R \cdot (T_2 - T_1).$$

При ізохорному процесі ($\Delta V = 0$) робота розширення не виконується.

Коли процес протікає за сталої температури (ізотермічний процес), робота розширення дорівнює:

$$dA_M = R \cdot T \cdot \frac{dV}{V}.$$

Звідси:

$$A_M = R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{ або } A_M = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

При адіабатичному процесі ($T_2 > T_1$) робота розширення виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії системи:

$$dA_M = C_V \cdot dT,$$

$$dA_M = C_V \cdot (T_2 - T_1),$$

де C_V - теплоємність газу при сталому об'ємі.

Теплоємність – це кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання тіла на один градус. Щоб нагріти тіло від температури T_1 до температури T_2 , потрібно затратити кількість теплоти Q :

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT,$$

де C – істинна теплоємність.

Звідси:

$$C = \frac{dq}{dT}.$$

У випадку *сталого* стану системи при відсутності фазових переходів використовують середню теплоємність:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}.$$

Величини \bar{C} та C пов'язані між собою рівнянням:

$$C = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT.$$

На практиці користуються питомою ($C_{\text{пит.}}$) і молярною (C_M) теплоємностями. **Питома теплоємність** – це теплоємність, віднесена до одного грама речовини, і дорівнює кількості теплоти, необхідної для нагрівання одного грама речовини на один градус. **Молярна теплоємність** – це теплоємність, віднесена до одного моля речовини, і дорівнює кількості теплоти, необхідної для нагрівання одного моля речовини на один градус. Між цими теплоємностями існує зв'язок:

$$C_M = C_{\text{пит.}} \cdot M,$$

де M – мольна маса речовини.

Для ізобарних процесів використовують теплоємність при сталому тиску C_p , а для ізохорних процесів – теплоємність при сталому об'ємі C_v .

Кількість теплоти, необхідна для нагрівання певної кількості речовини від температури T_1 до T_2 , для ізобарних процесів розраховується за рівнянням:

$$Q_p = n \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1).$$

Аналогічно для ізохорних процесів використовують співвідношення:

$$Q_v = n \cdot C_v \cdot (T_2 - T_1).$$

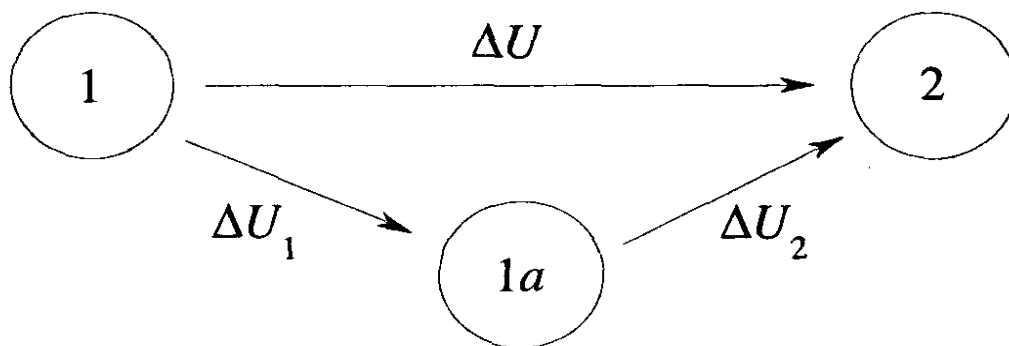
Внутрішня енергія системи

Усі тіла в природі, незалежно від агрегатного стану, мають певний запас внутрішньої енергії. Ця енергія складається з кінетичної енергії моле-

кул та містить енергії поступального і обертового рухів, енергію руху атомів у молекулі, енергію електронів, внутрішньоядерну енергію, енергію взаємодії частинок. Кінетична енергія руху самого тіла і потенціальна енергія положення його в просторі у внутрішню енергію не входять.

Внутрішня енергія залежить тільки від параметрів стану системи, тобто є функцією стану системи. Абсолютне значення внутрішньої енергії визначити практично неможливо, але можна виміряти її зміну в хімічному процесі. Якщо система з внутрішньою енергією U_1 переходить в стан з енергією U_2 , то зміна внутрішньої енергії ΔU не залежить від шляху переходу, а тільки від початкового і кінцевого стану системи.

Систему можна перевести із стану 1 в стан 2 безпосередньо, або через проміжний стан 1а:



При цьому зміна внутрішньої енергії системи дорівнює:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 .$$

Перший закон термодинаміки

Одним з найважливіших законів природи є *закон збереження енергії*, відкритий Ломоносовим та експериментально доведений Майєром, суть якого полягає в тому, що енергія у всіх явищах природи безслідно не зникає і не з'являється, а перетворюється з однієї форми в іншу. Всезагальним частковим випадком цього закону є *перше начало термодинаміки*, згідно з яким: *зміна внутрішньої енергії системи може відбуватися тільки внаслідок притоку (відтоку) енергії з навколишнього середовища в формі теплоти або роботи.*

Як приклад, розглянемо таку просту термодинамічну систему як газ, що знаходиться в циліндрі під поршнем (рис.15). При підводі до системи теплоти Q газ нагрівається (збільшується внутрішня енергія U) і розширюється (здійснюється робота A). Затрачена теплота Q іде на збільшення внутрішньої енергії та на виконання роботи:

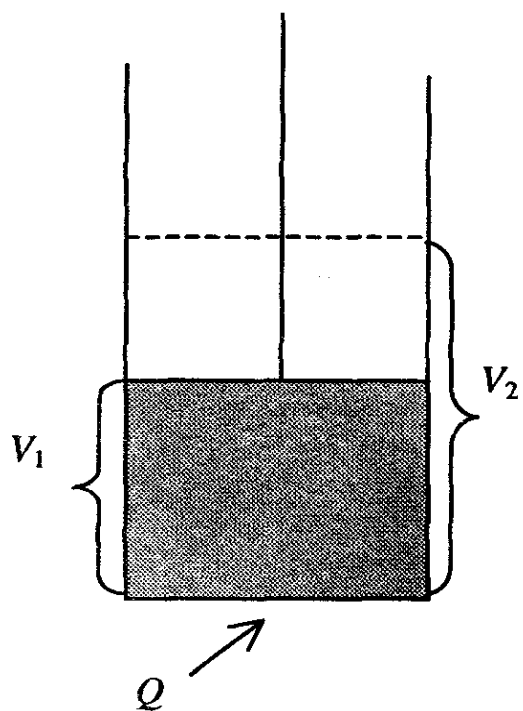


Рис.15. Зміна об'єму системи при підведенні до неї теплоти з навколишнього середовища.

Функція $U + pV$ називається *ентальпією* і позначається H . Ентальпія є функцією стану системи. Оскільки U є функцією стану, а p і V – параметри стану, то і $H = U + pV$ є також функцією стану системи. Для ізобарного процесу одержимо:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H .$$

З цього рівняння видно, що теплота, підведена (відведена) до системи при сталому тиску, дорівнює зміні ентальпії системи.

Якщо процес протікає при сталому об'ємі ($V_2 = V_1$), то з рівняння

$$Q = \Delta U + p(V_2 - V_1) ,$$

одержимо:

$$Q_v = \Delta U .$$

Підведена (відведена) до системи теплота при сталому об'ємі витрачається на зміну внутрішньої енергії системи.

Різниця між ΔU і ΔH для газових систем досить помітна. Якщо нагрівати газ при сталому об'ємі, то вся теплота буде спрямована на збільшення

$$Q = \Delta U + A ,$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії системи;

A – механічна робота (робота розширення газу).

Це рівняння аналітично визначає перший закон термодинаміки.

Для процесів при сталому тиску робота розширення визначається рівнянням:

$$A = p(V_2 - V_1) ,$$

Звідси:

$$Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1) ,$$

$$\text{або } Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 ,$$

звідки:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) .$$

внутрішньої енергії ΔU , якщо ж нагрівати газ за сталого тиску, то газ буде розширюватись і частина теплоти ΔH піде на зміну внутрішньої енергії ΔU , а частина – на роботу розширення $p\Delta V$.

Для твердих і рідких тіл різниця між ΔU і ΔH незначна, оскільки об'єм їх при нагріванні змінюється незначно.

Термохімія. Закон Гесса

При хімічних перетвореннях проходить зміна внутрішньої енергії (ентальпії) системи. Як правило, $U(\Delta H)$ речовин до реакції відрізняються від $U(\Delta H)$ речовин після реакції. Якщо внутрішня енергія продуктів реакції менша від внутрішньої енергії вихідних речовин, то енергія виділяється у вигляді тепла. Процеси, що протікають з виділенням тепла в навколишнє середовище, називаються *екзотермічними*, з поглинанням – *ендотермічними*, а без обміну енергією з навкіллям – *адіабатичними*. Кількість теплоти, що виділяється або поглинається при реакції, називається тепловим ефектом реакції. Якщо реакція протікає при сталому об'ємі, то:

$$Q_v = \Delta U,$$

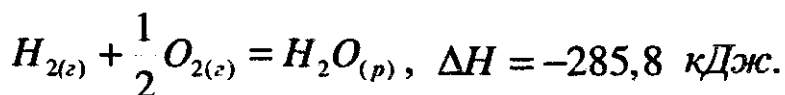
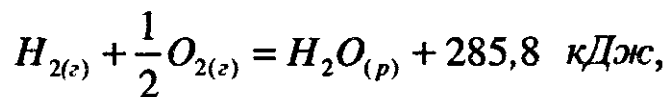
якщо за сталого тиску, то:

$$Q_p = \Delta H.$$

У термохімії користуються не хімічними, а термохімічними рівняннями, де вказується тепловий ефект і агрегатний стан речовин. Тепловий ефект реакції дорівнює зміні ентальпії реакції з протилежним знаком:

$$Q_{p-ції} = -\Delta H_{p-ції}.$$

Існує два способи запису термохімічних рівнянь. Наприклад,



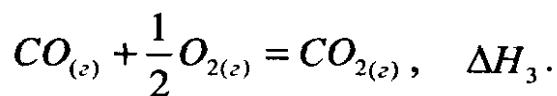
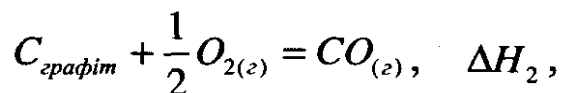
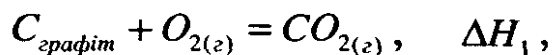
У сучасній термодинаміці слід читати: 1 моль водню + $1/2$ моль кисню утворюють 1 моль води з одночасним виділенням 285,8 кДж тепла.

Основний закон термохімії – закон Гесса. Згідно з цим законом, тепловий ефект реакції залежить тільки від виду і стану вихідних речовин і

кінцевих продуктів, але не залежить від проміжного стану і шляхів переходу вихідних речовин в кінцеві продукти.

При сталому тиску $Q_p = \Delta H$. При сталому об'ємі $Q_v = \Delta U$.

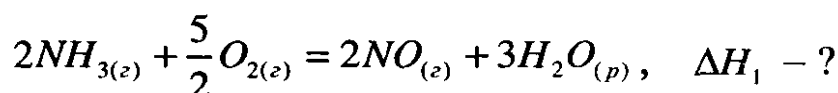
Приклад. Згорання графіту може закінчитися виходом CO_2 , – а може й CO :



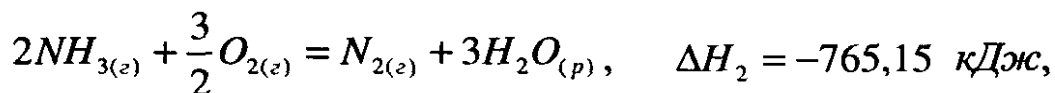
Для цих реакцій: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

Якщо два з трьох теплових ефектів відомі, то можна вирахувати третій.

Приклад. Окиснення аміаку:



На стадіях:



За законом Гесса:

$$\Delta H_1 = -765,15 + 180,75 = -584,4 \text{ кДж}.$$

Теплоти утворення і згорання хімічних сполук

Теплотою утворення сполуки називається кількість теплоти, виділеної або поглинутої при утворенні одного моля цієї сполуки з простих речовин.

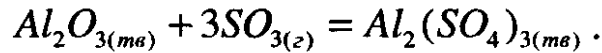
Теплоти (ентальпії) утворення простих речовин (N_2 , O_2 , H_2 та ін.) дорівнюють нулю. Як правило, теплоти (ентальпії) утворення речовин відносять до стандартних умов ($T = 25^\circ C$ ($298 K$) і $p = 101325 \text{ Па}$).

За теплотами (ентальпіями) утворення речовин можна розрахувати тепловий ефект будь-якої реакції. Згідно з законом Гесса, тепловий ефект

реакції дорівнює різниці між теплотами (ентальпіями) утворення продуктів реакції і теплотами (ентальпіями) утворення вихідних речовин:

$$\Delta H_{p-цїї} = \sum \Delta H_{\text{прод.}} - \sum \Delta H_{\text{вих.р.}}$$

Приклад. Одержання кристалічного сульфату алюмінію з кристалічного оксиду алюмінію та газоподібного оксиду сірки (VI) при температурі 25 °С:



Стандартні ентальпії утворення речовин:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(Al_2O_{3(тв)}) = -1674,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(SO_{3(г)}) = -395,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(Al_2(SO_4)_{3(тв)}) = -3439,3 \text{ кДж/моль}.$$

Тоді:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(p-цїї) = \Delta H_{298}^{\circ}(Al_2(SO_4)_{3(тв)}) - (\Delta H_{298}^{\circ}(Al_2O_{3(тв)}) + 3\Delta H_{298}^{\circ}(SO_{3(г)}));$$

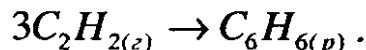
$$\Delta H_{298}^{\circ}(p-цїї) = -3439,3 - (-1674,0 - 3 \cdot 395,4) = -579,1 \text{ кДж/моль}.$$

Інколи вигідно вираховувати тепловий ефект реакції за теплотами згорання. **Теплота згорання** – це теплота, що виділяється при повному згоранні 1 моля речовини в кисні.

За законом Гесса тепловий ефект реакції дорівнює різниці між теплотами згорання вихідних речовин і теплотами згорання продуктів реакції:

$$\Delta H_{p-цїї} = \sum (\Delta H_{\text{згор.}})_{\text{вих.р.}} - \sum (\Delta H_{\text{згор.}})_{\text{прод.}}$$

Приклад. Розрахуємо тепловий ефект реакції:



Ентальпії згорання речовин дорівнюють:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(C_2H_{2(г)}) = -1298,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(C_6H_{6(р)}) = -3264,2 \text{ кДж/моль}.$$

Тоді:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(p-цїї) = 3\Delta H_{298}^{\circ}(C_2H_{2(г)}) - \Delta H_{298}^{\circ}(C_6H_{6(р)});$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(p-цїї) = 3 \cdot (-1298,3) + 3264,2 = -630,7 \text{ кДж/моль}.$$

Другий закон термодинаміки

Усі процеси, що протікають в природі самовільно, мають певний напрям. Тепло переходить від більш нагрітого тіла до менш нагрітого, рідина тече зверху вниз, газ переходить із середовища з більшим тиском в середовище з меншим тиском (відбувається вирівнювання концентрацій за рахунок дифузії). Першого закону термодинаміки недостатньо для визначення напрямку процесу. Для цього був уведений *другий закон термодинаміки*.

Є декілька визначень цього закону. Найбільш прийнятний постулат Клаузіуса: “Теплота самовільно не може переходити від холодного тіла до більш нагрітого”. Подібно сформулював другий закон і Ломоносов. Дійсно, тепло від більш нагрітого тіла буде переходити до менш нагрітого, поки не настане рівновага. Стан рівноваги досить поширений у природі. Будь-який самовільний процес врешті призводить до стану рівноваги.

Термодинамічні фактори, що визначають напрям процесу.

Термодинамічні потенціали. Ентропія

Особливістю багатьох процесів, що протікають самовільно, є зменшення певного виду енергії. Наприклад, при падінні каменю, зменшується його потенціальна енергія. Хімічні процеси, переважно, призводять до зменшення внутрішньої енергії, або ентальпії. Пояснити самовільне протікання процесів тільки зменшенням вказаних величин неможливо, оскільки є самовільні процеси, що протікають з поглинанням тепла. Тобто, існують також інші фактори, що спричиняють самовільний процес.

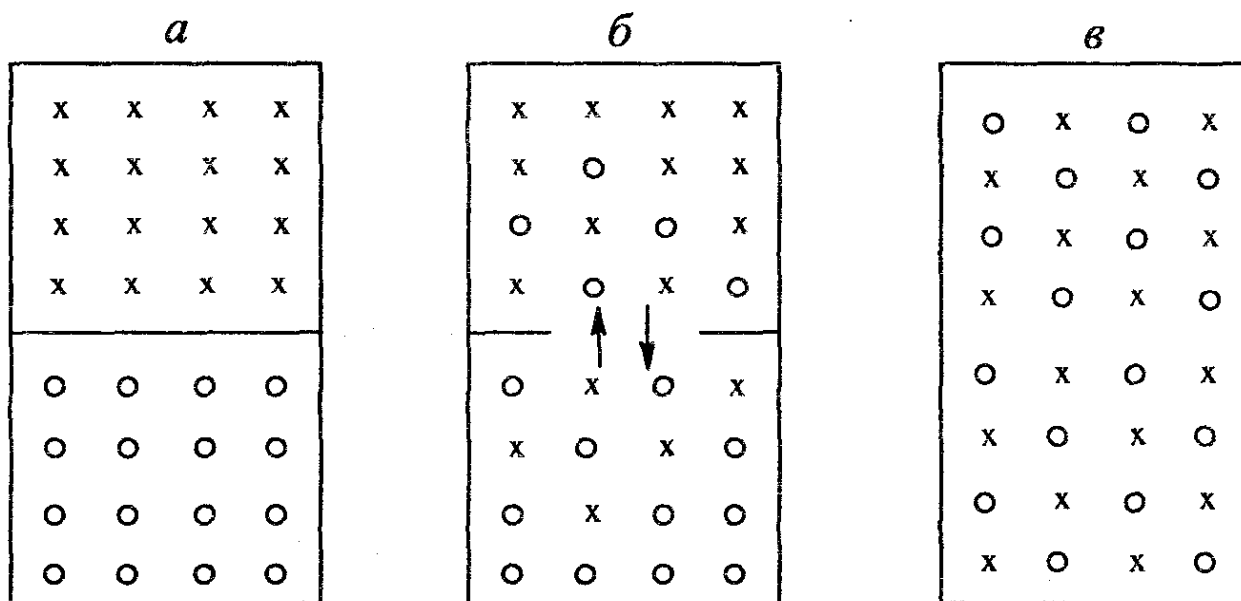


Рис.16. Встановлення рівноваги в системі двох газів за рахунок дифузії.

Для прикладу розглянемо систему з двох газів з однаковою кількістю молекул, які розділені перегородкою (рис. 16,а). При знятті перегородки проходить процес *дифузії* (рис. 16,б), тобто самовільне вирівнювання концентрації молекул газів по всьому об'ємі системи. Процес дифузії закінчиться при найімовірнішому стані – рівномірному розподілі молекул кожного з газів по всьому об'єму (рис. 16,в). Звідси випливає висновок, що в системах з великою кількістю частинок самовільно протікають процеси, які переводять систему з менш ймовірного стану до більш ймовірного. Кількісно ймовірність стану системи виражають *термодинамічною ймовірністю* W .

Термодинамічну ймовірність розраховують за рівнянням:

$$W = \frac{n!}{n_1! n_2!},$$

де W – число мікростанів системи, через яке реалізується її макростан;
 n – загальне число молекул одного виду;
 n_1, n_2 – число молекул одного виду в окремих об'ємах системи.

Рівномірному розподілу молекул у даній системі відповідає максимальне значення W . Із збільшенням числа частинок термодинамічна ймовірність рівномірного розподілу зростає, тобто принцип визначення напрямку процесу за переходом від менш ймовірного стану до більш ймовірного тим вірогідніший, чим більше число частинок бере участь у процесі.

Математично ймовірність стану системи характеризують не абсолютною величиною ймовірності, а її логарифмом. Ця величина називається *ентропією* і позначається S :

$$S = k \ln W,$$

де k – стала Больцмана.

Оскільки величина S прямо пропорційна логарифму ймовірності стану системи, то при переході від менш ймовірного стану до більш ймовірного ентропія зростає.

У нашому прикладі гази спочатку були відокремлені один від одного. Після зняття перегородки цей порядок порушився. Під час змішування газів відбувається перехід системи від порядку до безпорядку, від менш ймовірного стану до більш ймовірного, або від стану з меншою ентропією до стану з більшою ентропією. Отже, ентропія – це міра неупорядкованості системи.

Процеси, які протікають самовільно за рахунок зменшення порядку, характеризуються збільшенням ентропії. Це процеси плавлення, випаровування, сублімації, розчинення твердих речовин та ін.

При переході системи з менш імовірного стану в більш імовірний ентропія зростає, так як міра безпорядку системи збільшується, тобто ентропія має статистичний характер.

Ентропія ідеального кристалу при абсолютному нулі температури дорівнює нулю:

$$S = k \cdot \ln 1 = 0 .$$

На практиці користуються не абсолютним значенням ентропії S , а її зміною ΔS при переході системи з одного стану в інший.

Зміна ентропії при фазових переходах (плавлення, випаровування, сублімація) визначається за рівнянням:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{ф.н.}}}{T}, \text{ або } dS = \frac{dQ_{\text{ф.н.}}}{T},$$

де $Q_{\text{ф.н.}}$ – мольна теплота фазового п'єреходу;

T – температура фазового п'єреходу.

Ентропія зростає при переході системи з твердого стану в рідкий, і з рідкого – в газоподібний:

$$S_{\text{тв.}} < S_{\text{рід.}} < S_{\text{газ.}}$$

Ентропія зростає також при нагріванні речовини від температури T_1 до T_2 :

$$\Delta S = C \cdot \ln \frac{T_2}{T_1},$$

де C – теплоємність речовини.

При нагріванні речовини при сталому об'ємі або тиску зміна ентропії розраховується за рівняннями:

$$\Delta S_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v \cdot \frac{dT}{T};$$

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot \frac{dT}{T}.$$

При ізотермічному розширенні моля газу:

$$\Delta S = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{ або } \Delta S = R \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Самовільний процес протікає із зменшенням ентальпії $\Delta H < 0$ і збільшенням ентропії $\Delta S > 0$. ΔH – ентальпійний фактор, $T \cdot \Delta S$ – ентропійний фактор (ΔS помножують на T , оскільки при підвищенні температури ентропія зростає).

Коли $\Delta S = 0$ (ентропійний фактор відсутній), то процес протікає при $\Delta H < 0$ – екзотермічні реакції. Якщо система ізольована і її $\Delta H = 0$ (ентальпія стала), то самовільно проходять процеси, що супроводжуються зростанням ентропії $\Delta S > 0$.

Якщо в системі діють обидва фактори, то напрям процесу визначається їх сумарним впливом. Зменшення ентальпії веде до порядку, збільшення ентропії – до безпорядку. Якщо система знаходиться в стані рівноваги, то справедливе рівняння:

$$\Delta H = T\Delta S, \text{ або } \Delta H - T\Delta S = 0.$$

Для процесів, що протікають самовільно, за умови одночасної дії ентропійного $\Delta S > 0$ і ентальпійного $\Delta H < 0$ факторів справедливе співвідношення:

$$\begin{aligned} \Delta H - T\Delta S &< 0, \\ (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) &< 0, \\ (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) &< 0. \end{aligned}$$

Функція $H - TS$ називається *ізобарно-ізотермічним потенціалом* (ізобарним потенціалом) або *енергією Гіббса* і позначається G :

$$\begin{aligned} G &= H - TS, \text{ або} \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S. \end{aligned}$$

Умовою самовільного протікання процесу при сталому тиску буде нерівність $\Delta G < 0$. Тобто, в системах зі сталими тиском та температурою самовільно протікають процеси, що супроводжуються зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу.

Для процесів, що протікають при сталому об'ємі:

$$\Delta H = \Delta U;$$

$$\Delta U = T\Delta S, \text{ або } \Delta U - T\Delta S = 0.$$

Функція $U - TS$ називається **ізохорно-ізотермічним потенціалом** (ізохорним потенціалом) або **енергією Гельмгольца** і позначається F :

$$F = U - TS, \text{ або}$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Умовою самовільного протікання процесу при сталому об'ємі буде нерівність $\Delta F < 0$. Тобто, в системах зі сталими об'ємом та температурою самовільно протікають процеси, що супроводжуються зменшенням ізохорно-ізотермічного потенціалу.

Висновки щодо самовільного протікання процесів при $\Delta G < 0$ і $\Delta F < 0$ є основним формулюванням другого закону термодинаміки стосовно хімічних процесів.

Якщо значення ΔG і ΔF позитивні, то процес не протікає.

В умовах рівноваги $\Delta G = 0$ і $\Delta F = 0$, а G і F мають мінімальні значення.

Розрахунок зміни термодинамічних потенціалів у хімічних реакціях

Умови самовільного здійснення процесу без затрати роботи:

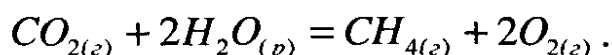
$$\Delta G < 0 \text{ при } p = \text{const} \text{ і } \Delta F < 0 \text{ при } V = \text{const}.$$

Частіше процеси протікають в ізобарно-ізотермічних умовах. Тому для реакцій розраховують ΔG . Для визначення ΔG хімічної реакції можна використати рівняння, аналогічне з розрахунком ΔH :

$$\Delta G_{p\text{-ції}} = \sum \Delta G_{\text{прод.}} - \sum \Delta G_{\text{авт.р.}}$$

Значення ΔG суттєво залежить від температури, тому ці значення беруть за стандартних умов.

Приклад. Розрахуємо ΔG_{298}° для реакції і визначимо можливість її протікання:



Стандартні ізобарні потенціали утворення речовин реакції становлять:

$$\Delta G_{298}^{\circ}(\text{CO}_{2(g)}) = -394,4 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(p)}) = -237,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^{\circ}(\text{CH}_{4(g)}) = -50,85 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(g)}) = 0 \text{ кДж/моль}.$$

Тоді:

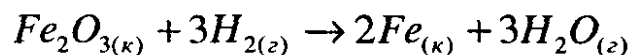
$$\Delta G_{298}^{\circ}(p - \text{цїї}) = \left(\Delta G_{298}^{\circ}(\text{CH}_{4(g)}) + 2\Delta G_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(g)}) \right) - \left(\Delta G_{298}^{\circ}(\text{CO}_{2(g)}) + 2\Delta G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(p)}) \right);$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(p - \text{цїї}) = -50,85 - (-394,4 - 2 \cdot 237,4) = 818,35 \text{ кДж/моль.}$$

Одержано позитивне значення ΔG , тобто при даній температурі цей процес не протікає.

Питання для повторення

1. Дати характеристику основним термодинамічним поняттям.
2. Сформулювати перший закон термодинаміки. Що таке ентальпія системи?
3. Закон Гесса. Як визначити тепловий ефект реакції?
4. Навести приклади термохімічних рівнянь.
5. Сформулювати другий закон термодинаміки. Що таке ентропія системи?
6. Як змінюється вільна енергія Гіббса при хімічних перетвореннях?
7. Які фактори впливають на стан хімічної рівноваги?
8. Навести рівняння ізотерми хімічної реакції.
9. Чи можлива задана реакція при стандартних умовах? При якій температурі почнеться відновлення?



$$\Delta H_{(реакції)}^{\circ} = 96,61 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta S_{(реакції)}^{\circ} = 0,1387 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}$$

1.4. Фазові рівноваги в гетерогенних системах

Фазові рівноваги. Правило фаз Гіббса

Усі системи, що існують в природі, можна умовно поділити на гомогенні та гетерогенні.

Гомогенними називаються однофазні системи, окремі частини яких однакові за властивостями та складом. Прикладом гомогенних систем є ненасичені розчини, суміші газів, кристали будь-якої речовини.

Гетерогенними називаються системи, які мають поверхню розділу та складаються з двох або більше фаз. Прикладом гетерогенних систем є насичений розчин солі в рівновазі з її кристалами, вода в рівновазі з льодом, рідка вода в рівновазі з льодом та паром.

Фазою називається сукупність частинок системи, однакових за складом та фізико-хімічними властивостями, що відокремлені від інших частин системи видимою поверхнею розділу. Наприклад, гомогенна система з суміші газів азоту та кисню – є однофазною, система “нафталін – пари нафталіну” є двофазною, а система “лід – рідка вода – водяна пара” – є трифазною.

Рівновага у гетерогенних системах, у яких не проходить хімічна взаємодія між компонентами, а здійснюються лише **фазові переходи**, називається **фазовою рівновагою**. До фазових відносяться рівноваги, що виникають між фазами в гетерогенних системах у результаті протікання процесів плавлення, кристалізації, сублімації, розчинення тощо.

Компонентом називається хімічно однорідна складова частина системи, яка може бути виділена з системи та існувати в ізольованому стані тривалий час. Трифазна гетерогенна система лід – рідка вода – водяна пара складається з одного компонента (води) і є однокомпонентною. Розчин хлориду натрію у воді є двокомпонентною системою.

Найменше число компонентів (складових частин) системи, достатнє для утворення всіх її фаз, називається **числом незалежних компонентів**. Якщо в системі між компонентами відбуваються хімічні реакції, то число незалежних компонентів дорівнює загальному числу компонентів (числу складових частин системи) мінус число хімічних реакцій, що протікають у даній системі. Наприклад, гетерогенна система $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ складається з трьох основних частин (компонентів), а число незалежних компонентів рівне двом, оскільки в системі протікає одна хімічна реакція. Припустимо, що ми маємо гетерогенну систему, яка містить K незалежних компонентів

і складається з Φ фаз, що знаходяться в рівновазі між собою. Для даної гетерогенної системи *правило фаз Гіббса*, що пов'язує число фаз і незалежних компонентів з числом ступенів вільності системи C в стані рівноваги, виражається рівнянням:

$$\Phi + C = K + 2,$$

де Φ – число фаз;
 K – число незалежних компонентів;
 C – число ступенів вільності.

Число ступенів вільності C дорівнює числу умов (температура, тиск, концентрація), які можна довільно змінювати до певних меж, не змінюючи числа чи виду фаз системи. Наприклад, змінюючи температуру і концентрацію ненасиченого розчину до певної межі, ми не змінимо кількості фаз у системі. Поява осаду (нової фази) не буде спостерігатись. Отже, ненасичений розчин є системою з двома ступенями вільності. А рівновага в гетерогенній системі “лід \leftrightarrow вода \leftrightarrow водяна пара” існує лише в строго заданих умовах (температура, тиск). Незначна зміна одного з параметрів призведе до зникнення однієї з фаз. Таким чином, дана гетерогенна система не має жодного ступеня вільності. *Число ступенів вільності* можна визначити з рівняння Гіббса:

$$C = K + 2 - \Phi.$$

Для конденсованих систем, що складаються лише з рідких і твердих фаз, рівняння Гіббса матиме вигляд:

$$\Phi + C = K + 1.$$

У даному випадку не враховується тиск, оскільки він не впливає на рівновагу між рідкими і твердими фазами.

Гомогенні та гетерогенні системи класифікують:

- за числом фаз – однофазні, двофазні, трифазні;
- за числом незалежних компонентів – однокомпонентні, двокомпонентні, трикомпонентні;
- за числом ступенів вільності як інваріантні або безваріантні ($C = 0$), моноваріантні або одноваріантні ($C = 1$), біваріантні або двоваріантні ($C = 2$), триваріантні ($C = 3$).

Застосування правила фаз до однокомпонентних систем

Розглянемо однокомпонентну систему на прикладі води. Враховуючи значення числа фаз, за формулою $C = K + 2 - \Phi$ визначимо можливі значення числа ступенів вільності:

$\Phi = 1$ (лід, рідка вода, водяна пара) $C = 1 + 2 - 1 = 2$, система біваріантна;

$\Phi = 2$ (лід \leftrightarrow рідка вода, рідка вода \leftrightarrow водяна пара, лід \leftrightarrow водяна пара), $C = 1 + 2 - 2 = 1$, система моноваріантна;

$\Phi = 3$ (лід \leftrightarrow рідка вода \leftrightarrow водяна пара), $C = 1 + 2 - 3 = 0$, система безваріантна.

$\Phi = 4$ $C = 1 + 2 - 4 = -1$. Через те, що число ступенів вільності не може бути від'ємним, то в однокомпонентній системі число фаз, що знаходиться в рівновазі між собою, не може бути більшим від трьох. Отже, максимальне число ступенів вільності для однокомпонентних систем дорівнює двом (температура і тиск).

Для вивчення рівноваг у гетерогенних системах використовують **фазові діаграми** або **діаграми стану**. Ці діаграми виражають залежність стану системи (фазових рівноваг в ній) від зовнішніх умов і складу системи.

Оскільки стан рівноваги в однокомпонентних системах визначається двома ступенями вільності (температура, тиск), то діаграми стану таких систем будують в координатах тиск – температура. Діаграма стану води зображена на рис.17.

Криві ОС, ОА і лінія ОВ ділять все поле діаграми на три фазові поля – поле твердої, рідкої і пароподібної фаз. Будь-яка точка на кожному з фазових полів характеризує однофазну систему, що має два ступені вільності. Крива ОС вказує на залежність тиску насиченої пари над водою від температури. Найвище значення тиску насиченої пари над водою спостерігається за кри-

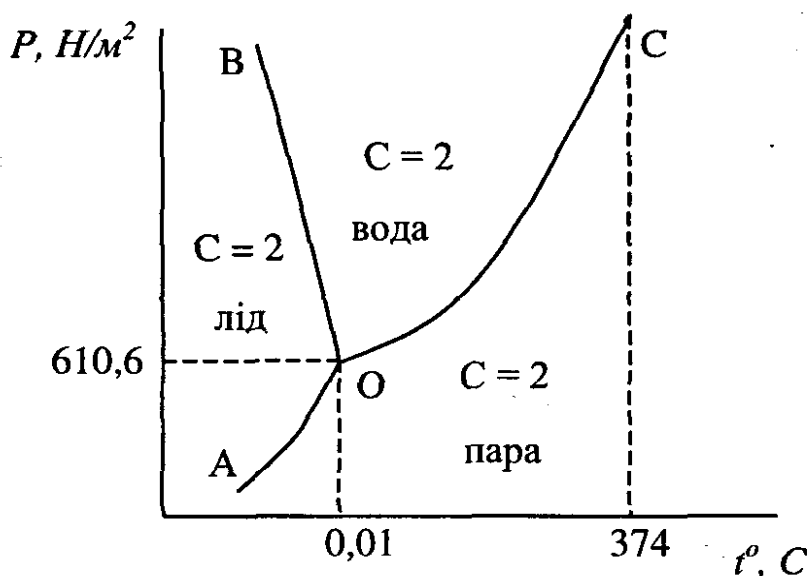


Рис.17. Діаграма стану води.

тичної температури (374 °C). Крива OA характеризує залежність тиску насиченої пари над льодом від температури, а лінія OB – залежність температури плавлення льоду від зовнішнього тиску.

Лінії OC, OA і OB, що ділять все фазове поле на діаграмі на три фазові поля, представляють двофазний стан води. Кожна з цих ліній характеризує рівновагу між двома фазами. Система моноваріантна, тобто в даному випадку, щоб не змінити числа чи виду фаз, можна змінювати до певних меж лише один з параметрів: температуру або тиск.

У точці O на діаграмі в рівновазі одночасно знаходяться всі три фази. Цю точку називають потрійною. Число ступенів вільності в потрійній точці дорівнює нулю (система безваріантна). Лише при строго заданих умовах (за температури 0,010 °C і тиску 4,579 мм рт. ст.), всі три фази можуть існувати в рівновазі. Незначена зміна одного з цих параметрів призводить до зникнення однієї або двох фаз.

Застосування правила фаз до двокомпонентних систем

Прикладом двокомпонентних систем є ненасичені розчини, що складаються з розчинника і однієї розчиненої речовини, розплаву двох солей, сплаву з двох металів.

Розрахуємо можливе число ступенів вільності для двокомпонентних систем ($K = 2$):

$$\Phi = 1, C = 2 + 2 - 1 = 3;$$

$$\Phi = 2, C = 2 + 2 - 2 = 2;$$

$$\Phi = 3, C = 2 + 2 - 3 = 1;$$

$$\Phi = 4, C = 2 + 2 - 4 = 0.$$

Звідси можна зробити висновок, що найбільше число ступенів вільності для двокомпонентних систем рівне трьом при $\Phi = 1$ (температура, тиск і концентрація одного з компонентів), а найбільше число фаз, що знаходяться в рівновазі – 4 (дві тверді фази одного і другого компонентів, рідка фаза і пара). Для побудови діаграми стану двокомпонентної системи потрібно користуватись трьома осями координат: температура, тиск, концентрація одного з компонентів.

При дослідженні конденсованих систем, що складаються лише з рідких і твердих фаз, тиск практично не впливає на стан рівноваги між фазами. Фазова діаграма спрощується. Її будують у координатах “температура –

концентрація” одного з компонентів. Концентрація другого компоненту є залежною величиною і рівна: $\overline{C}_2 = 100\% - \overline{C}_1$.

Прикладами конденсованих двокомпонентних систем можуть бути сплави двох металів.

Одним із методів вивчення сплавів є термічний аналіз, що ґрунтується на визначенні температур фазових перетворень. Наведемо приклади трьох діаграм, побудованих за даними термічного аналізу.

Діаграма стану двокомпонентної системи *Bi – Cd*

Точка А відповідає температурі плавлення чистого вісмуту, точка В – температурі плавлення чистого кадмію (рис.18). Крива АЕ характеризує температуру кристалізації вісмуту залежно від вмісту в системі кадмію. Крива ВЕ характеризує температуру кристалізації кадмію від вмісту в системі вісмуту. У точці Е кристалізуються обидва метали. Ця точка називається точкою евтектики. Лінія АЕВ – лінія ліквідуса. Лінія DC – лінія солідуса. Розглянутий вид діаграми *Bi – Cd* утворюють метали, що необмежено розчинні один в одному в рідкому стані та не утворюють між собою хімічних сполук.

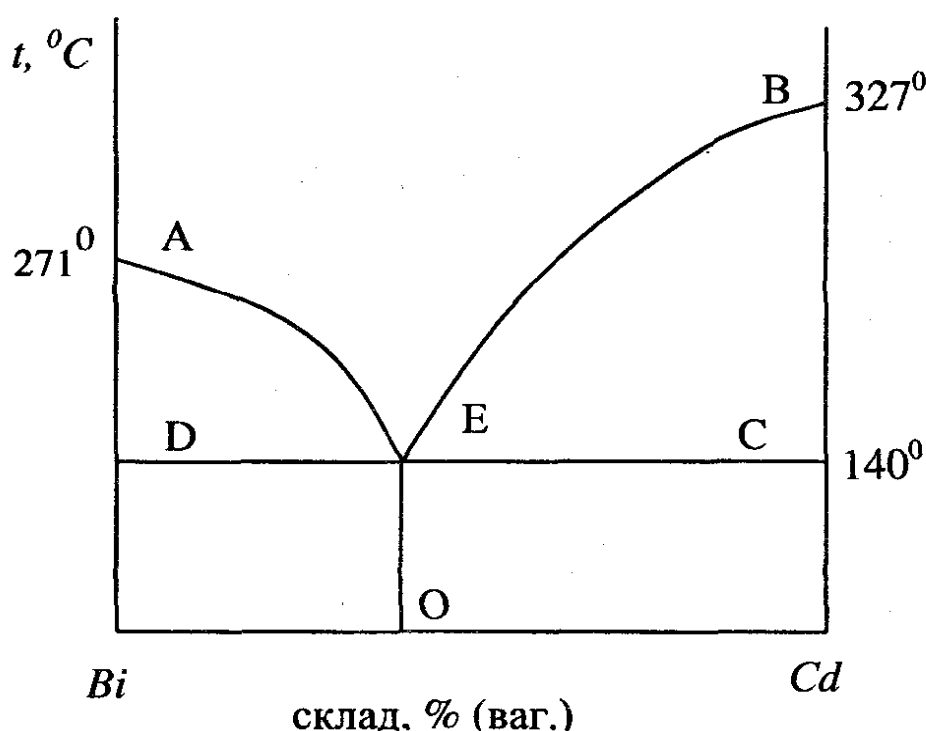


Рис.18. Діаграма стану двокомпонентної системи.

**Діаграма стану двокомпонентної системи,
компоненти якої утворюють хімічну сполуку**

Припустимо, що два метали A і B утворюють між собою хімічну (інтерметалічну) сполуку складу $A_m B_n$, де m і n – цілі числа. Діаграма стану для цього типу сполук наведена на рис. 19. Цю діаграму можна розділити на дві діаграми: діаграма системи $A - A_m B_n$ і діаграма системи $A_m B_n - B$.

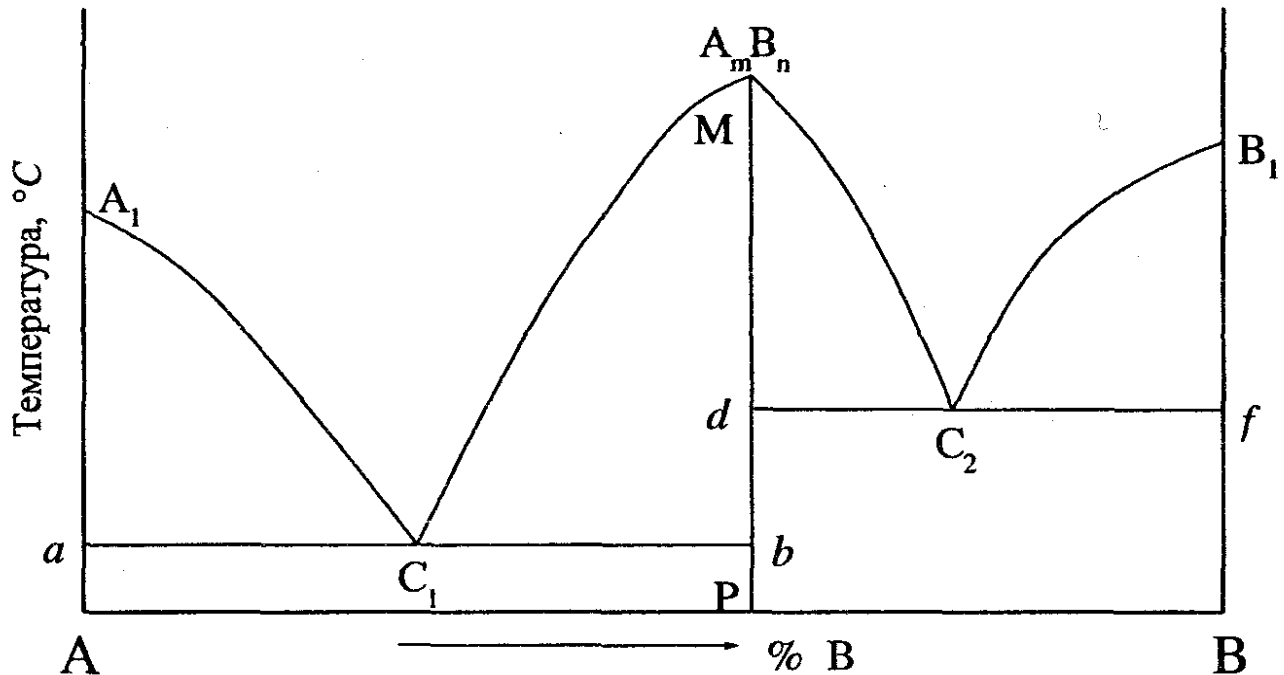


Рис. 19. Діаграма стану двокомпонентної системи, коли компоненти утворюють хімічну сполуку.

У лівій частині діаграми лінією ліквідуса є крива $A_1 C_1 M$, лінією солідуса – пряма $a C_1 b$. Точка C_1 є точкою евтектики. Подібно, в правій частині діаграми крива $M C_2 B_1$ – лінія ліквідуса, пряма $d C_2 f$ – лінія солідуса; точка C_2 – точка евтектики.

Діаграма стану системи двох компонентів, що необмежено розчинні між собою як у рідкому, так і в твердому станах

Цей вид діаграм відповідає такій системі двох компонентів, які утворюють *тверді розчини*. Рентгеноструктурним аналізом встановлено існування двох типів твердих розчинів: заміщення і включення. У розчинах заміщення атоми або іони одного металу заміщують у кристалічній решітці атоми або іони іншого металу. Ці тверді розчини утворюють метали, які мають невеликі відмінності в розмірах атомів. Наприклад, $Cu - Ni$, $Fe - Ni$, $Ag - Au$. Розчини

включення утворюють метали з неметалами, такими як азот, водень, вуглець та ін. Атоми неметалу розташовуються в проміжках між атомами металу. Дані рентгеноструктурних досліджень свідчать, що тверді розчини є системами однофазними.

Прикладом діаграми двох компонентів, що утворюють тверді розчини, є діаграма стану системи “мідь – нікель” (рис.20).

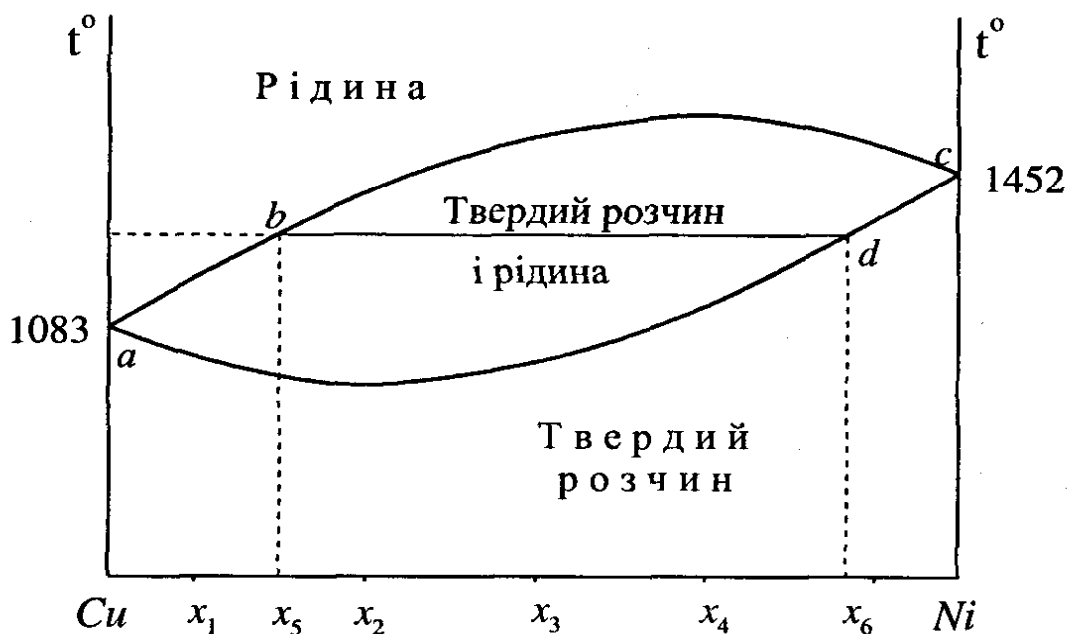


Рис.20. Діаграма стану двокомпонентної системи, коли компоненти утворюють твердий розчин.

Точка *a* відповідає температурі кристалізації міді, а точка *c* – температурі кристалізації нікелю. Крива *abc* є лінією ліквідуса, а крива *adc* – є лінією солідуса. Вище лінії ліквідуса система знаходиться в розплавленому стані, а нижче лінії солідуса – у твердому стані. У полі між лініями ліквідуса і солідуса існує суміш рідкої та твердої фаз.

Наявність двох кривих на діаграмі стану вказує на те, що склад твердого і рідкого розчинів, що знаходяться у рівновазі при даній температурі, неоднаковий. Наприклад, рідкому розчину складу $b(x_5)$ відповідає твердий розчин складу $d(x_6)$. Рідкий розчин збагачений компонентом з нижчою температурою плавлення, а твердий розчин – більш тугоплавким компонентом.

Зв'язок між видом діаграми стану і властивостями сплавів

Досліджуючи залежність між складом сплаву, його структурою, що виражається діаграмою стану і властивостями сплавів, М.С.Курнаков розробив діаграми “склад-властивості”. Такі діаграми є однією з найважливіших характеристик фізико-хімічного аналізу, розробленого М.С.Курнаковим.

Властивості сплавів у вигляді механічних сумішей займають проміжне місце між властивостями окремих металів, що утворюють суміш. Як правило, обробка сплавів різанням у вигляді сумішей проходить легше, ніж чистих металів. Найкращі ливарні властивості мають евтектичні сплави.

При утворенні твердих розчинів, властивості сплавів змінюються у порівнянні з чистими компонентами. Так, твердість і міцність твердого розчину завжди більша від середньої величини цих властивостей для чистих компонентів. Наприклад, сплави золота з міддю і золота зі сріблом значно твердіші від чистого золота. Це використовується в технології сплавів дорогоцінних металів. Чисті золото і срібло занадто м'які, через що швидко зношуються. Важливим є те, що використання сплавів золота з міддю чи срібла з міддю в різних технологіях сприяє економії дорогоцінних металів.

Високий електричний опір твердих розчинів, у порівнянні з чистими металами, дає можливість використовувати тверді розчини як цінні матеріали для виготовлення електронагрівних спіралей, реостатів, вимірювальних приладів.

Для сплавів у вигляді хімічних сполук характерним є висока твердість та крихкість у порівнянні з чистими металами. Особливо високу твердість мають карбіди вольфраму, танталу, титану. Такі карбіди використовуються у виробництві ріжучого інструменту. У вуглецевих інструментальних сталях носієм твердості є карбід заліза, а в легованих – карбіди заліза, хрому, вольфраму та ін.

Термодинаміка фазових переходів

У природі існують чотири типи фазових переходів: плавлення (перехід речовини з твердої фази у рідку), випаровування (перехід речовини з рідкої фази у газоподібну), сублімація (перехід речовини з твердої фази у газоподібну) і поліморфні перетворення (перехід речовини з одної кристалічної форми в іншу). Фазові переходи супроводжуються відповідними тепловими ефектами. Їх називають теплотою плавлення, теплотою випаровування, теплотою сублімації, теплотою поліморфного перетворення. *Теплові ефекти фазових перетворень* можуть бути вираховані за рівнянням Клаузіуса-Клапейрона. Для процесів випаровування і сублімації використовують рівняння:

$$Q = T \frac{dp}{dT} \cdot \Delta V ,$$

де Q – теплота фазового переходу;
 T – температура фазового переходу;

$\frac{dp}{dT}$ – похідна від тиску за температурою;

ΔV – зміна об'єму системи при фазовому переході.

Величина $\frac{dp}{dT}$ виражає зміну тиску насиченої пари від температури.

Для процесів плавлення і поліморфного перетворення теплові ефекти знаходять за рівнянням:

$$Q = T \frac{dT}{dp} \cdot \Delta V .$$

Величина $\frac{dT}{dp}$ виражає зміну температури фазового переходу від тиску.

Для прикладу розглянемо процес плавлення. Для цього процесу рівняння Клаузіуса-Клапейрона має вигляд:

$$Q = T \frac{dT}{dp} (V_p - V_{мс}) ,$$

де V_p і $V_{мс}$ – мольні об'єми речовин у рідкому і твердому станах.

Для більшості речовин $V_p > V_{мс}$ і $V_p - V_{мс} > 0$. Тому $\frac{dT}{dp} > 0$, тобто температура плавлення зростає із збільшенням тиску.

Деякі речовини (лід, вісмут) при плавленні зменшують свій об'єм.

Для них $V_p < V_{мс}$ і $V_p - V_{мс} < 0$. Тому $\frac{dT}{dp} < 0$ (температура переходу з твердого стану в рідкий знижується із зростанням тиску).

Знаючи мольні об'єми речовин у рідкому і твердому станах і знайшовши

дослідним шляхом залежність $\frac{dT}{dp}$, за рівнянням Клаузіуса-Клапейрона розраховують теплоту плавлення.

Питання для повторення

1. Дати визначення понять: фаза, компонент, гомогенна система, гетерогенна система.
2. Що таке ступінь вільності системи?
3. Сформулювати правило фаз Гіббса. Записати рівняння правила фаз для неконденсованих систем і для конденсованих систем.
4. Побудувати діаграму стану води і охарактеризувати її, використовуючи правило фаз Гіббса.
5. Побудувати і охарактеризувати діаграму стану конденсованої двокомпонентної системи: яка не утворює хімічної сполуки; утворює хімічну сполуку; з необмеженою розчинністю компонентів як в рідкому, так і твердому стані.
6. Розрахувати число ступенів вільності системи, яка складається з розчину $NaCl$, кристалів солі, льоду і водяної пари.
7. Пояснити зв'язок між видом діаграми стану і властивостями сплавів.

1.5. Розчини

Фізичні властивості розчинів неелектролітів

Розчин – це однофазна гомогенна система, яка складається з двох або більше компонентів і продуктів їх взаємодії. Розчини бувають ненасиченими, насиченими, перенасиченими.

Насиченим називається розчин, який знаходиться в динамічній рівновазі з кристалами розчиненої речовини. В ненасиченому розчині концентрація розчиненої речовини менша, ніж у насиченому, а в перенасиченому – більша, ніж у насиченому.

Розчини характеризуються *концентрацією*. Способи вираження концентрації розчинів наступні.

1. Масова частка розчиненої речовини або відсоткова концентрація. Масова частка розчиненої речовини виражається відношенням маси розчиненої речовини до маси розчину:

$$\omega = \frac{m(p - \text{ни})}{m(p - \text{ну})} \cdot 100\% .$$

Масова частка розчиненої речовини, виражена у відсотках, вказує, скільки масових частин розчиненої речовини міститься у 100 масових частинах розчину.

2. Молярна концентрація. Молярна концентрація визначається відношенням кількості речовини n (числа молів) до об'єму розчину, вираженого в літрах:

$$C_M = \frac{n(\text{речовини})}{V(\text{розчину})} .$$

Молярна концентрація вказує, скільки молів розчиненої речовини знаходиться в одному літрі розчину.

3. Нормальна концентрація. Нормальна концентрація визначається відношенням числа еквівалентів ν розчиненої речовини до об'єму розчину, вираженого у літрах:

$$C_N = \frac{\nu(p - \text{ни})}{V(\text{розчину})} .$$

Нормальна (еквівалентна) концентрація вказує, скільки еквівалентів розчиненої речовини міститься в одному літрі розчину.

4. Моляльна концентрація. Моляльна концентрація визначається відношенням кількості речовини до маси розчинника, вираженого в кілограмах:

$$C_m = \frac{n(p - nu)}{m(\text{розчинника})}, C_m = \frac{m(p - nu) \cdot 1000}{m(p - ka) \cdot M}$$

Моляльна концентрація вказує, скільки молів розчиненої речовини міститься в 1 кг (1000 г) розчинника.

5. Мольна доля розчиненої речовини N_2 . Мольна доля розчиненої речовини визначається відношенням числа молів розчиненої речовини до загального числа молів розчиненої речовини і розчинника.

Нехай n_1 – число молів розчинника;

n_2 – число молів розчиненої речовини;

N_1 – мольна доля розчинника;

N_2 – мольна доля розчиненої речовини.

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Сума мольних долей розчинника і розчиненої речовини у розчині рівна одиниці: $N_1 + N_2 = 1$

Теплові ефекти при розчиненні

Процес розчинення складається з двох стадій:

- 1) руйнування кристалічної решітки речовини з тепловим ефектом ΔH_1
- 2) сольватація (гідратація) частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника з тепловим ефектом ΔH_2 .

Сумарний тепловий ефект реакції розчинення дорівнює:

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

Руйнування кристалічної решітки розчиненої речовини супроводжується поглинанням енергії. Гідратація (сольватація) молекул розчиненої речовини молекулами розчинника супроводжується виділенням енергії. Співвідношення цих двох ефектів визначає тепловий ефект розчинення. Якщо на руйнування кристалічної решітки речовини затрачується менше енергії, ніж кількість енергії, що виділяється при сольватації (гідратації), то тепловий ефект розчинення є позитивним ($Q_{\text{розч}} > 0, \Delta H_{\text{розч}} < 0$). У випадку, коли величина енергії руйнування кристалічної решітки більша від енергії сольватації то тепловий ефект розчинення є негативним ($Q_{\text{розч}} < 0, \Delta H_{\text{розч}} > 0$).

Розчинність газів

Розчинність газів у рідинах залежить від природи газу та розчинника, тиску, температури.

Розчинність газів підлягає *закону Генрі*:

$$C = kp ,$$

де C – концентрація газу в розчині;
 k – постійна Генрі;
 p – тиск.

Підвищення температури призводить до зменшення розчинності газу.

Розподіл речовини між двома розчинниками, що не змішуються між собою

Прикладом двох речовин, що не змішуються між собою, є вода і бензол. Якщо до цієї системи додати певну кількість речовини, що має гідрофільні властивості, то її концентрація у воді буде більшою, ніж у бензолі, $C_2 > C_1$. У випадку додавання речовини, що має гідрофобні властивості, навпаки, концентрація її у бензолі буде вищою, ніж у воді, $C_1 > C_2$ (рис.21). Незалежно від кількості розчиненої речовини, відношення її концентрацій у двох розчинниках є сталою величиною. Розподіл речовини між двома розчинниками характеризується *коефіцієнтом розподілу k* :

$$k = \frac{C_1}{C_2} .$$

На законі розподілу речовини між двома розчинниками, що не змішуються між собою, базується екстракція речовин.

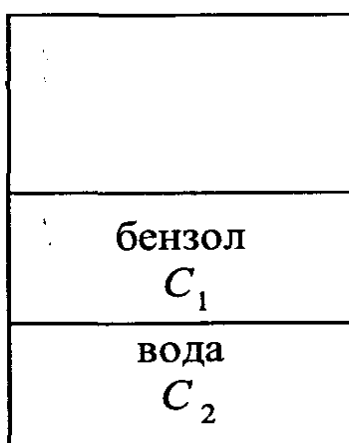


Рис.21. Розподіл розчиненої речовини між двома розчинниками.

Температура кипіння двох рідин, що необмежено змішуються між собою

Розглянемо систему двох рідин, що необмежено змішуються між собою. Рідина кипить при різних температурах, тому що тиск їх насиченої пари при даній температурі різний. Рідина з вищим тиском насиченої пари кипить при нижчій температурі, а рідина з нижчим тиском насиченої пари – при вищій температурі. Розглянемо діаграму “температура кипіння – склад суміші двох рідин A і B ” (рис.22).

Склад суміші виражений у мольних долях. Рідина A має вищу температуру кипіння, а рідина B – нижчу. Крива 1 на діаграмі визначає температуру кипіння суміші в залежності від складу системи, а крива 2 – залежність складу насиченої пари від температури кипіння суміші. Ці криві на діаграмі обмежують три області. При температурах, що знаходяться нижче кривої 1, компоненти суміші знаходяться в рідкому стані, а вище від кривої 2 – в пароподібному стані. Область між кривими 1 і 2 відповідає гетерогенній рівновазі “рідина – пара”.

Допустимо, що первинний склад суміші двох рідин визначається точкою a . Якщо рідину довести до кипіння, то вона закипить при температурі, що відповідає точці b . Рівноважна з рідиною пара має ту ж температуру c , але склад її відповідає точці d . Склад рідкої та газоподібної фаз, що знаходяться в рівновазі, неоднаковий. Газова фаза збагачена компонентом з нижчою

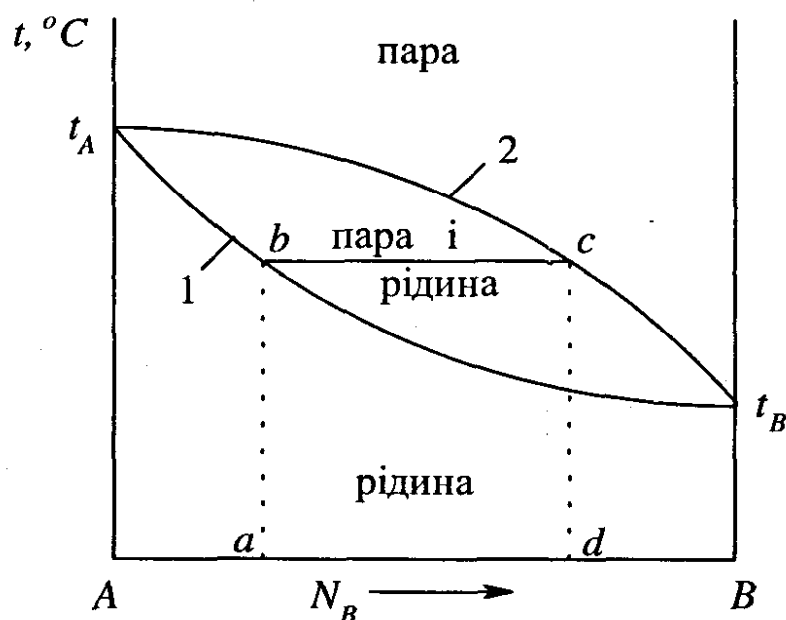


Рис.22. Діаграма складу суміші двох рідин A і B – температура кипіння:
 N_B – мольна доля компонента B в суміші.

температурою кипіння, а рідка фаза – з вищою температурою кипіння, що відповідає першому закону Коновалова. На відмінності складу рідких сумішей з рівноважною парою заснована перегонка, тобто розділення рідких сумішей на складові компоненти. При конденсації пари система збагачується компонентом з нижчою температурою кипіння. При послідовному вилученні з киплячої рідини переважно компонента *B*, суміш буде збагачуватись компонентом *A*. На діаграмі точка *a* буде послідовно переміщуватись до точки *A*.

Щоб виділити легший компонент, використовують *фракційну перегонку*. Суть цієї перегонки полягає в тому, що конденсат легшого компонента постійно вилучають із системи, а суміш послідовно збагачується більш висококиплячим компонентом *A*. Повторюючи багаторазово цей процес, одержують практично чистий компонент *B*. Процес фракційної перегонки є складним і трудомістким. Тому в промисловості проводять фракційну перегонку безперервним способом, який називається *ректифікацією*.

Деякі суміші рідин, при певному їх співвідношенні, мають однаковий склад рідкої та пароподібної фаз. Такі суміші називаються *азеотропними* і розділити їх перегонкою неможливо (*другий закон Коновалова*). Прикладом азеотропних сумішей є суміш етанолу з водою із вмістом етанолу 95,57 %, яка кипить при температурі 78,15 °С. Температура кипіння чистого етанолу становить 78,35 °С, а води 100 °С. Фракційна перегонка сумішей рідин, що утворюють азеотропні суміші, призводить до розділення їх на азеотропну суміш та один з компонентів.

Інколи виникає потреба в абсолютизації одного з компонентів суміші. Для цього використовують допоміжні речовини. Наприклад, для одержання абсолютного етанолу з водного розчину використовують водовіднімаючі речовини ($CuSO_4$, $CaCl_2$), які з водою утворюють кристалогідрати ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та $CaCl_2 \cdot 2H_2O$).

Дифузія

Дифузія – це процес самочинного вирівнювання концентрації речовини по всьому об'ємі системи. Процес дифузії можна спостерігати на наступному прикладі: на дні склянки знаходиться розчин мідного купоросу синього кольору, а зверху – дистильована вода (рис.23). Розчин і вода розділені перегородкою. Після зняття перегородки, через деякий час, внаслідок взаємного проникнення іонів у дистильовану воду і молекул води у розчин мідного купоросу забарвлення всієї системи стане однаковим. Процес дифузії описується *рівнянням Фіка*:

$$d_m = -D \frac{dc}{dx} \cdot Sdt ,$$

де m – маса речовини, що продифундувала;

D – коефіцієнт дифузії;

$\frac{dc}{dx}$ – градієнт концентрації речовини

за відстанню x ;

S – площа, через яку проходить дифузія;

t – час дифузії.

В інтегральному вигляді маса речовини, перенесена внаслідок дифузії, дорівнюватиме:

$$m = -D \frac{dc}{dx} \cdot St .$$

Коефіцієнт дифузії D залежить від температури T , в'язкості середовища η і радіуса частинок, що дифундують:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{kT}{6\pi\eta r} .$$

Тому:

$$m = -\frac{kT}{6\pi\eta r} \cdot \frac{dc}{dx} \cdot St .$$

Колігативні властивості розчинів неелектролітів

Колігативними називаються властивості, які не залежать від природи розчиненої речовини, а тільки від концентрації частинок у розчині. До колігативних властивостей розчинів відносяться осмотичний тиск, підвищення температури кипіння, зниження температури замерзання розчину в порівнянні з розчинником.

Осмотичний тиск

Явище осмосу можна спостерігати на наступному прикладі.

Перевернута лійка знаходиться в склянці. Лійка закрита напівпроникною перегородкою, яка пропускає молекули розчинника, але не пропускає молекул розчиненої речовини. У склянку заливають розчинник, а в лійку –

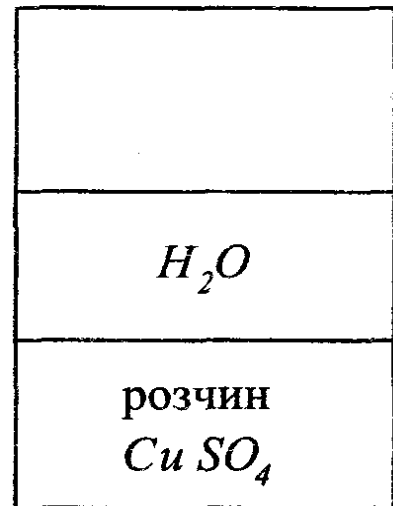


Рис.23. Початковий розподіл розчину мідного купоросу та води.

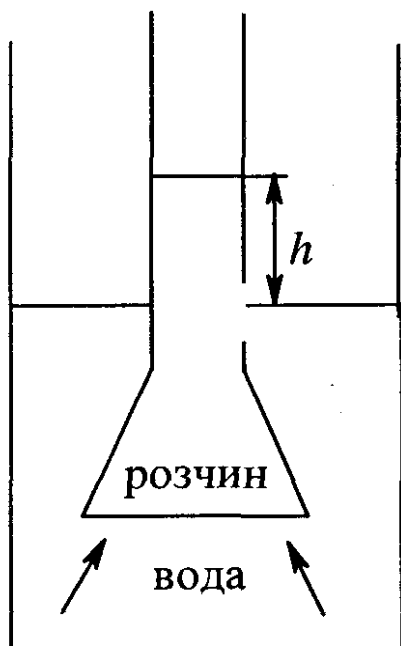


Рис.24. Схема виникнення осмотичного тиску.

розчин, до однакової висоти. Молекули розчинника проникають через напівпроникну перегородку у розчинник. Рівень розчину у лійці підвищується на висоту h (рис.24). Осмотичний тиск p розчину врівноважується вагою розчину, що знаходиться у лійці висотою h :

$$p = \pi r^2 h \rho,$$

де r – радіус трубки лійки;

ρ – густина розчину.

Осмотичний тиск p розчину розраховується за рівнянням:

$$p = C_M RT;$$

Оскільки $C_M = \frac{n}{V}$, то:

$$p = \frac{n}{V} RT,$$

де C_M – молярна концентрація розчину;
 n – кількість речовини (число молів);
 V – об'єм розчину в літрах.

Помноживши ліву і праву частину рівняння на V , одержуємо рівняння, аналогічне до рівняння Менделєєва-Клапейрона, виведеного для газів:

$$pV = nRT.$$

Тому можна зробити висновок, що осмотичний тиск дорівнює тому тискові, який чинили би молекули (іони) розчиненої речовини, якщо б вони знаходились у газоподібному стані та займали б увесь об'єм розчину.

Підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчину в порівнянні з розчинником

Розчин закипає при вищій температурі, ніж розчинник, а замерзає – при нижчій. Підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчину, в порівнянні з розчинником, визначається за рівняннями:

$$\Delta t_K = EC_m, \quad \Delta t_z = KC_m,$$

де C_m – молярна концентрація;
 E – ебуліоскопічна константа;
 K – криоскопічна константа.

Ебуліоскопічна константа E дорівнює підвищенню температури кипіння, а кріоскопічна константа K – зниженню температури замерзання одномольного розчину, в порівнянні з розчинником. Для води – $E = 0,52$ °С, а $K = 1,86$ °С. Температура кипіння та температура замерзання розчинів неелектролітів визначається за рівняннями:

$$t_K = 100^{\circ}C + \Delta t_K ; t_3 = 0^{\circ}C - \Delta t_3 .$$

Ебуліоскопічно та кріоскопічно можна визначити мольну масу речовини:

$$\Delta t_K = E \frac{m(p - \text{ни}) \cdot 1000}{m(p - \text{ка}) \cdot M} ; M = E \frac{m(p - \text{ни}) \cdot 1000}{m(p - \text{ка}) \cdot \Delta t_K} ;$$

$$\Delta t_3 = K \frac{m(p - \text{ни}) \cdot 1000}{m(p - \text{ка}) \cdot M} ; M = K \frac{m(p - \text{ни}) \cdot 1000}{m(p - \text{ка}) \cdot \Delta t_3} .$$

Питання для повторення

1. Що таке розчин? Ненасичений, насичений і перенасичений розчини.
2. Охарактеризувати основні способи вираження концентрації розчинів.
3. З яких стадій складається процес розчинення?
4. Теплові ефекти при розчиненні.
5. Як залежить розчинність газів від тиску?
6. Розподіл речовини між двома розчинниками, що не змішуються між собою.
7. Температура кипіння двох рідин, що необмежено змішуються між собою.
8. Що таке дифузія у розчинах?
9. Колігативні властивості розчинів неелектролітів.

1.6. Електроліти

Електроліти – це речовини, які у розчинах і розплавах дисоціюють на іони. Кількісно процес дисоціації електролітів характеризується **ступенем дисоціації α** і **константою дисоціації $K_{\text{дис}}$** . Ступінь дисоціації визначається відношенням числа молекул, що продисоціювали, до загального числа молекул:

$$\alpha = \frac{\text{число продисоційованих молекул}}{\text{загальне число молекул}}$$

Ступінь дисоціації електроліту залежить від його природи, концентрації і температури.

За ступенем дисоціації α всі електроліти поділяються на слабкі та сильні.

Слабкі електроліти при розчиненні у воді дисоціюють на іони лише частково.

Прикладом слабких електролітів є HCN , H_2SO_3 , HNO_2 , H_2CO_3 , H_2S , органічні кислоти та основи.

Сильні електроліти при розчиненні у воді дисоціюють на іони практично повністю. До сильних електролітів відносяться майже всі розчинні у воді солі, сильні кислоти, основи лужних і лужноземельних металів, такі як NaCl , KCl , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH , KOH .

У розчинах слабких електролітів встановлюється динамічна рівновага між молекулами та іонами. Наприклад, рівновага у розчині ацетатної кислоти виражається рівнянням:

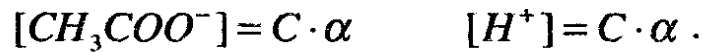


Застосувавши рівняння константи хімічної рівноваги, можна записати вираз для константи рівноваги. Константа рівноваги, що відповідає дисоціації слабого електроліту, є **константою дисоціації $K_{\text{дис}}$** :

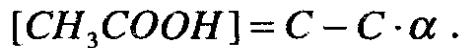
$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Величина $K_{\text{дис}}$ залежить від природи електроліту, температури, але не залежить від концентрації електроліту в розчині. Константа дисоціації характеризує здатність слабого електроліту розпадатися на іони. Чим вище значення $K_{\text{дис}}$, тим сильніше електроліт дисоціює.

Нехай концентрація кислоти рівна C , а ступінь дисоціації – α . Концентрація ацетат-іонів та іонів водню відповідно дорівнюватиме:



Концентрація недисоційованих молекул кислоти становить:



Звідси константа дисоціації дорівнює:

$$K_{\text{дис}} = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C - C \cdot \alpha} ;$$

$$K_{\text{дис}} = \frac{C^2 \cdot \alpha^2}{C(1 - \alpha)} ;$$

$$K_{\text{дис}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} .$$

Останнє рівняння є *законом розведення Оствальда*.

Розглянемо випадок, коли $\alpha \ll 1$. У цьому випадку $K = C \cdot \alpha^2$, звідки

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}} .$$

Із збільшенням концентрації електроліту ступінь дисоціації зменшується.

Фізичні властивості розчинів електролітів

Установлено, що для електролітів практичні значення величин підвищення температури кипіння, зменшення температури замерзання, осмотичного тиску є більшими від їх теоретичних значень, розрахованих за відповідними рівняннями:

$$\Delta t_{\text{кип}}^{\text{нр}} > \Delta t_{\text{кип}}^{\text{теор}} , \quad \Delta t_{\text{зам}}^{\text{нр}} > \Delta t_{\text{зам}}^{\text{теор}} , \quad p^{\text{нр}} > p^{\text{теор}} ,$$

$$\frac{\Delta t_{\text{кип}}^{\text{нр}}}{\Delta t_{\text{кип}}^{\text{теор}}} = i, \quad \frac{\Delta t_{\text{зам}}^{\text{нр}}}{\Delta t_{\text{зам}}^{\text{теор}}} = i, \quad \frac{p^{\text{нр}}}{p^{\text{теор}}} = i$$

де i – *ізотонічний коефіцієнт*.

Для розчинів електролітів:

$$\Delta t_{\text{кип}} = i E C_m ,$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = i K C_m ,$$

$$p = i C_M R T .$$

Ізотонічний коефіцієнт залежить від ступеня дисоціації електроліту.

Нехай у розчині знаходяться N молекул електроліту, ступінь дисоціації якого дорівнює α . Кожна молекула електроліту при дисоціації утворює n іонів. У цьому випадку:

$N \cdot \alpha$ – число молекул, що продисоціювали;

$N \cdot \alpha \cdot n$ – число іонів, що знаходяться в розчині;

$(N - N \cdot \alpha)$ – число молекул, що не продисоціювали. Загальне число частинок у розчині (іонів та молекул) дорівнює $(N \cdot \alpha \cdot n + N - N \cdot \alpha)$. Звідси:

$$i = \frac{N \cdot \alpha \cdot n + N - N \cdot \alpha}{N}, \quad i = \frac{N(\alpha \cdot n + 1 - \alpha)}{N}, \quad i = \alpha \cdot n + 1 - \alpha,$$

$$i = 1 + \alpha(n - 1), \quad \alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

Теорія сильних електролітів Дебая та Гюккеля

Для характеристики розчинів сильних електролітів Дебай і Гюккель ввели поняття активної концентрації або активності.

Активність – це та ефективна концентрація електроліту в розчині, відносно якої електроліт проявляє себе в хімічних перетвореннях:

$$a = f C_m,$$

де f – коефіцієнт активності.

Коефіцієнт активності f залежить від іонної сили розчину μ . Величина μ дорівнює півсумі добутку концентрацій іонів, що знаходяться в розчині, на квадрат їх заряду:

$$\mu = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 = 0,5 (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2)$$

де C_1, C_2, \dots, C_n – молярні концентрації іонів у розчині;
 Z_1, Z_2, \dots, Z_n – заряди цих іонів.

Величини коефіцієнтів активності іонів у залежності від іонної сили розчину наведені у відповідних хімічних довідниках. Розрахувавши іонну силу розчину μ і знайшовши величину коефіцієнта активності f , розраховують активність a .

Питання для повторення

1. Які речовини відносяться до електролітів?
2. Як кількісно характеризується процес дисоціації?

3. Що таке слабкі та сильні електроліти?
4. Ступінь і константа дисоціації слабого електроліту, взаємозв'язок між ними.
5. Ізотонічний коефіцієнт, його зв'язок із ступенем дисоціації.
6. Фізичні властивості розчинів електролітів: підвищення температури кипіння, зниження температури замерзання, осмотичний тиск.
7. Що таке активність іона? Як залежить активність іона від іонної сили розчину?

1.7. Електропровідність розчинів електролітів

Електропровідність розчину електроліту – це його здатність проводити електричний струм під дією електричної напруги. У розчинах електролітів електричний струм переноситься за рахунок переміщення іонів. Електропровідність – це величина, обернена до опору:

$$W = \frac{1}{R}.$$

Одиниця виміру електропровідності – Сіменс (См), $См = Ом^{-1}$.

Опір провідника розраховується за формулою:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S},$$

де ρ – питомий опір, який дорівнює опору провідника довжиною $l = 1 \text{ см}$ з площею поперечного перерізу $S = 1 \text{ см}^2$;

Величина, обернена до питомого опору, називається *питомою електропровідністю*:

$$\varepsilon = \frac{1}{\rho}; \varepsilon = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S},$$

де ε – питома електропровідність розчину.

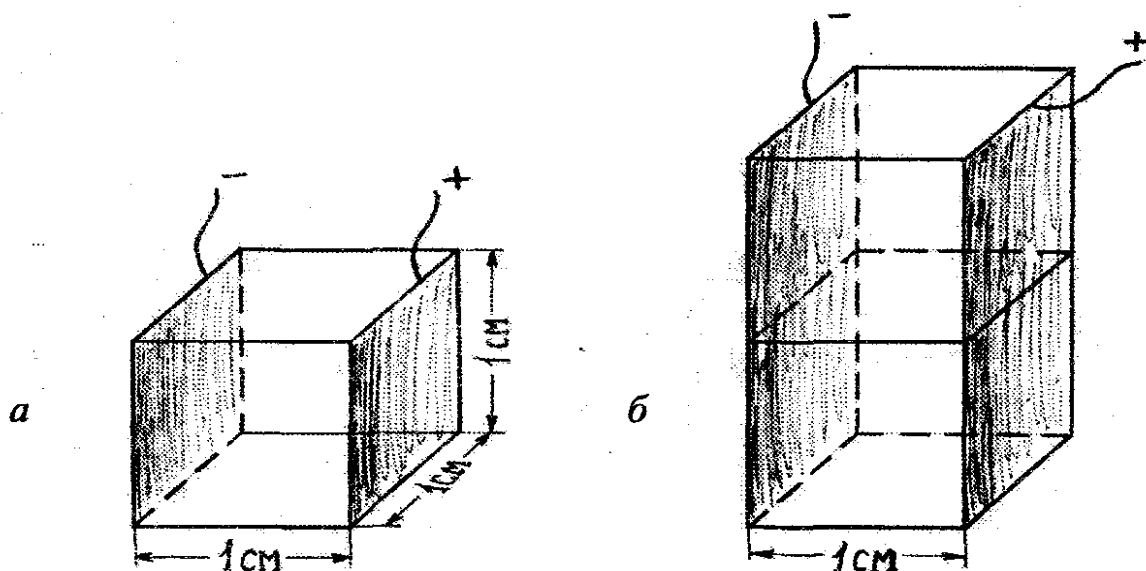


Рис.25. Схема до пояснення поняття питомої (а) і еквівалентної (б) електропровідностей.

Питомою електропровідністю κ називається електропровідність 1 см^3 (мл) розчину, що міститься між електродами площею 1 см^2 і відстанню між ними 1 см (рис. 25а).

Одиниця виміру питомої електропровідності – $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Питому електропровідність розчину легко визначити експериментально. Для цього розчин, що досліджують, наливають у спеціальну скляну посудину (кондуктометричну чарунку) із впаяними платиновими пластинками на відстані l і площею S . Відношення l/S для даної посудини є величиною сталою, яка називається *сталю кондуктометричної чарунки*.

Для визначення питомої електропровідності розчину у чарунку наливають розчин електроліту, питома електропровідність якого відома, вимірюють опір R і вираховують відношення l/S . Для цього використовують 0,001, 0,1 і 1,0 н. розчини KCl , для яких κ при даній температурі знаходять у довіднику.

Далі вимірюють опір розчину R у даній чарунці. За формулою $\kappa = \frac{l}{R} \cdot \frac{l}{S}$ обчислюють питому електропровідність розчину.

Питома електропровідність залежить від природи електроліту, температури, концентрації іонів у розчині. З підвищенням температури питома електропровідність κ електроліту збільшується. Це пов'язано із зменшенням в'язкості середовища (внаслідок чого зростає швидкість руху іонів) та підвищенням ступеня іонізації.

При розведенні концентрованих розчинів, κ спочатку зростає за рахунок послаблення міжіонних електростатичних сил (у випадку сильних електролітів) і збільшення ступеня іонізації (у випадку слабких електролітів). Подальше розведення призводить до зменшення загальної концентрації іонів у розчині, внаслідок чого електропровідність зменшується (рис. 26).

Складна залежність питомої електропровідності електроліту від концентрації ускладнює розрахунки, тому на практиці частіше користуються еквівалентною електропровідністю, яку відносять до 1 екв. розчиненої речовини.

Еквівалентною (λ_v) електропровідністю називають електропровідність об'єму розчину, що містить один еквівалент електроліту.

Залежність між питомою і еквівалентною електропровідністю виражається рівнянням:

$$\lambda_v = \frac{\kappa \cdot 1000}{C_N},$$

де C_N – нормальна (еквівалентна) концентрація.

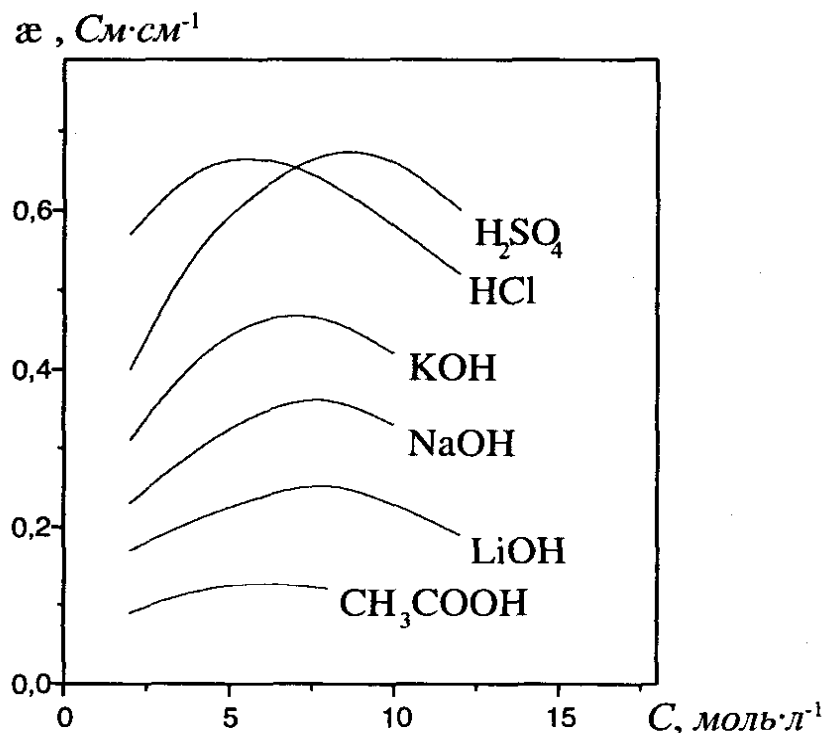


Рис.26. Залежність питомої електропровідності від концентрації електроліту.

Розмірність еквівалентної електропровідності:

$$\text{См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{екв.}^{-1} = \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв.}^{-1}$$

Залежність між α і λ_v можна також виразити рівнянням

$$\lambda_v = \alpha \cdot v \cdot 1000,$$

де v – розведення розчину – величина, обернена до концентрації розчину, і виражена в л/екв.

$$v = \frac{1}{C_N}.$$

Розведення – це об'єм розчину, який містить 1 екв. електроліту:

Еквівалентна електропровідність залежить від концентрації і температури розчину електроліту. З розведенням розчинів сильних електролітів λ_v зростає за рахунок зменшення іонної сили розчину (рис.27). Електростатична взаємодія між іонами зменшується, а рухливість їх збільшується. У слабких електролітів зростання електропровідності з розведенням зумовлено збільшенням ступеня іонізації.

При нескінченно великому розведенні вплив іонів один на одного стає непомітним, і еквівалентна електропровідність досягає свого максимального

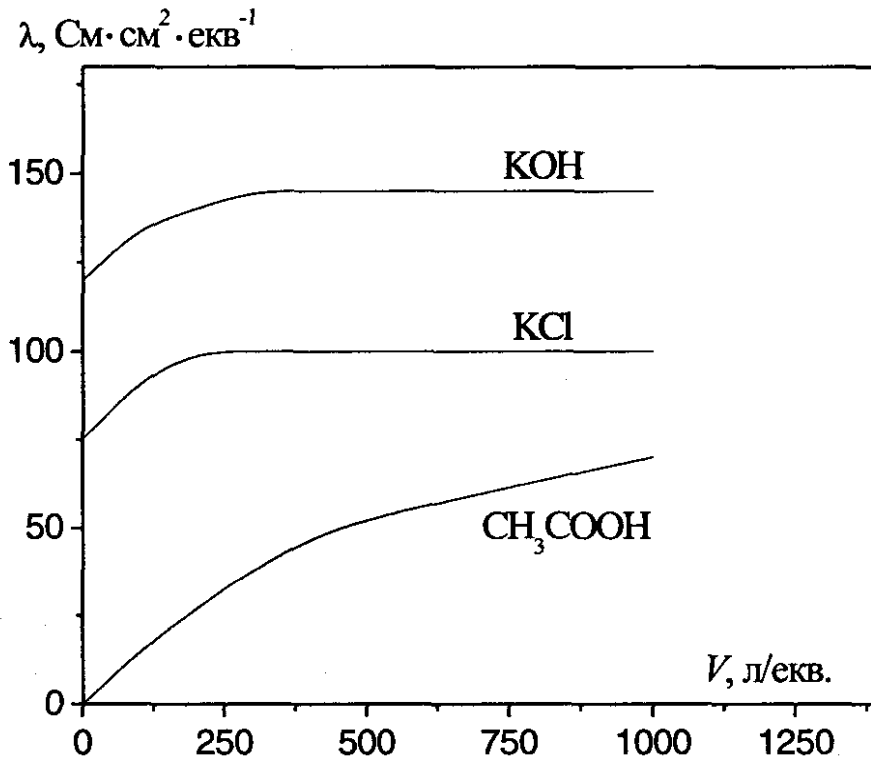


Рис. 27. Зміна еквівалентної електропровідності електроліту з розведенням розчину.

(граничного) значення λ_{∞} ; при подальшому розведенні λ_v не змінюється, тобто в цих умовах $\lambda_v = \lambda_{\infty} = const$. І надалі при розведеннях $\lambda_v < \lambda_{\infty}$.

Для слабких електролітів відношення $\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$ характеризує істинне значення

ступеня іонізації $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$, а для сильних електролітів – уявний ступінь іонізації.

Це відношення використовується для розрахунку ступеня іонізації слабого електроліту за величиною еквівалентної електропровідності, визначеною експериментально.

При нескінченно великому розведенні кожний з іонів рухається незалежно від інших, і еквівалентна електропровідність у такому випадку може бути представлена як сума електропровідності іонів. Та частина еквівалентної електропровідності, яка припадає на один з іонів, називається *рухливістю іону*.

Рухливість деяких іонів ($\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$) при 25°C

Катіон	Рухливість	Аніон	Рухливість
H^+	349,8	OH^-	198,3
Na^+	50,1	Cl^-	76,4
NH_4^+	73,6	CH_3COO^-	40,9
$1/2 \text{Ba}^{2+}$	63,6	HCOO^-	54,6
$1/3 \text{Al}^{3+}$	63,0	$1/2 \text{SO}_4^{2-}$	80,0

Еквівалентна електропровідність при нескінченно великому розведенні розчину дорівнює сумі рухливостей іонів електроліту:

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_a,$$

де l_k – рухливість катіону;

l_a – рухливість аніону.

Ця рівність називається **законом незалежності руху іонів (законом Кольрауша)**.

Рухливість іонів пропорційна швидкості їх руху в електричному полі:

$$l_k = U_k \cdot F, \text{ а } l_a = U_a \cdot F,$$

де F – число Фарадея;

U_k і U_a – абсолютні швидкості руху катіону і аніону відповідно.

Закон Кольрауша дозволяє на основі даних з таблиць визначати еквівалентну електропровідність електроліту при нескінченно великому розведенні.

Наприклад, $\lambda_{\infty \text{CH}_3\text{COONH}_4} = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + l_{\text{NH}_4^+};$

$$\lambda_{\infty \text{CH}_3\text{COONH}_4} = 40,9 + 73,6 = 114,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{екв}^{-1}$$

Визначивши дослідним шляхом еквівалентну електропровідність електроліту (λ_v), можна розрахувати ступінь і константу іонізації слабого електроліту:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}; \quad K_{\text{іон.}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Для вимірювання опору розчину або його електропровідності застосовують місток Кольрауша, в якому використовують змінний струм. Мости́кова схема приладу Кольрауша показана на рис.28. Як джерело струму 1 використовують ламповий генератор змінного струму. Електролітична чарунка з розчином утворює плече мостика з опором R_x . Друге плече – постійний опір R_1 . Третє (R_2) і четверте (R_3) мостикові плечі утворюють калібрувальний дріт ab з контактом c .

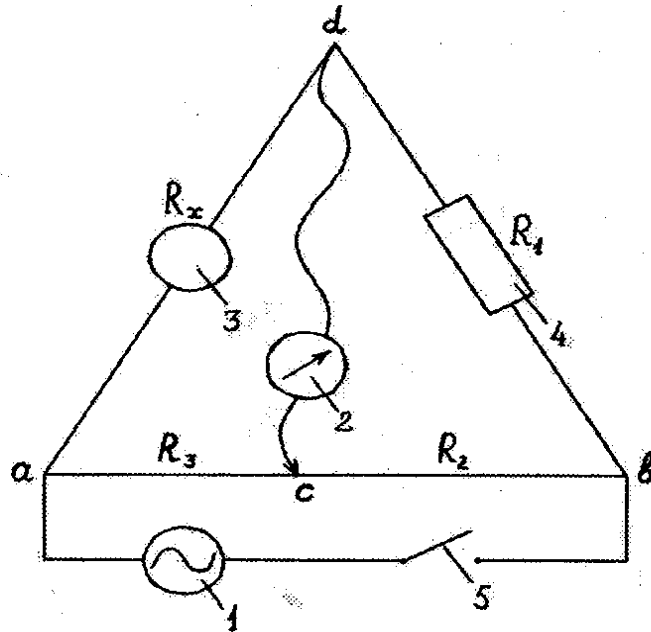


Рис. 28. Схема приладу Кольрауша: 1 – джерело змінного струму; 2 – гальванометр; 3 – чарунка; 4 – постійний опір; 5 – вимикач.

При замиканні вимикача 5, напруга джерела струму 1 підводиться до точок a і b . Переміщенням контакту c зупиняють протікання струму по діагоналі (стрілка гальванометра 2 встановлена на нуль). У даному випадку потенціали в точках c і d однакові, а відношення опорів R_1/R_x дорівнює відношенню опорів R_2/R_3 . Звідси можна розрахувати опір і електропровідність даного розчину:

$$R_x = \frac{R_1 \cdot R_3}{R_2}, \quad W_x = \frac{1}{R_x} = \frac{R_2}{R_1 \cdot R_3}.$$

З приладів, рекомендованих для вимірювання опору (електропровідності) розчинів електролітів, використовують реохордний міст Р-38, розрахований для вимірювання опору електролітів при змінному струмі.

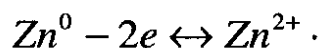
Питання для повторення

1. Дати визначення поняттю питомої електропровідності розчину. Як залежить питома електропровідність розчину від концентрації електроліту?
2. Що таке стала посудини і як її визначають?
3. Дати визначення поняттю еквівалентної електропровідності розчину. Як залежить еквівалентна електропровідність від розведення розчину?
4. Що таке рухливість іона? Чому рівна еквівалентна електропровідність при граничному розведенні?
5. Як визначити ступінь і константу дисоціації слабкого електроліту за даними електропровідності?
6. Питома електропровідність 0,1 н. розчину оцтової кислоти дорівнює $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\lambda_{\infty} = 350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Визначити ступінь, константу дисоціації CH_3COOH і концентрацію іонів водню в розчині.
7. Еквівалентна електропровідність 0,01 н. розчину хлориду барію дорівнює $123,94 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Визначити опір розчину, розміщеного між електродами площею $0,865 \text{ см}^2$ кожний, якщо віддаль між ними $0,258 \text{ см}$.
8. Навести схему установки для вимірювання електропровідності та пояснити принцип її дії.

1.8. Електрохімія

Електроди, визначення потенціалу електродів, класифікація електродів

При зануренні металевої пластинки у розчин її солі на межі розділу “метал – розчин солі” виникає подвійний електричний шар (ПЕШ). Наприклад, при зануренні цинкової пластинки у розчин солі $ZnSO_4$ на межі розділу фаз встановлюється рівновага:



Цинкова пластинка набуває негативного заряду, а розчин поблизу пластинки – позитивного (рис.29).

ПЕШ на межі розділу фаз зумовлює виникнення рівноважного електродного потенціалу.

Величина електродного потенціалу залежить від природи електрода, концентрації потенціалвизначальних іонів, температури. *Потенціалвизначальними є іони, від концентрації яких залежить величина потенціалу електрода.*

Величина потенціалу може бути вирахована за *рівнянням Нернста*:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

де φ – величина потенціалу, *B*;

φ_0 – стандартний електродний потенціал, *B*;

n – число електронів, що беруть участь в електрохімічному процесі окиснення-відновлення;

F – число Фарадея (96500 Кл/екв.);

$[Ox]$ – концентрація окисненої форми пари, моль/л;

$[Red]$ – концентрація відновленої форми пари, моль/л.

Стандартний електродний потенціал – це потенціал окисно-відновної пари, коли концентрація потенціалвизначального іона рівна 1 моль/л. Величина φ_0 визначається природою електрода.

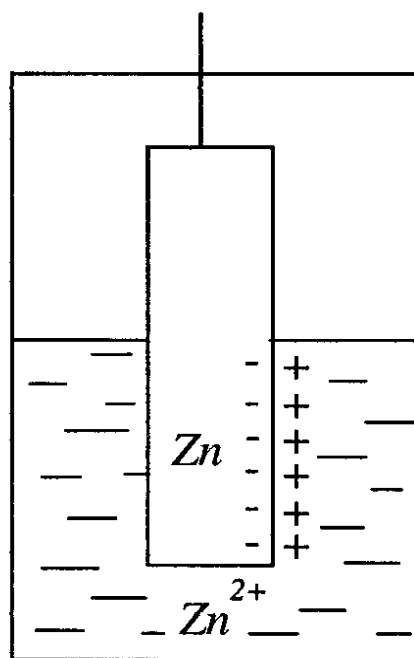


Рис.29. Схема виникнення подвійного електричного шару на межі розділу “метал-розчин солі”.

При 25 °C (298 K) знайдемо значення $\frac{RT}{F}$ і помножимо його на 2,3 – для переходу від натурального до десяткового логарифму. Одержане число 0,059 підставляємо у рівняння Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

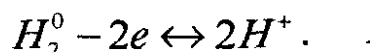
Наведене рівняння зручне для розрахунків потенціалів електродів. Наприклад, для цинкового електрода рівняння Нернста має вигляд:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn^0} = \varphi_0 + \frac{0,059}{2} \lg [Zn^{2+}].$$

У цьому рівнянні враховується тільки концентрація іонів Zn^{2+} , бо концентрація атомів металу (відновленої форми) є величиною сталою. Всі сталі величини визначають значенням φ_0 .

Безпосередньо визначити величину електродного потенціалу неможливо, але можна визначити різницю потенціалів двох електродів, з'єднавши їх у гальванічний елемент. До того ж величина потенціалу одного з електродів повинна бути відомою. Електрод з відомим потенціалом називається **електродом порівняння**.

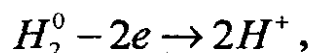
Як електрод порівняння використовують нормальний водневий електрод, величина потенціалу якого дорівнює нулю ($\varphi_{2H^+/H_2^0}^0 = 0$), і який має таку будову: платинова пластинка, вкрита дрібнодисперсною платиною, занурена у розчин кислоти з концентрацією іонів водню 1 моль/л. На пластинку подають потік газоподібного водню під тиском 101325 Па (1 атм). Газоподібний водень адсорбується дрібнодисперсною платиною. На межі розділу твердої та рідкої фаз встановлюється рівновага:



При наведених умовах величина потенціалу електрохімічної пари $2H^+/H_2^0$ дорівнює нулю.

Наведемо приклад визначення потенціалу електрохімічної пари Cu^{2+}/Cu^0 з використанням нормального водневого електрода. Схема гальванічного елемента наведена на рис.30.

На поверхні водневого електрода протікає процес



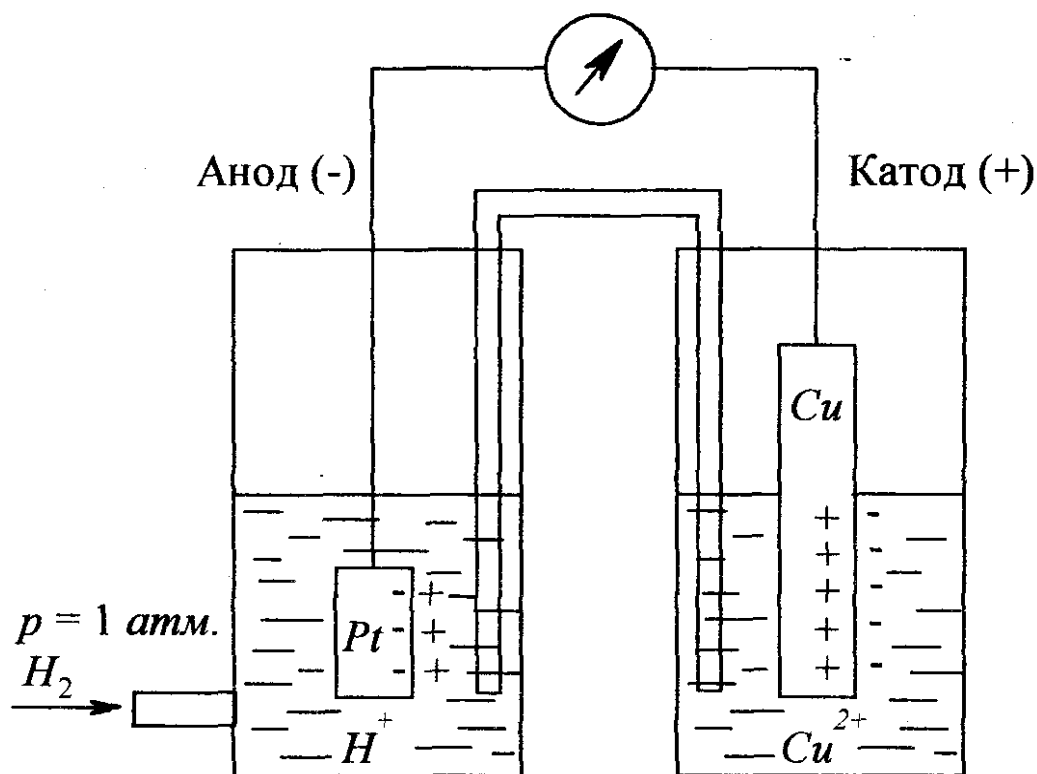
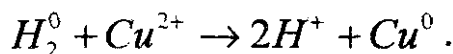


Рис.30. Гальванічний елемент для визначення електродного потенціалу.

а на мідному електроді:

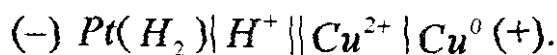


Сумарний процес виражається рівнянням:



На водневому електроді протікає процес окиснення, а сам електрод є *анодом*. На мідному електроді відбувається процес відновлення, а мідний електрод є *катодом*. Платинова пластинка водневого електроду має негативний заряд, а мідна мідного електрода – позитивний.

Система з двох електродів утворює *гальванічний елемент*. Гальванічний елемент має електрорушійну силу (*ЕРС*), величина якої дорівнює різниці потенціалів двох електродів і завжди має позитивне значення. Схема наведеного гальванічного елемента наступна:



ЕРС для даного гальванічного елемента дорівнюватиме:

$$ЕРС = \varphi_{Cu^{2+} \mid Cu^0} - \varphi_{2H^+ \mid H_2^0}.$$

Оскільки $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$, то виміряна *ЕРС* відповідає потенціалу мідного електрода:

$$ЕРС = \varphi_{Cu^{2+}/Cu^0}.$$

ЕРС гальванічного елемента вимірюють компенсаційним методом за допомогою потенціометра.

Як електроди порівняння, використовуються хлорсрібний ($\varphi_{сс} = +0,210 В$) і каломельний ($\varphi_{кал} = +0,244 В$) електроди.

Класифікація електродів

Усі електроди поділяються на електроди:

- I роду;
- II роду;
- III роду.

Електроди I роду зворотні стосовно до концентрації катіонів у розчині, *електроди II роду* – стосовно до концентрації аніонів, а *електроди III роду* – стосовно до концентрації окисненої та відновленої форм електрохімічних пар.

Рівняння Нернста для вказаних електродів мають наступний вигляд:

$$I \text{ роду: } \varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{n} \lg [Kat^{n+}];$$

$$II \text{ роду: } \varphi = \varphi_0 - \frac{0,059}{n} \lg [An^{n-}];$$

$$III \text{ роду: } \varphi = \varphi_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Оборотність електрода – це залежність його потенціалу від концентрації форм речовин, що беруть участь у процесі електрохімічного окиснення-відновлення.

До електродів I роду відносяться електроди у вигляді металевих пластинок, занурених у розчини солей цих металів. Наприклад, для нікелевого електрода:

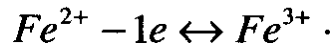
$$\varphi_{Ni^{2+}/Ni^0} = \varphi_0 + \frac{0,059}{2} \lg [Ni^{2+}].$$

До електродів II роду відносяться електроди у вигляді металевих пластинок, вкритих важкорозчинними солями цих металів, і занурених у розчин,

що містить спільний аніон. Згадані вище хлорсрібний та каломельний електроди є електродами II роду. Для цих електродів рівняння Нернста має вигляд:

$$\varphi = \varphi_0 - 0,059 \lg [Cl^-].$$

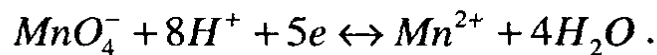
Електроди III роду – це окисно-відновні (редокс-) електроди. Прикладом такого електроду є платинова пластинка, занурена у розчин двох солей з різними ступенями окиснення металу ($FeSO_4$ та $Fe_2(SO_4)_3$). На межі розділу фаз платинова пластинка – розчин встановлюється рівновага:



Рівняння Нернста для даної окисно-відновної пари матиме вигляд:

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_0 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

На електроді, що представляє собою платинову пластинку, занурену в підкислений розчин $KMnO_4$, відбувається процес



Для цього випадку рівняння Нернста має вигляд:

$$\varphi_{MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O} = \varphi_0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Потенціал електрода залежить не тільки від концентрацій окисненої та відновленої форм пари, але й від концентрації протонів водню.

Гальванічні елементи

Гальванічним елементом називають пристрій, який перетворює енергію хімічної реакції в електричну енергію.

Гальванічні елементи складаються з двох електродів: на одному протікає процес окиснення, на другому – відновлення. Процеси окиснення і відновлення розділені просторово. Електрод, на якому відбувається окиснення, має негативний заряд і називається **анодом**, а електрод, на якому відбувається відновлення, має позитивний заряд і називається **катодом**.

Типовим прикладом гальванічного елемента є мідно-цинковий гальванічний елемент (елемент Якобі-Даніеля). Схема цього елемента наведена на рис.31.

Цей елемент складається з цинкового і мідного електродів, внутрішній ланцюг яких з'єднаний так званим електролітичним містком, що забезпечує

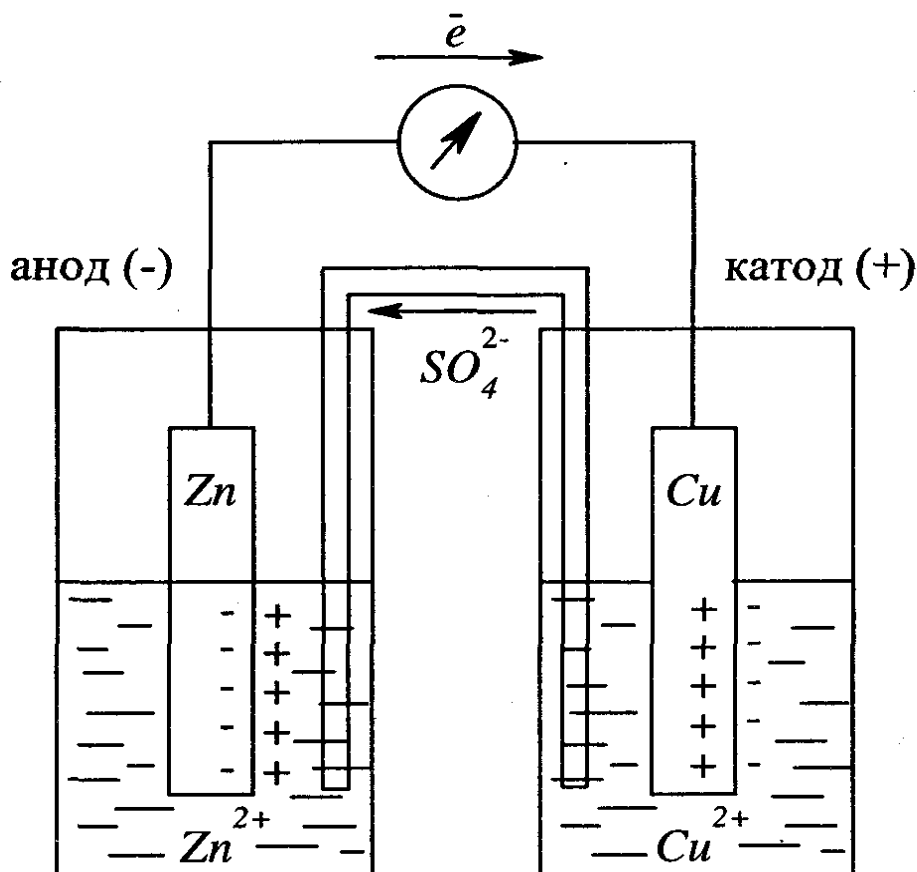
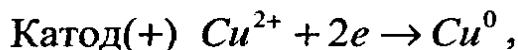
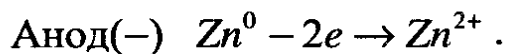


Рис.31. Гальванічний елемент Якобі-Даніеля.

іонну провідність. Цинковий електрод представляє собою посудину з розчином $ZnSO_4$, в який занурена цинкова пластинка, а мідний – посудину з розчином $CuSO_4$, в який занурена мідна пластинка. Електроди з'єднують між собою металевим провідником через потенціометр. На електродах проходять наступні процеси:



Цинк є активнішим металом, ніж мідь:

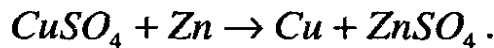
$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn^0}^0 = -0,76 \text{ В} ; \varphi_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 = +0,34 \text{ В} .$$

Цинкова пластинка розчиняється, іони цинку переходять у розчин. Звільнені електрони переходять з цинкової пластинки до мідної. На мідному електроді проходить процес відновлення міді. Маса цинкової пластинки зменшується, а мідної – збільшується. Концентрація іонів цинку в анодному

просторі зростає, а іонів міді в катодному просторі – зменшується. Аніони SO_4^{2-} через електролітичний місток переходять з катодного простору в анодний, чим і зумовлюють замикання внутрішнього ланцюга гальванічного елемента. Сумарний процес, який протікає при роботі гальванічного елемента Якобі-Даніеля, виражається рівнянням:



або в молекулярній формі:



EPC гальванічного елемента вимірюють компенсаційним методом за допомогою потенціометра, або розраховують за рівнянням Нернста:

$$EPC = \varphi_{Cu^{2+}/Cu^0} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn^0}.$$

У випадку, коли гальванічний елемент працює при стандартних умовах ($[Zn^{2+}] = 1$ моль/л, $[Cu^{2+}] = 1$ моль/л, $T = 298$ К, $p = 101325$ Па), його EPC називається *стандартною* і позначається EPC^0 , або E^0 . Величина E^0 для розглянутого гальванічного елемента дорівнює:

$$E^0 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn^0}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}.$$

Вона також зв'язана зі зміною ізобарно-ізотермічного потенціалу оборотного процесу:

$$\Delta G = -nFE^0.$$

З іншого боку, зміна величини ізобарно-ізотермічного потенціалу оборотної хімічної реакції визначається за рівнянням:

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

де K – константа рівноваги реакції.

Прирівнявши праві частини цих рівнянь, одержимо:

$$nFE^0 = RT \ln K.$$

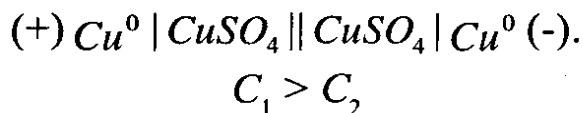
Звідси:

$$\ln K = \frac{nFE^0}{RT} \text{ і } K = e^{\frac{nFE^0}{RT}}.$$

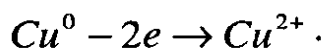
Знайшовши величину стандартної електрорушійної сили гальванічного елемента, можна розрахувати константу рівноваги хімічної реакції.

Концентраційні гальванічні елементи

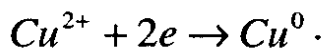
Концентраційним називається елемент, обидва електроди якого виготовлені з одного і того ж металу і занурені в розчини солі цього ж металу з різною концентрацією (C_1 і C_2). Прикладом такого елемента є мідний гальванічний елемент (рис.32), схема якого наступна:



Рівновага $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}^0$ на поверхні двох електродів буде неоднаковою. На електроді з нижчою концентрацією електроліту протікатиме процес окиснення атомів металу:



Цей електрод має негативний заряд і служить анодом. І навпаки, на електроді з вищою концентрацією електроліту протікатиме процес відновлення катіонів металу:



Цей електрод має позитивний заряд і служить катодом.

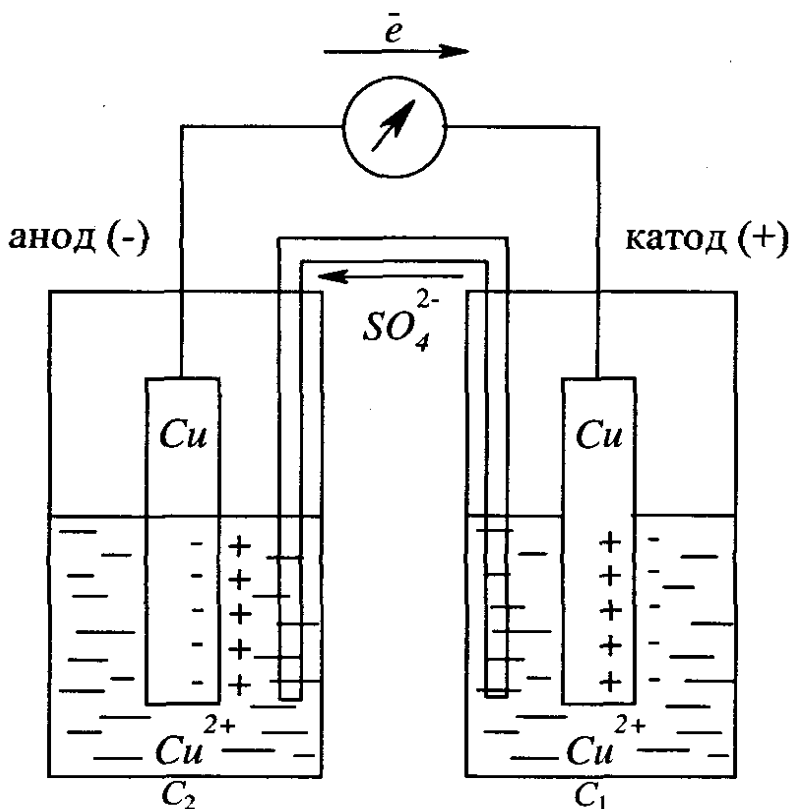


Рис.32. Концентраційний гальванічний елемент.

Електрорушійна сила такого гальванічного елемента розраховується за рівнянням:

$$E_{PC} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_1}{C_2}.$$

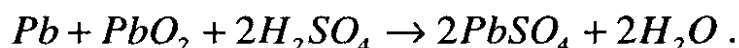
E_{PC} тим вища, чим більше відрізняються між собою концентрації електролітів у розчинах. Концентраційний гальванічний елемент працює доти, поки концентрації електроліту біля анода і катода не вирівнюються.

Аналогічні електродні процеси протікають в елементах, що складаються з двох цинкових, двох нікелевих, двох срібних, двох залізних електродів, занурених у розчини солей цих металів різної концентрації.

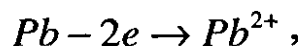
Хімічні джерела електричного струму

З хімічних джерел електричного струму найбільше значення мають *свинцевий* (кислотний) і *залізнікелевий* (лужний) акумулятори.

Позитивним електродом (катодом) у *свинцевому* акумуляторі служить PbO_2 , а негативним (анодом) – Pb . Обидва електроди занурені в 20–30 %-ний розчин H_2SO_4 . При роботі акумулятора протікає реакція:



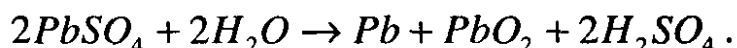
На негативному електроді (аноді) протікає напівреакція:



а на позитивному електроді (катоді):



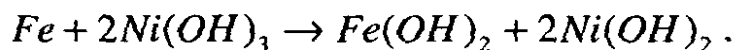
Для зарядки акумулятора через нього пропускають електричний струм у зворотньому напрямку. При цьому протікає процес:



E_{PC} акумулятора досить стійка і стала, при кімнатній температурі вона становить 2,02 В. Для одержання більшого значення E_{PC} послідовно з'єднують кілька акумуляторів.

Основним недоліком свинцевого акумулятора є його велика маса.

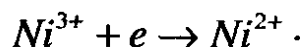
У *залізнікелевому* акумуляторі позитивним електродом (катодом) служить $Ni(OH)_3$, а негативним електродом (анодом) – Fe . Електроди занурені в концентрований розчин KOH . При роботі акумулятора протікає реакція:



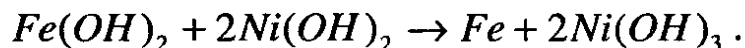
На негативному електроді (аноді) протікає напівреакція:



а на позитивному електроді (катоді):



Для зарядки акумулятора через нього пропускають електричний струм у зворотньому напрямку. При цьому протікає процес:



При кімнатній температурі ЕРС заліззонікелевого акумулятора становить 1,33–1,35 В.

Цей акумулятор у порівнянні зі свинцевим має меншу вагу, більший термін роботи, але менший коефіцієнт віддачі енергії.

Електроліз розплавів і розчинів солей

Електроліз – це сукупність процесів, які протікають на електродах при пропусканні постійного електричного струму через розплав або розчин електроліту.

Процеси, що протікають при електролізі, протилежні до процесів, що протікають при роботі гальванічного елемента. Електроліз проводять в електролітичній ванні (електролізері), обладнаній двома електродами (катодом і анодом). До електродів прикладають напругу від зовнішнього джерела

постійного електричного струму. Анод виготовляють з інертного матеріалу (платина, графіт). Катод має негативний заряд, а анод – позитивний. На катоді проходять процеси відновлення, а на аноді – процеси окиснення. Катодний і анодний простір розділені напівпроникною перегородкою. Схема електролітичної ванни зображена на рис.33.

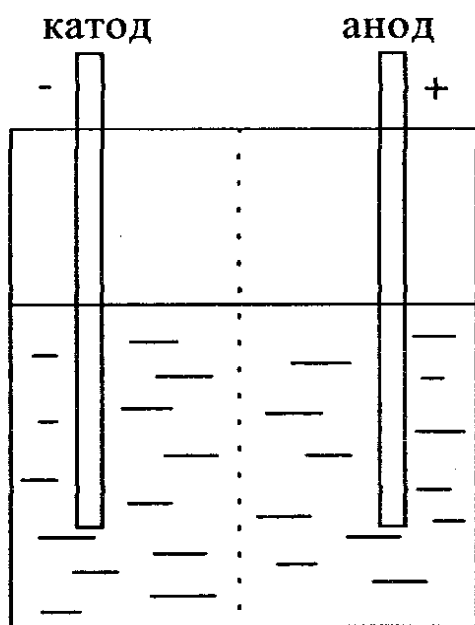


Рис.33. Схема електролітичної ванни.

постійного електричного струму. Анод виготовляють з інертного матеріалу (платина, графіт). Катод має негативний заряд, а анод – позитивний. На катоді проходять процеси відновлення, а на аноді – процеси окиснення. Катодний і анодний простір розділені напівпроникною перегородкою. Схема електролітичної ванни зображена на рис.33.

На катоді відновлюється окиснена форма окисно-відновної пари з найвищим потенціалом, а на аноді окиснюється відновлена форма окисно-відновної пари з найнижчим потенціалом.

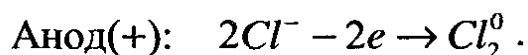
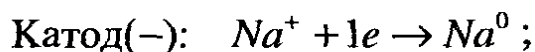
Розрізняють електроліз розплавів і електроліз розчинів електролітів.

Електроліз розплавів солей

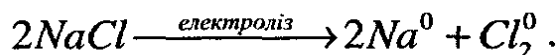
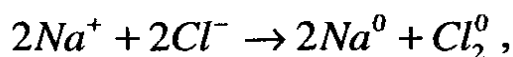
Електроліз розплаву солей розглянемо на прикладі розплаву хлориду натрію (рис.34). У ньому хлорид натрію дисоціює з утворенням катіонів натрію та аніонів хлору:



На катоді проходить відновлення катіонів натрію, а на аноді – окиснення хлорид-іонів:



Сумарний процес електролізу виражається рівняннями:



Електроліз розплавів хлоридів лужних і лужно-земельних металів використовується для одержання цих металів у промисловості.

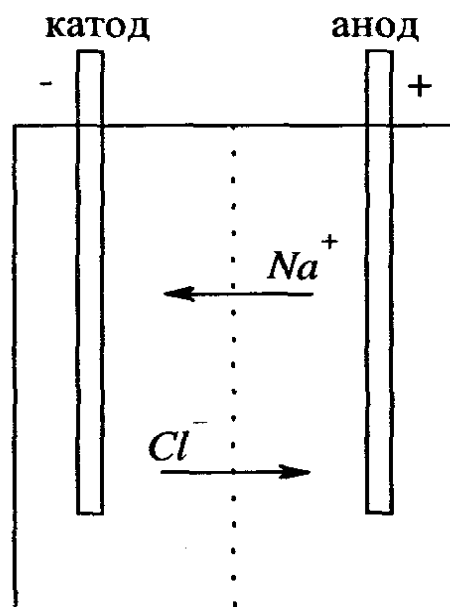


Рис.34. Схема електролізу розплаву $NaCl$.

Електроліз розчинів солей

Оскільки в розчині електроліту, крім його іонів, знаходяться молекули води, то характер процесів на електродах буде залежати, насамперед, від співвідношення величин відповідних електродних потенціалів. Із кількох можливих процесів буде протікати той, здійснення якого потребує мінімальної затрати енергії, тобто: на катоді будуть відновлюватись окиснені форми з найвищим потенціалом, а на аноді – окиснюватись відновлені форми з найменшим потенціалом.

Катодні процеси

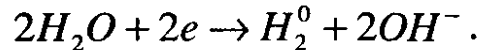
Потенціал водневої пари в нейтральному середовищі рівний:

$$\varphi_{2H^+/H_2^0} = 0,059 \lg[H^+] = -0,059 pH = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В} .$$

Якщо $\varphi_{Me^{n+}/Me^0}^0 > \varphi_{2H^+/H_2^0}^0$, то на катоді виділяється метал:

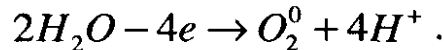


а якщо $\varphi_{Me^{n+}/Me^0}^0 < \varphi_{2H^+/H_2^0}^0$, то на катоді відновлюються молекули води і виділяється водень:



Анодні процеси

При електролізі водних розчинів лугів, кисневмісних кислот і їх солей, а також *HF* і фторидів, на інертному аноді окиснюються молекули води з виділенням кисню:



При електролізі безкисневих кислот і їх солей (крім *HF*) на аноді окиснюється відповідний аніон.

У випадку електролізу з активним анодом (*Cu*, *Ni* та ін.) – на аноді можливі три процеси:

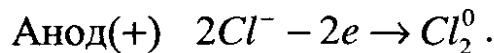
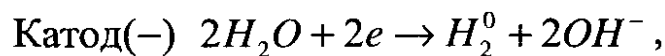
- окиснення молекул води;
- окиснення аніона солі;
- електрохімічне окиснення металу анода (анодне розчинення металу).

Насамперед протікатиме процес, який енергетично найвигідніший. Якщо електродний потенціал металу анода менший, ніж потенціали двох інших систем, то буде розчинятись метал. У протилежному випадку будуть окиснюватись молекули води з виділенням кисню, або окиснюватись аніони солі.

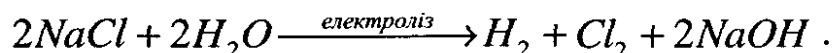
Розглянемо найтипівіші приклади електролізу.

Електроліз водного розчину *NaCl* з інертним анодом

Схема електролізу наступна:

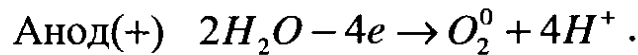
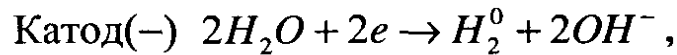


Сумарний процес електролізу описується рівняннями:

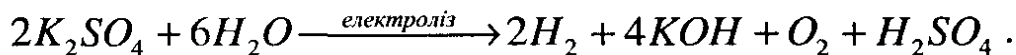


На катоді виділяється водень, а на аноді – хлор. У катодному просторі утворюється гідроксид натрію. Електроліз розчинів хлоридів лужних і лужно-земельних металів використовується для промислового одержання лугів.

Електроліз водного розчину K_2SO_4 з інертним анодом
 Схема електролізу наступна:

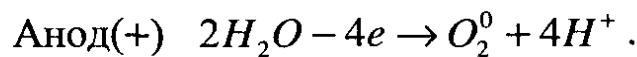
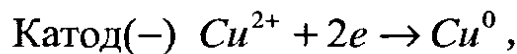


Сумарний процес електролізу описується рівняннями:

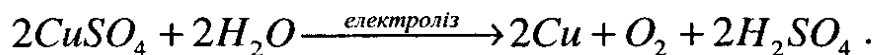
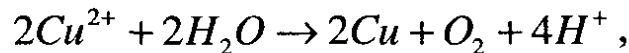


На катоді проходить відновлення, а на аноді – окиснення води. Іони K^+ та SO_4^{2-} забезпечують електропровідність розчину.

Електроліз водного розчину $CuSO_4$ з інертним анодом
 Схема електролізу наступна:

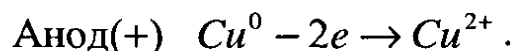
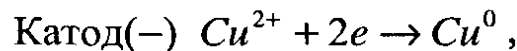


Сумарний процес електролізу описується рівняннями:



На катоді виділяється мідь, а на аноді – кисень.

Електроліз водного розчину $CuSO_4$ з активним мідним анодом
 Схема електролізу наступна:



У процесі електролізу мідний анод розчиняється, іони Cu^{2+} рухаються до катода, на якому протікає їх відновлення до металічної міді. Катодом

служить пластинка з чистої міді, а анодом – масивний кусок чорнової міді. Цей вид електролізу використовується для очищення (рафінування) металів.

Закони електролізу

На основі багатьох експериментальних даних Фарадеєм розроблена кількісна оцінка електролізу. Фарадей відкрив два закони електролізу:

– **перший закон Фарадея**: маса речовини, що виділяється на електроді при електролізі, прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла через електроліт.

– **другий закон Фарадея**: при пропусканні через електроліти однакової кількості електрики на електродах виділяються маси речовин, що пропорційні їх хімічним еквівалентам.

Для виділення на електроді 1 *екв.* речовини, необхідно пропустити через електроліт 96500 кулонів електрики.

Об'єднана формула двох законів Фарадея наступна:

$$m = \frac{i \cdot t \cdot E}{F},$$

де m – маса речовини, г;

i – сила струму, А;

t – час пропускання струму, с;

F – число Фарадея (96500 Кл/моль *екв.*);

E – еквівалентна маса речовини, г/моль *екв.*

Величина $i \cdot t$ називається кількістю електрики і вимірюється в кулонах ($1\text{А} \cdot 1\text{с} = 1\text{Кл}$).

Об'єми газоподібних речовин, що виділяються при електролізі на електродах (н.у.), розраховують за формулою:

$$V = \frac{i \cdot t \cdot V_{\text{екв.}}}{F},$$

де V – об'єм виділеної газоподібної речовини, л;

$V_{\text{екв.}}$ – еквівалентний об'єм цієї речовини, л/моль *екв.*

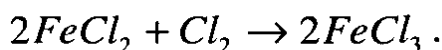
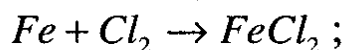
Корозія металів

Корозія – це самочинний процес руйнування металів унаслідок їх взаємодії з навколишнім середовищем. Приблизно 10 % річної виплавки металів втрачається за рахунок корозії.

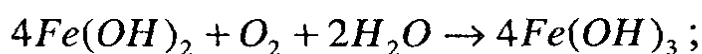
Корозія поділяється на:

- хімічну;
- електрохімічну.

Хімічна корозія проходить без присутності електролітів, внаслідок дії на метали агресивних хімічних факторів. Наприклад, залізо у присутності хлору окиснюється до хлоридів заліза (II) та (III):

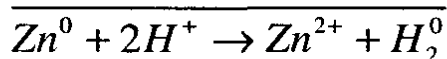
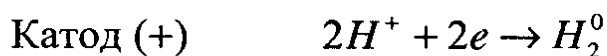
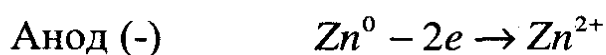


В атмосферних умовах корозія заліза проходить за схемою:

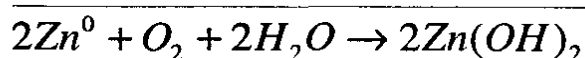
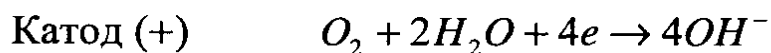


FeOOH – бура іржа.

Електрохімічна корозія спостерігається у випадку, коли два метали різної активності контактують між собою і знаходяться в середовищі електроліту. Руйнується метал за рахунок утворення гальванічних пар. Для прикладу розглянемо корозію оцинкованого заліза в кислому середовищі та в атмосферних умовах. При контакті з електролітом проходить наступне: цинк, як активніший метал ($\varphi_{Zn^{2+}/Zn^0}^0 = -0,76 \text{ В}$), віддає електрони залізу ($\varphi_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 = -0,44 \text{ В}$). Шар цинку відіграє роль анода, а залізна пластинка – катода. У кислому середовищі проходить воднева деполяризація катода.



В атмосферних умовах корозія оцинкованого заліза проходить за схемою:



Швидкість корозії залежить від pH середовища, температури, складу і структури металу, деформації та напруження в металі, обробки поверхні металу.

На корозію суттєво впливають оксидні плівки, що утворюються на поверхні металу. Наприклад, алюміній в атмосферних умовах стійкіший від заліза, хоч володіє більш від'ємним електродним потенціалом. На повітрі алюміній покривається щільною оксидною плівкою, яка захищає метал від подальшого окиснення. Оксидна плівка заліза пориста і не ізолює метал від повітря, внаслідок чого корозія поширюється в глибину металу.

Суттєво сповільнює корозію пасивування металу. Наприклад, обробка такого досить активного металу, як залізо, нітратною кислотою призводить до втрати металом активності.

Поширеним способом захисту металів від корозії є нанесення на їх поверхню неметалічних і металічних захисних покриттів. До неметалічних покриттів відносяться покриття з фарби, лаку, емалі, пластичної маси. Ці покриття захищають метал від корозії до тих пір, поки не порушиться їх герметичність.

Металічні покриття поділяються на анодні та катодні. Метал анодного покриття активніший, ніж покритий метал. Прикладом застосування такого покриття є цинкування заліза. При такому захисті герметичність цинкового покриття не обов'язкова.

У випадку катодного покриття (залізо, покрите оловом) важливою є герметичність покриття. При пошкодженні олов'яного покриття ($\varphi_{Sn^{2+}/Sn^0}^0 = -0,146 \text{ В}$), залізо, як активніший метал, буде енергійно розчинятись.

Для послаблення корозії в кислому середовищі, до кислоти додають сповільнювачі корозії – так звані інгібітори. Для підвищення корозійної стійкості заліза додають легуючі добавки. Наприклад, нержавіюча сталь містить добавки хрому, нікелю та інших металів.

До *електрохімічних* методів захисту металів від корозії відносяться катодний захист і протекторний захист. При *катодному захисті* конструкцію (деталь) з'єднують із негативним полюсом джерела постійного електричного струму і вона стає катодом. Як анод використовують куски заліза. При певному значенні сили струму на катоді відбувається відновлення окиснювача, а метал анода розчиняється. Таким методом захищають від корозії водопроводи, нафтопроводи, підземні металічні конструкції.

Протекторний захист полягає в приєднанні до металу, який захищають від корозії, листа з активнішого металу (протектора). При захисті сталевих виробів як протектори використовують цинк і сплави на основі магнію.

Питання для повторення

1. Від чого залежить величина електродного потенціалу? Рівняння Нернста.
2. Навести класифікацію електродів за зворотністю.
3. Що таке індикаторні електроди та електроди порівняння?
4. Що таке хімічні джерела електричного струму?
5. Гальванічний елемент. Принцип дії гальванічного елемента Якобі-Даніеля.
6. Навести приклад концентраційного гальванічного елемента.
7. Який принцип дії свинцевого та залізо-нікелевого акумулятора?
8. Яка схема електролізу розплаву та розчину $NaCl$?
9. Закони електролізу.

II. КОЛОЇДНА ХІМІЯ

2.1. Дисперсні системи та їх властивості

Загальна характеристика дисперсних систем

Системи, в яких одна речовина розподілена в середовищі іншої у вигляді дуже дрібних частинок, називаються *дисперсними системами*. Однією з характерних ознак цих систем є їх гетерогенність. Будь-яка дисперсна система, незалежно від агрегатного стану, складається з *дисперсної фази*, тобто фази, утвореної частинками подрібненої речовини, і *дисперсійного середовища* – середовища, в якому розподілені частинки. Дисперсні системи характеризуються ступенем дисперсності та величиною питомої поверхні.

Ступінь дисперсності (подрібненості) D речовини, що становить дисперсну фазу, виражається величиною, оберненою до розміру дисперсних частинок:

$$D = \frac{1}{a},$$

де a – розмір частинок дисперсної фази.

Питома поверхня s виражається відношенням загальної поверхні частинок дисперсної фази до їх загального об'єму:

$$s = \frac{S}{V},$$

де S – загальна поверхня частинок;
 V – об'єм речовини, яка подрібнюється.

Із подрібненням речовини, збільшується сумарна поверхня за незмінного V , внаслідок чого питома поверхня зростає, а розмір частинок зменшується. Коли частинки досягають розмірів молекул або іонів, гетерогенність зникає, системи стають однорідними, речовина утворює істинний розчин. Якщо всі частинки дисперсної фази мають однакові розміри, то такі системи називаються *монодисперсними*, якщо ж розміри частинок різні, то системи називаються *полідисперсними*.

Дисперсні системи поділяються на вільнодисперсні та зв'язанодисперсні – залежно від наявності або відсутності контактів між частинками дисперсної фази (рис.35).

Кожна дисперсна система характеризується седиментаційною (кінетичною) і агрегатною стійкістю.



Рис.35. Вільнодисперсна (1) і зв'язанодисперсна (2) системи.

Седиментаційна стійкість характеризує здатність системи зберігати рівномірний розподіл частинок дисперсної фази по всьому об'єму системи. Седиментаційна стійкість характерна для вільнодисперсних систем, коли кожна частинка вільна і перебуває в тепловому (броунівському) русі. Коли частинки дисперсної фази великі, їх броунівський рух незначний або цілком відсутній.

Частинки дисперсної фази осідають під дією сили ваги. Проходить розшарування системи. Седиментаційна стійкість зумовлена наявністю броунівського руху частинок і залежить від наступних факторів:

- 1) від ступення дисперсності (чим більший ступінь дисперсності, тим вища седиментаційна стійкість);
- 2) від в'язкості дисперсійного середовища (чим більша в'язкість, тим вища стійкість);
- 3) від різниці густини дисперсної фази і дисперсійного середовища (чим більша різниця густин, тим нижча стійкість).

Здатність полідисперсних систем зберігати характерний для них ступінь дисперсності називається **агрегативною стійкістю**. Порушення агрегативної стійкості може відбутися за рахунок агрегації (коагуляції) дисперсних частинок, тобто об'єднання їх в агрегати.

Класифікація дисперсних систем

Дисперсні системи класифікують за агрегатним станом дисперсної фази і дисперсійного середовища (табл.3), ступенем дисперсності (табл.4), взаємодією дисперсної фази і дисперсійного середовища.

У природі існують вісім типів дисперсних систем. Система Г/Г є гомогенною і дисперсної системи не утворює.

Класифікувати дисперсні системи за ступенем дисперсності можна також з допомогою рис.36, що відображає залежність питомої поверхні дисперсної фази від розміру частинок.

Таблиця 3

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Умовні позначення системи	Назви і приклади систем
Газ	Газ	Г/Г	-
Рідина	Газ	Р/Г	Туман
Тверде тіло	Газ	Т/Г	Дим, пил
Газ	Рідина	Г/Р	Піна
Рідина	Рідина	Р/Р	Емульсії (вершкове масло)
Тверде тіло	Рідина	Т/Р	Суспензії (зависі, колоїдні розчини, золі)
Газ	Тверде тіло	Г/Т	Тверда піна, пористі тіла (пінопласт)
Рідина	Тверде тіло	Р/Т	Тверді емульсії (вода в парафіні)
Тверде тіло	Тверде тіло	Т/Т	Кольорове скло, сплави

Таблиця 4

Класифікація дисперсних систем за ступенем дисперсності

Назва системи	Розмір частинок	Гетерогенність і стійкість системи
Грубодисперсні системи (суспензії)	$10^{-3} - 10^{-5}$ см (10000 – 100 нм)	Гетерогенні, нестійкі
Колоїдно-дисперсні системи	$10^{-5} - 10^{-7}$ см (100 – 1 нм)	Мікрогетерогенні, досить стійкі
Молекулярно-дисперсні та іонно-дисперсні системи: Розчини ВМС (розчин желатину)	$10^{-6} - 10^{-7}$ см (10 – 1 нм)	Гомогенні, стійкі
Розчини низькомолекулярних речовин	10^{-8} см (0,1 нм)	Гомогенні, стійкі

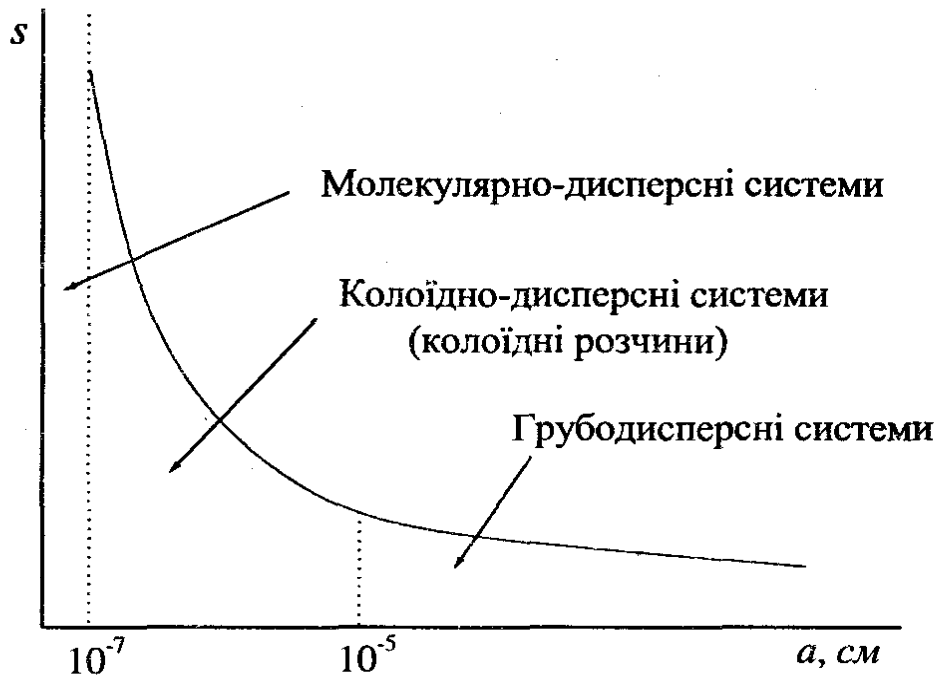


Рис.36. Залежність питомої поверхні дисперсної фази від розміру частинок.

Колоїдно-дисперсні системи є проміжними між молекулярно-дисперсними і грубодисперсними системами.

Класифікація дисперсних систем за взаємодією дисперсної фази і дисперсійного середовища

Взаємодія дисперсної фази і дисперсійного середовища характерна для систем з рідким дисперсійним середовищем. Якщо частинки дисперсної фази сильно взаємодіють з дисперсійним середовищем, на них утворюються сольватні оболонки з молекул дисперсійного середовища. Такі системи називаються *ліофільними*. Для них характерне самовільне диспергування (наприклад, розчинення високомолекулярної речовини, розведення у воді мила, бентонітової глини). Якщо міжфазна взаємодія слабка, то системи називають *ліофобними*. В них самовільного диспергування не відбувається. Загалом вискодисперсні системи з твердою дисперсною фазою і рідким дисперсійним середовищем називаються *золями*.

Одержання і очищення колоїдних розчинів

Колоїдні розчини за ступенем дисперсності частинок є проміжними між грубодисперсними і молекулярно-дисперсними системами. Тому їх можна одержати двома методами:

1) подрібненням крупніших частинок до ступеня дисперсності колоїдів з допомогою так званих колоїдних млинів або ультразвукових коливань (*диспергаційний метод*);

2) збільшенням розмірів частинок шляхом укрупнення (конденсації) атомів і молекул в агрегати з колоїдним ступенем дисперсності (*конденсаційний метод*).

Конденсацію частинок істинних розчинів можна викликати фізичними і хімічними факторами (різким охолодженням парів речовини, заміною розчинника, утворенням золів при хімічних реакціях). Наприклад, накапавши до води спиртовий розчин сірки, одержують золь сірки у воді; змішуючи розчини нітрату срібла і соляної кислоти, одержують золь хлориду срібла.

Процес очистки золів називається *діалізом*. Діаліз здійснюється у приладах-діалізаторах (рис.37), що містять напівпроникні перегородки, через які проходять іони і молекули низькомолекулярних речовин, але затримуються колоїдні частинки.

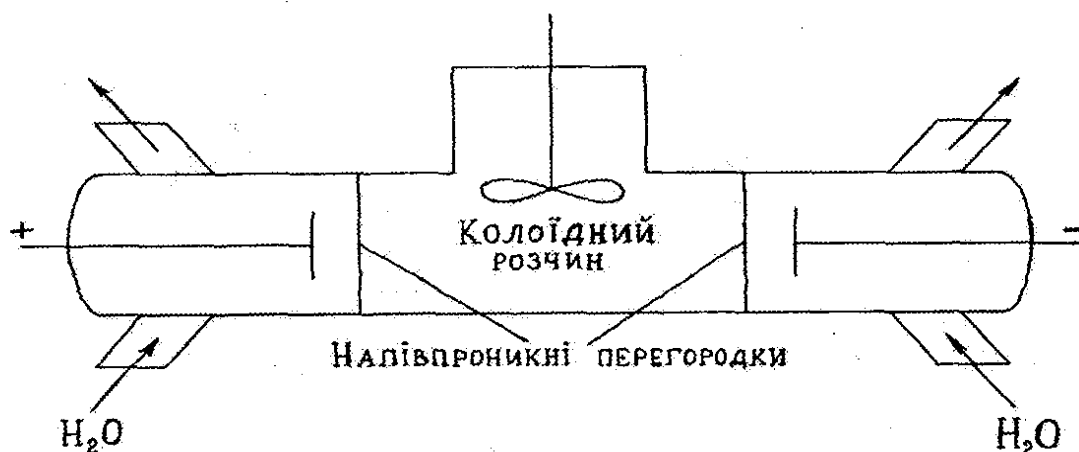


Рис.37. Схема діалізатора.

Для прискорення процесу очищення діаліз проводять під дією постійного електричного поля.

Питання для повторення

1. Навести класифікацію дисперсних систем за агрегатним станом, ступенем дисперсності, взаємодією дисперсної фази з дисперсійним середовищем.
2. Що таке колоїдний стан речовини?
3. Охарактеризувати седиментаційну та агрегативну стійкість дисперсних систем?
4. Як одержують і очищують колоїдні розчини?

2.2. Електрокінетичні явища в колоїдних розчинах

Під електрокінетичними явищами в колоїдах розуміють переміщення однієї фази відносно іншої в електричному полі. Перенесення колоїдних частинок в електричному полі називається *електрофорезом*, а протікання рідини через капіляри системи під впливом різниці потенціалів – *електроосмосом*. Електрокінетичні явища свідчать про наявність відповідного заряду на колоїдних частинках.

Розглянемо будову міцели золю йодиду срібла, одержаного при зливанні розведених розчинів нітрату срібла і йодиду калію. Одну з реагуючих речовин взято в надлишку. На поверхні утворених агрегатів частинок AgI переважно адсорбуються іони, які входять до складу твердої фази (Ag^+ або I^-). Ці іони називаються *потенціалвизначальними*. Агрегати частинок разом з потенціалвизначальними іонами називаються ядрами. Поверхня частинок AgI набуває заряду і іони протилежного знаку (протиіони) притягуються до неї. Частина протиіонів міцно зв'язується з ядром електростатичними і адсорбційними силами, утворюючи адсорбційний шар протиіонів. Решта протиіонів, внаслідок теплового руху, знаходиться на деякій відстані від твердої поверхні, утворюючи дифузійний шар протиіонів, які утримуються біля поверхні тільки електростатичними силами. На поверхні частинок утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ).

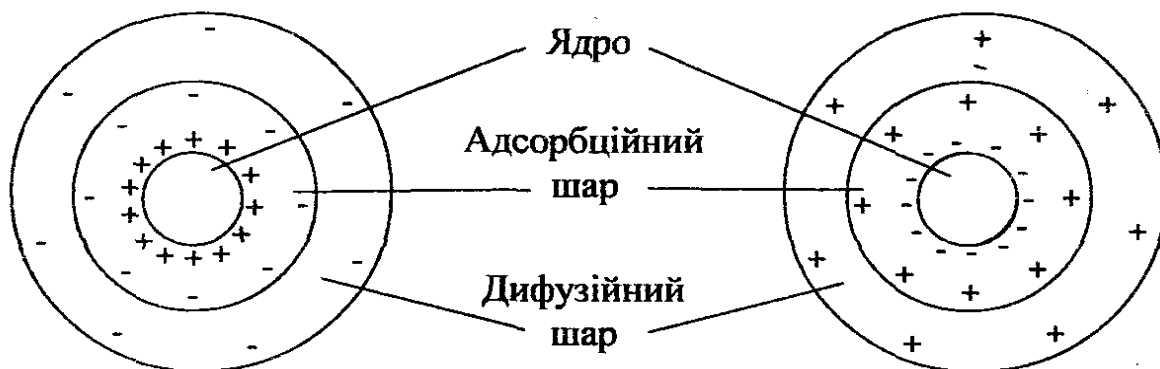
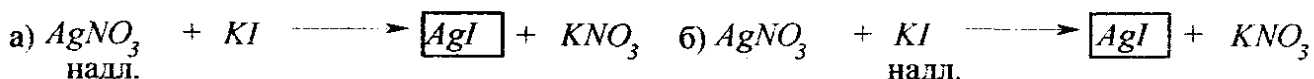
Агрегат разом з потенціалвизначальними іонами і протиіонами адсорбційного шару складає гранулу (колоїдну частинку). Колоїдні частинки мають заряд. Електронейтральна система, що складається з колоїдної частинки і протиіонів дифузійного шару, називається *колоїдною міцелою*.

Будову колоїдної міцели золю AgI , одержаного зливанням розведених розчинів $AgNO_3$ і KI , зображено на рис.38.

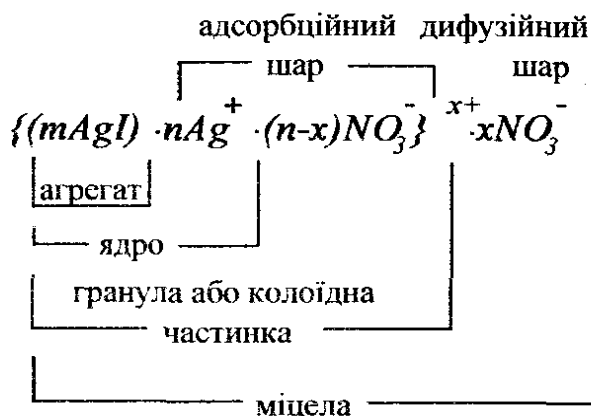
У межах подвійного електричного шару діє електричне поле, інтенсивність якого характеризується значенням потенціалу φ . Величина потенціалу поля із збільшенням відстані l від поверхні зменшується. Падіння потенціалу проходить стрімко по прямій в адсорбційному шарі і, повільніше, по кривій у дифузійному шарі.

Будову ПЕШ в міцелі йодиду калію з позитивно зарядженими колоїдними частинками і падіння потенціалу з відстанню наведено на рис.39.

В електричному полі колоїдні частинки рухаються до одного електроду, а протиіони дифузійного шару – до іншого. Швидкість електрофорезу залежить від потенціалу на *межі ковзання*, яка розділяє дві частини міцели, що рухаються одна відносно одної.



а) $AgNO_3$ в надлишку



б) KI в надлишку



Ag^+ - потенціалвизначальний іон;
 I^- - протиіон.

I^- - потенціалвизначальний іон;
 Ag^+ - протиіон.

Рис.38. Будова колоїдної міцели золю AgI , одержаної зливанням розчинів $AgNO_3$ і KI .

Потенціал подвійного електричного шару, який відповідає межі ковзання, називається *електрокінетичним* або ξ -*потенціалом*.

Слід зазначити, що межа ковзання не завжди збігається з межею між адсорбційним і дифузійним шарами. Місце границі ковзання визначається не тільки дією адсорбційних і електростатичних сил, але і гідродинамічними властивостями розчину, що оточує частинки.

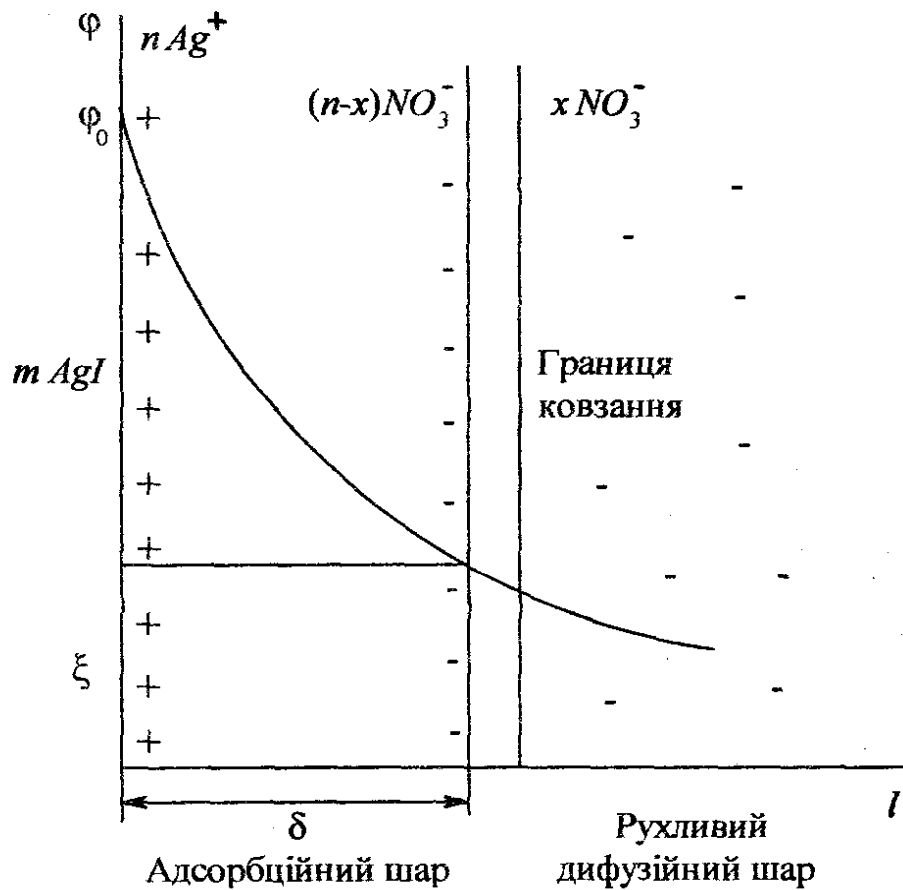


Рис.39. Розподіл зарядів у міцелі йодистого срібла з позитивно зарядженими колоїдними частинками.

Вимірявши дослідним шляхом швидкість руху колоїдних частинок в електричному полі (при електрофорезі), можна обчислити величину ξ - потенціалу:

$$\xi = \frac{4\pi \cdot \eta \cdot u}{\epsilon \cdot H} \cdot 300^2, \text{ В,}$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища, Пз;
 u – швидкість руху колоїдних частинок, см/с;
 ϵ – відносна діелектрична проникність середовища;
 H – градієнт напруги, В/см,

$$H = \frac{E}{l},$$

де E – величина прикладеної ЕРС;
 l – відстань між електродами.

Коагуляція колоїдних систем

Наявність подвійного електричного шару на поверхні частинок забезпечує їх стабільність (стійкість). При зближенні двох колоїдних частинок їх дифузійні шари перекриваються, що призводить до відштовхування частинок, внаслідок чого вони не злипаються. Чим більша товщина дифузійної частини ПЕШ та більше значення ξ -потенціалу, тим вища стійкість системи. Товщина дифузійного шару частинки зменшується з підвищенням концентрації індиферентного електроліту в системі. Коли товщина дифузійного шару дорівнює нулю, всі протиіони розміщуються в адсорбційному шарі. При цьому $\xi = 0$ і спостерігається *ізоелектричний стан* (гранули електронейтральні). Система миттєво коагулює.

Процес концентраційної коагуляції характеризує рис.40.

Крім концентраційної, існує нейтралізаційна коагуляція. При нейтралізаційній коагуляції іони електроліту нейтралізують потенціалвизначальні іони. При цьому зменшується поверхневий потенціал і, відповідно, ξ -потенціал. У порівнянні з ліофобними золями, ліофільні золі термодинамічно стійкі. Якщо для коагуляції гідрофобного золю потрібна незначна кількість електроліту, то для коагуляції ліофільного золю (руйнування сольватної оболонки) – кілька молей на літр.

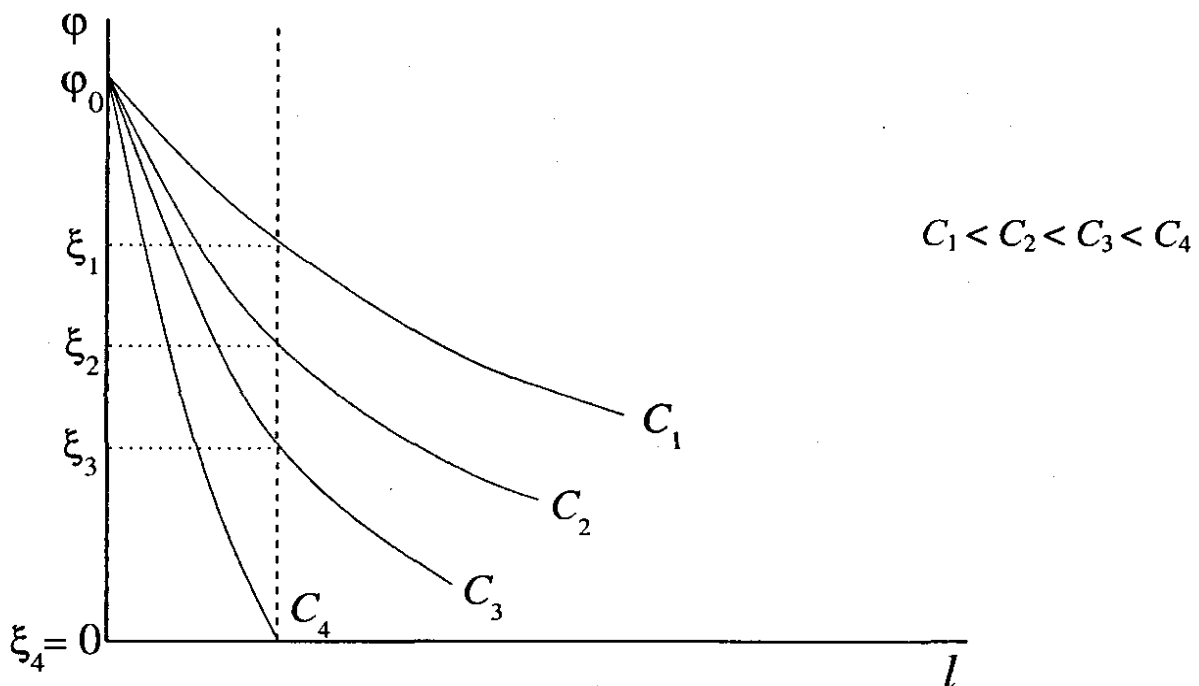


Рис.40. Вплив концентрації індиферентного електроліту на будову ПЕШ і величину ξ -потенціалу.

Прикладом коагуляційних процесів є процеси, які протікають у річкових водах при змішуванні їх з морською водою. Коагуляцію використовують при очищенні води, яка поступає у водопровідну мережу. До води додають $Fe_2(SO_4)_3$ або $Al_2(SO_4)_3$, які є добрими коагулянтами. Крім цього, ці солі гідролізують з утворенням зольних гідроксидів. Частинки цих зольних гідроксидів мають заряд, протилежний до знаку заряду колоїдних частинок, присутніх у воді. Відбувається взаємна коагуляція.

Коагулююча дія електролітів характеризується **порогом коагуляції**, тобто найменшою концентрацією електроліту, що викликає коагуляцію золь. Коагуляцію спричиняє іон електроліту, який має заряд, протилежний до заряду гранули (колоїдної частинки). Чим вищий заряд коагулюючого іону, тим сильніше виражена його коагулююча здатність і тим нижчий поріг коагуляції. Згідно з **правилом Шульце-Гарді**, значення порогів коагуляції (γ) для одно-, дво- і тризарядних іонів мають таке відношення:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 = 1 : 0,016 : 0,0014 .$$

Поріг коагуляції виражається в мілімолях електроліту, що міститься в 1 л системи.

Величина, зворотня до порогу коагуляції, називається коагулюючою здатністю p :

$$p = 1/\gamma .$$

Для негативно зарядженого зольного As_2S_3 :

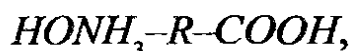
$$p_{K^+} : p_{Ba^{2+}} : p_{Al^{3+}} = 1 : 72 : 540$$

Крім електростатичного фактора стабілізації, роль у стійкості дисперсних систем відіграє молекулярно-адсорбційна стабілізація. Адсорбційні шари з молекул дисперсійного середовища, поверхнево активних і високомолекулярних сполук, запобігають зближенню частинок на відстані, де діють інтенсивні сили притягання. В якості таких стабілізаторів використовують водорозчинні високомолекулярні сполуки: желатин, полівініловий спирт, поліметакрилову кислоту та інші.

Властивості розчинів поліелектролітів

Деякі високомолекулярні речовини (ВМР) містять іоногенні групи і в розчинах здатні розпадатись на іони. Такі ВМР називаються поліелектролітами. Розглянемо властивості розчинів білків, молекули яких містять основні та кислотні іоногенні групи і відносяться до амфотерних поліелектролітів.

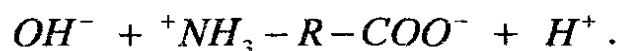
Схематично молекулу білка можна зобразити так:



де R – вуглеводневий радикал, який містить пептидні групи;
 HO-NH_3 – основна група;
 -COOH – кислотна група.

При певному pH , число іонізованих основних груп дорівнюватиме числу іонізованих кислотних груп, що відповідає *ізоелектричній точці білка*.

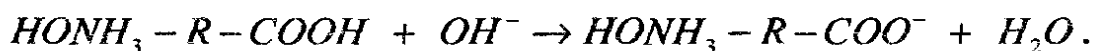
Молекула білка в ізоелектричній точці електронейтральна:



У кислому середовищі пригнічується іонізація карбоксильних груп, молекула дисоціює як основа, тому заряджається позитивно і, при електрофорезі, рухається до катоду:



У лужному середовищі пригнічується іонізація аміногрупи $\text{-NH}_3\text{OH}$, молекула білка проявляє себе як кислота, заряджається негативно і при електрофорезі рухається до аноду:



Розчини ВМР є істинними розчинами. Внаслідок ліфільності молекул ВМР, їх розчини одержують шляхом самовільного диспергування, тому вони є агрегативно стійкими. Знак зміни вільної енергії Гіббса має негативне значення, $\Delta G < 0$. Процес розчинення є енергетично вигідним.

Застосування електрофорезу та електроосмосу

Явища електрофорезу та електроосмосу використовуються для розділення і аналізу суміші білків і білкових препаратів. Розділення базується на тому, що під дією постійного електричного поля молекули білків, які мають заряд, рухаються з різною швидкістю до полюсів джерела струму. Швидкість руху залежить від величини заряду, молекулярної маси і розмірів молекули білка.

Багато продовольчих продуктів і матеріалів, що йдуть на виробництво непродовольчих товарів, являють собою дисперсні або колоїдні системи з різною кінетичною та агрегативною стійкістю. Стійкість подібних систем значною мірою визначається величиною ξ -потенціалу частинок. Наприклад,

перед покривним фарбуванням шкіряного напівфабрикату, вимірюють заряд поверхні структурних елементів шкіри. Чим менша різниця потенціалів між зарядженими частинками фарби і структурними елементами поверхні шкіри, тим більша глибина проникнення фарби. Для визначення ξ -потенціалу використовують явища електрофорезу та електроосмосу.

Питання для повторення

1. Що таке електрокінетичні явища в колоїдних розчинах?
2. Яка будова міцели золю AgI в розведеному розчині $AgNO_3$ та KI ?
3. Написати формулу міцели золю $Fe(OH)_3$, одержаного при гідролізі $FeCl_3$. До якого електроду будуть переміщуватись гранули при електрофорезі?
4. Що таке коагуляція колоїдних систем? Поріг коагуляції. Правило Шульце-Гарді.
5. Як характеризуються амфотерні властивості розчинів поліелектролітів, ізоелектрична точка білка?
6. Навести приклади застосування електрофорезу та електроосмосу на практиці.

2.3. Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем

До молекулярно-кінетичних властивостей колоїдних систем відносяться дифузія, осмотичний тиск, розподіл частинок за висотою (гіпсометричний розподіл). Ці властивості зумовлені броунівським рухом частинок і пов'язані з тепловим рухом молекул дисперсійного середовища.

Броунівський рух

Уперше безладне переміщення колоїдних частинок під дією теплового руху молекул дисперсійного середовища спостерігав Броун. Схема броунівського руху колоїдної частинки зображена на рис.41.

Середньоквадратичне зміщення розраховується за рівнянням:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \Delta x_3^2 + \dots + \Delta x_n^2}{n}},$$

де $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3, \dots, \Delta x_n$ – окремі проекції зміщення частинки за певні проміжки часу;

n – число проекцій, взятих для розрахунку.

Кількісна оцінка броунівського руху може бути розрахована також за рівнянням, виведеним Ейнштейном і Смолуховським:

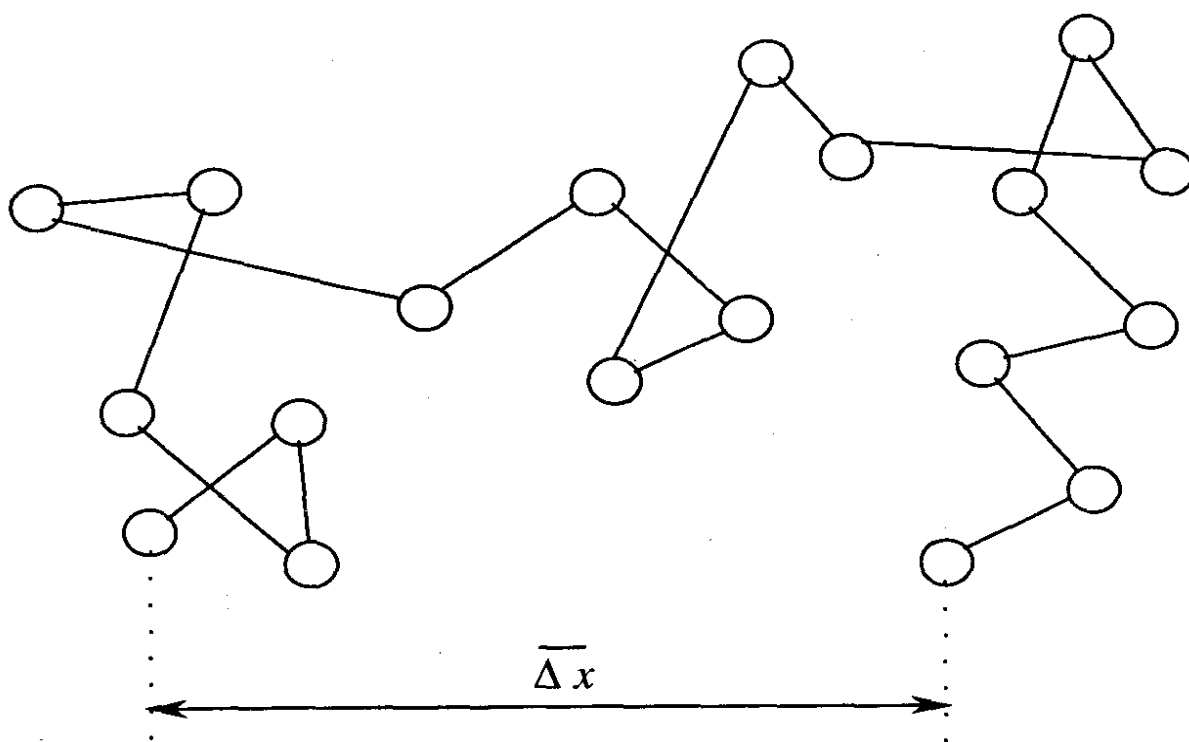


Рис.41. Схема броунівського руху колоїдної частинки.

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{t}{3\pi\eta r}}$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища;
 r – радіус частинок дисперсної фази.

Осмотичний тиск

Колоїдні розчини мають певний осмотичний тиск, але величина осмотичного тиску в колоїдах значно менша, ніж в істинних розчинах. Осмотичний тиск розчинів неелектролітів розраховується за рівнянням:

$$p = C_M \cdot RT,$$

де C_M – молярна концентрація (число молів молекул речовини у літрі розчину).

Осмотичний тиск колоїдних розчинів розраховують за наступним рівнянням:

$$p = c \cdot RT,$$

де c – частинково-молярна концентрація (число молів частинок у літрі колоїдної системи).

При однаковій масовій концентрації речовини в системі частинково-молярна концентрація колоїдних частинок значно менша, ніж молярна концентрація молекул в істинному розчині. Звідси зрозуміло, чому колоїдні розчини мають незначний осмотичний тиск.

Седиментаційно-дифузійна рівновага

На колоїдні частинки діють дві протилежно направлені сили: сили дифузії і сили тяжіння. Під дією сили тяжіння частинки осідають. Цьому процесу протидіють сили дифузії, які намагаються рівномірно розподілити частинки по всьому об'єму системи. Внаслідок цього в системі встановлюється седиментаційно-дифузійна рівновага, тобто рівноважний розподіл частинок за висотою.

Проведемо аналогію колоїдних систем з газами. Розподіл молекул газу за висотою описуються гіпсометричним законом:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{Mgh}{RT},$$

де p_0 – тиск газу на певному (нульовому) рівні;
 p – тиск газу на висоті h ;

M – мольна маса газу;

g – прискорення вільного падіння.

Тиск газу пропорційний числу молекул в одиниці об'єму, а мольна маса дорівнює добутку маси однієї молекули на число Авогадро N_A .

Для колоїдних систем гіпсометричний закон має вигляд:

$$\ln \frac{v_0}{v} = \frac{mN_A gh}{RT},$$

де v_0 – концентрація частинок на певному (нульовому) рівні;

v – концентрація частинок на висоті h ;

m – маса однієї частинки.

Знаючи концентрацію колоїдних частинок на нульовому рівні, можна розрахувати їх концентрацію на висоті h :

$$v = v_0 \cdot e^{-\frac{mN_A gh}{RT}}$$

Питання для повторення

1. Якою величиною характеризується броунівський рух колоїдних частинок?
2. Осмотичний тиск в колоїдних розчинах.
3. Що таке седиментаційно-дифузійна рівновага в колоїдних системах? Барометрична формула.

2.4. Оптичні властивості колоїдних систем

До оптичних властивостей колоїдних систем відносяться розсіювання, поглинання електромагнітного випромінювання і характерне забарвлення. На розсіюванні та поглинанні електромагнітного випромінювання засновані нефелометричний і турбидиметричний методи аналізу.

При проходженні пучка світла інтенсивністю I_0 через дисперсну систему, яка містить маленькі завислі тверді частинки колоїдного розміру (1-100 нм), частина світлового потоку розсіюється завислими частинками, а частина – проходить через колоїдний розчин (рис.42):

$$I_0 = I_r + I_t,$$

де I_0 – інтенсивність направленої світлового потоку;
 I_r – інтенсивність розсіяного світлового потоку;
 I_t – інтенсивність пройденого (ослабленого) світлового потоку.

Інтенсивність розсіяного світла зростає із збільшенням числа частинок. Тому інтенсивність пройденого світлового потоку також залежить від концентрації частинок. На цьому базуються два аналітичних методи визначення концентрації речовин: *нефелометричний* і *турбидиметричний*.

Нефелометричний метод аналізу (нефелометрія) заснований на вимірюванні інтенсивності світлового потоку, розсіяного твердими частинками, які знаходяться в завислому стані.

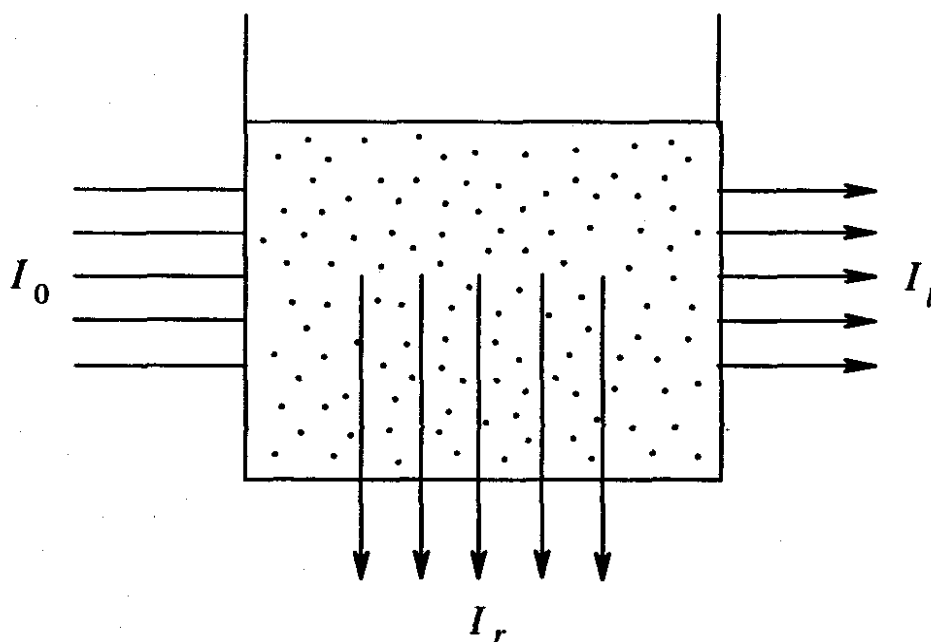


Рис.42. Схема вимірювання світлових потоків в нефелометрії та турбидиметрії.

Турбидиметричний метод аналізу (турбидиметрія) заснований на вимірюванні інтенсивності ослабленого світлового потоку, що проходить через колоїдну систему.

При нефелометричних дослідженнях вимірюють інтенсивність розсіяного світлового потоку I_r в напрямку, перпендикулярному до напрямку поширення пучка світла.

При турбидиметричних дослідженнях вимірюють інтенсивність світлового потоку I_r , який виходить з кювети в напрямку направленного пучка світла.

Інтенсивність розсіяного світлового потоку описується рівнянням Релея:

$$I_r = I_0 \cdot k \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4},$$

- де I_r – інтенсивність розсіяного світлового потоку;
 I_0 – інтенсивність направленного світлового потоку;
 k – стала величина для даного золя;
 V – об'єм однієї частинки золя;
 N – число частинок в одиниці об'єму (частинкова концентрація);
 λ – довжина хвилі світла.

З рівняння Релея випливає, що інтенсивність розсіяного світла прямо пропорційна числу дисперсних частинок, тобто концентрації речовини, що визначається, сильно залежить від розмірів частинок і, особливо, від довжини хвилі світла. Чим менша довжина хвилі світла, тим інтенсивніше його розсіювання. Так, інтенсивність розсіяного світла синього кольору ($\lambda = 440 \text{ нм}$) перевищує інтенсивність розсіяного світла червоного кольору ($\lambda = 660 \text{ нм}$) приблизно в 5 разів. Якщо через колоїдну систему пропустити біле світло, то розсіяне світло здається голубим, в той час, як світло, що пройшло через систему, має червоний відтінок.

Рівняння Релея застосовується для частинок, розмір яких становить не більше 0,1 довжини світлової хвилі, тобто для частинок розміром 40 – 70 нм. Наприклад, залежність інтенсивності розсіяного світла для суспензії сульфату барію від розміру частинок (при сталій ваговій концентрації) має вигляд, зображений на рис.43.

При нефелометричних визначеннях концентрації речовин величини I_0 , k , V , λ залишаються сталими, тому їх об'єднують в одну константу K :

$$I_r = K \cdot C,$$

тобто інтенсивність розсіяного світлового потоку прямо пропорційна концентрації частинок.

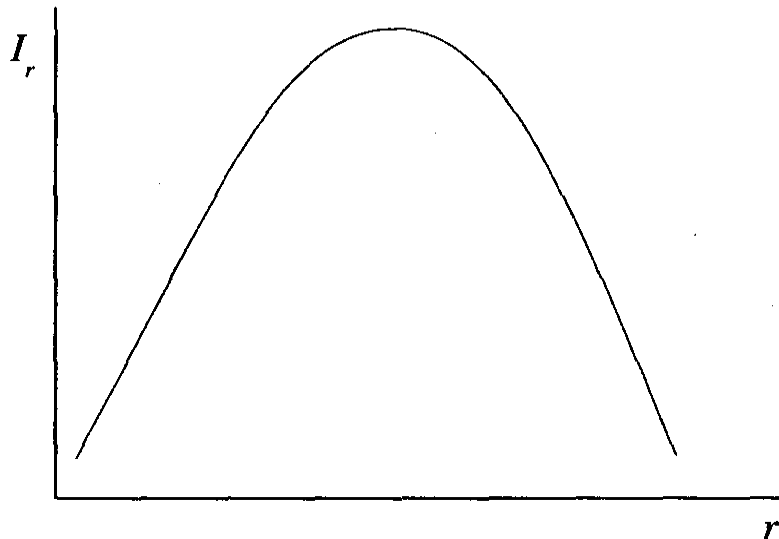


Рис.43. Залежність інтенсивності розсіяного світла від розміру частинок.

Для двох каламутних середовищ, які містять частинки однакової форми і розмірів, відношення інтенсивностей розсіяного світла пропорційне відношенню концентрацій цих частинок:

$$\frac{I_{r_1}}{I_{r_2}} = \frac{C_1}{C_2}, \text{ звідси } C_1 = \frac{I_{r_1} \cdot C_2}{I_{r_2}},$$

тобто, в основі нефелометричних визначень лежить порівняння інтенсивності розсіяного світла зразків з інтенсивністю розсіяного світла стандартного зразка з відомою концентрацією.

Відношення $\frac{I_r}{I_0}$ виражає *каламутність* колоїдного розчину τ :

$$\tau = \frac{I_r}{I_0}.$$

Каламутність прямо пропорційна концентрації диспергованої речовини і радіусу її частинок. При нефелометричних вимірюваннях важливо, щоб розмір частинок був практично однаковим, тоді $\tau_{ст.}$ і $\tau_{досл.}$ буде залежати тільки від концентрації завислих частинок. У визначених межах концентрацій залежність $\tau = f(C)$ є лінійною.

Нефелометричні вимірювання проводять на спеціальних приладах, які називаються *нефелометрами*.

При турбидиметричних вимірюваннях зв'язок між інтенсивністю пройденого світла I_1 і концентрацією завислих частинок описується рівнянням:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_1} = k \frac{C \cdot l \cdot d^3}{d^4 + \alpha \cdot \lambda^4},$$

де D – розсіювальна здатність (величина, аналогічна до оптичної густини);

I_0 – інтенсивність направленного світлового потоку;

I_1 – інтенсивність пройденого (ослабленого) світлового потоку;

C – концентрація частинок у системі;

d – середній діаметр частинок;

λ – довжина хвилі направленного світла;

k і α – константи, які залежать від природи колоїдної системи.

Об'єднавши всі постійні величини в константу K , одержимо *основне рівняння турбидиметрії*:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_1} = K \cdot l \cdot C.$$

Як бачимо, рівняння турбидиметрії має аналогічний вигляд з рівнянням Бугера-Ламберта-Бера для забарвлених істинних розчинів:

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-KlC},$$

де K – молярний коефіцієнт каламутності.

Основне рівняння турбидиметрії справедливе тільки для дуже розведених суспензій (≤ 100 мг/л).

Турбидиметричні вимірювання проводять на приладах, які використовуються в фотометрії (фотоелектроколориметрах, спектрофотометрах).

При визначенні концентрації речовини нефелометричним і турбидиметричним методами використовують:

- 1) метод калібрувального графіка;
- 2) метод стандартів;
- 3) метод добавок.

Умови проведення нефелометричних і турбидиметричних визначень наступні:

- 1) тверді частинки повинні бути практично нерозчинними;
- 2) дисперсні системи повинні бути стійкими в часі, тобто частинки не повинні осідати протягом тривалого часу.

Забарвлення колоїдних систем

Колоїдні розчини мають забарвлення. Їх забарвлення інтенсивніше, ніж у істинних розчинів. Наприклад, золь $Fe(OH)_3$ – червонувато-коричневий, золь Sb_2S_3 – оранжевий, золь As_2S_3 – яскраво-жовтий, золь золота – яскраво-червоний. Незначний вміст домішок важких металів і їх оксидів у колоїдно-дисперсному стані зумовлює забарвлення таких дорогоцінних каменів як рубіни, сапфіри, смарагди. Забарвлення колоїдних систем пов'язане з їх здатністю поглинати світло.

На здатності колоїдних систем розсіювати світло базується явище *опалесценції*. Золі мають різне забарвлення в розсіяному світлі та світлі, що пройшло через систему. Наприклад, водні золі каніфолу, сірки мають червонувато-жовтий відтінок у світлі, що пройшло через золь, і голубуватий – у розсіяному. Найпомітніша опалесценція для безбарвних золів. Явище опалесценції обґрунтовується законом Релея. Інтенсивність розсіяного світла залежить від довжини хвилі електромагнітного випромінювання, що падає на систему. Чим менша довжина хвилі, тим інтенсивніше розсіювання. З видимого світла найбільше розсіюється фіолетове ($\lambda = 380 \text{ нм}$), а найменше – червоне ($\lambda = 760 \text{ нм}$). Цим пояснюється той факт, що золь в світлі, що пройшло через систему, має червоний відтінок.

Питання для повторення

1. Що відноситься до оптичних властивостей колоїдних систем?
2. Навести схему вимірювання світлових потоків в нефелометрії і турбидиметрії.
3. У чому суть нефелометричного і турбидиметричного методів визначення концентрації частинок?
4. Чим зумовлене забарвлення колоїдних систем?

2.5. Мікрогетерогенні та грубодисперсні системи

Загальна характеристика мікрогетерогенних та грубодисперсних систем

Суспензії, емульсії, піни, аерозолі та порошки відносяться до *мікрогетерогенних і грубодисперсних систем*. Частинки дисперсної фази цих систем мають більший розмір, ніж розмір частинок дисперсної фази колоїдних систем. Однак, ці системи мають спільні з колоїдними системами властивості. Вони володіють значним запасом вільної енергії, є термодинамічно нестійкими і мають тенденцію до зменшення дисперсності, що проходить за рахунок об'єднання частинок в агрегати.

Суспензії

Суспензії – це дисперсні системи, які складаються з твердої дисперсної фази і рідкого дисперсійного середовища. Суспензії седиментаційно нестійкі. Частинки дисперсної фази можуть осідати або спливати, в залежності від густини дисперсної фази і дисперсійного середовища. Агрегативна стійкість суспензії достатньо висока, вона обумовлена існуванням на поверхні розділу фаз подвійного електричного шару або сольватної оболонки. Електрокінетичний потенціал частинок дисперсної фази близький до електрокінетичного потенціалу колоїдних частинок, тому агрегативна стійкість зумовлена електростатичним відштовхуванням однойменно заряджених частинок, а також наявністю на частинках дисперсної фази сольватної оболонки, має пружні властивості й запобігає агрегуванню частинок.

Типовими прикладами агрегативно стійких суспензій з сольватаційним механізмом стабілізації є суспензія кварцу у воді та сажі у бензолі. Оскільки кварц є гідрофільним і добре змочується водою, а сажа – гідрофобною і добре змочується бензолом, то ці суспензії є стійкими без стабілізатора.

При диспергуванні кварцу у бензолі та сажі у воді, одержуються агрегативно нестійкі системи. Сольватні оболонки на частинках дисперсної фази не утворюються. Частинки дисперсної фази агрегують, що призводить до розшарування системи. Для надання таким системам агрегативної стійкості до них додають третій компонент – стабілізатор. Стабілізатором служить поверхнево-активна речовина. Молекули ПАВ адсорбуються на поверхні частинок кварцу полярними групами, а на частинках сажі – неполярними групами. Внаслідок цього частинки стають спорідненими до дисперсійного середовища і не агрегують.

Схема, що ілюструє стабілізацію суспензії кварцу в бензолі та сажі у воді у воді поверхнево-активною речовиною, наведена на рис.44.

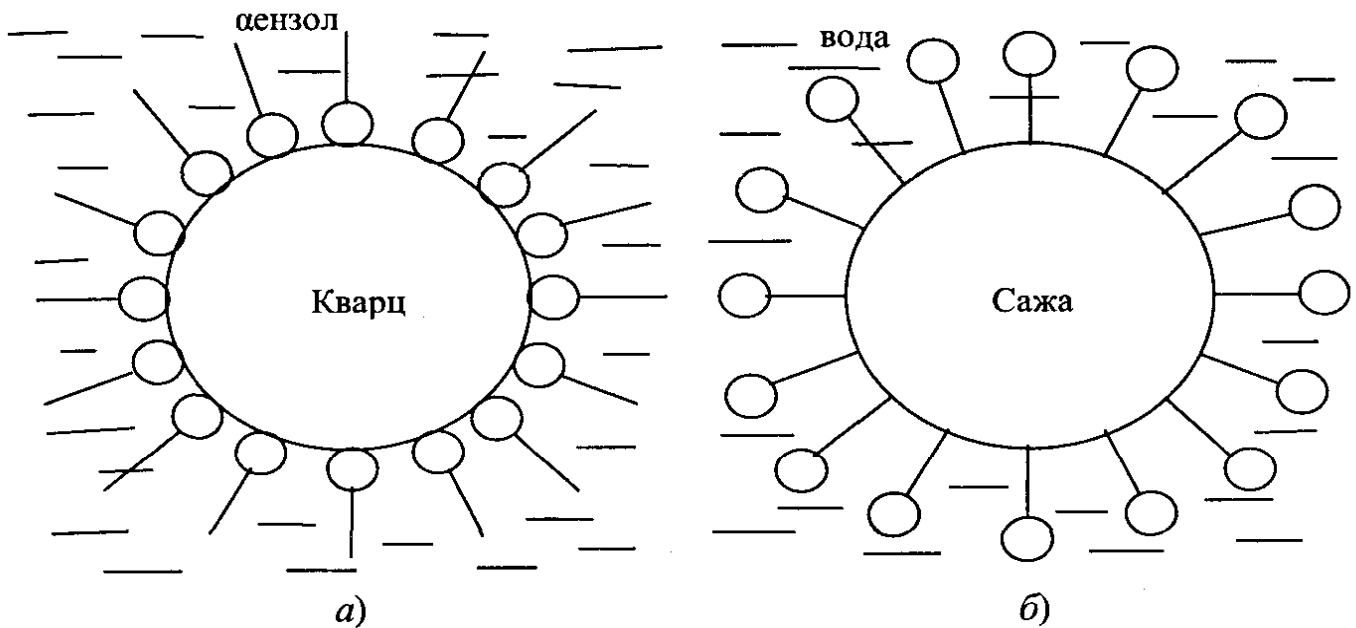


Рис.44. Стабілізація суспензії кварцу в бензолі (а) та сажі у воді (б) поверхнево-активною речовиною.

Суспензії є дуже поширеними системами. До суспензій відносяться масляні фарби, глиняні та цементні “розчини”, шоколадна маса при температурі, вищій за 35 °С, суспензії, що утворюються при очищенні соку цукрового буряка тощо.

Емульсії

Емульсії – це гетерогенні системи із взаємно нерозчинних рідин. У таких системах одна з рідин (дисперсна фаза) розподілена в іншій (дисперсійне середовище) у вигляді краплинок. Найчастіше емульсії складаються з води та іншої рідини, яку позначають як “масло”. До масел відносяться бензин, гас, бензол, толуол, мінеральні та тваринні масла, рослинні олії та інші неполярні рідини. Такі емульсії відносяться до типу “масло у воді” (М/В). При диспергуванні води в неполярній рідині утворюється емульсія типу “вода в маслі” (В/М). Звичайно емульсії добувають механічним диспергуванням однієї рідини в іншій. Емульсії характеризуються седиментаційною та агрегативною стійкістю.

Коли речовини дисперсної фази і дисперсійного середовища мають різну густину, то можливе осідання або спливання краплинок дисперсної фази, тобто порушення седиментаційної стійкості.

Емульсії, завдяки великій міжфазній поверхні та надлишку вільної поверхневої енергії, є термодинамічно нестійкими. Агрегативна нестійкість зумовлює самовільне злипання краплинок дисперсної фази – *коалесценцію*. Коалесценція призводить до розділення емульсії на два рідких шари.

Для стабілізації емульсій використовують поверхнево-активні речовини – стабілізатори або емульгатори. Щоб одержати стійкі емульсії типу М/В, як емульгатор використовують добре розчинний у воді олеат натрію, а для одержання емульсії типу В/М – нерозчинний у воді олеат кальцію. Введення в емульсію типу М/В, стабілізованої олеатом натрію, розчину хлориду кальцію, призводить до перетворення фаз емульсії та утворення емульсії типу В/М. Додаючи до емульсії барвник (Судан ІІІ), який добре розчиняється в неполярних рідинах, легко визначити, яка з рідин є дисперсною фазою, а яка – дисперсійним середовищем. На рис.45 показано розміщення молекул емульгатора на краплинах емульсій типу В/М і М/В.

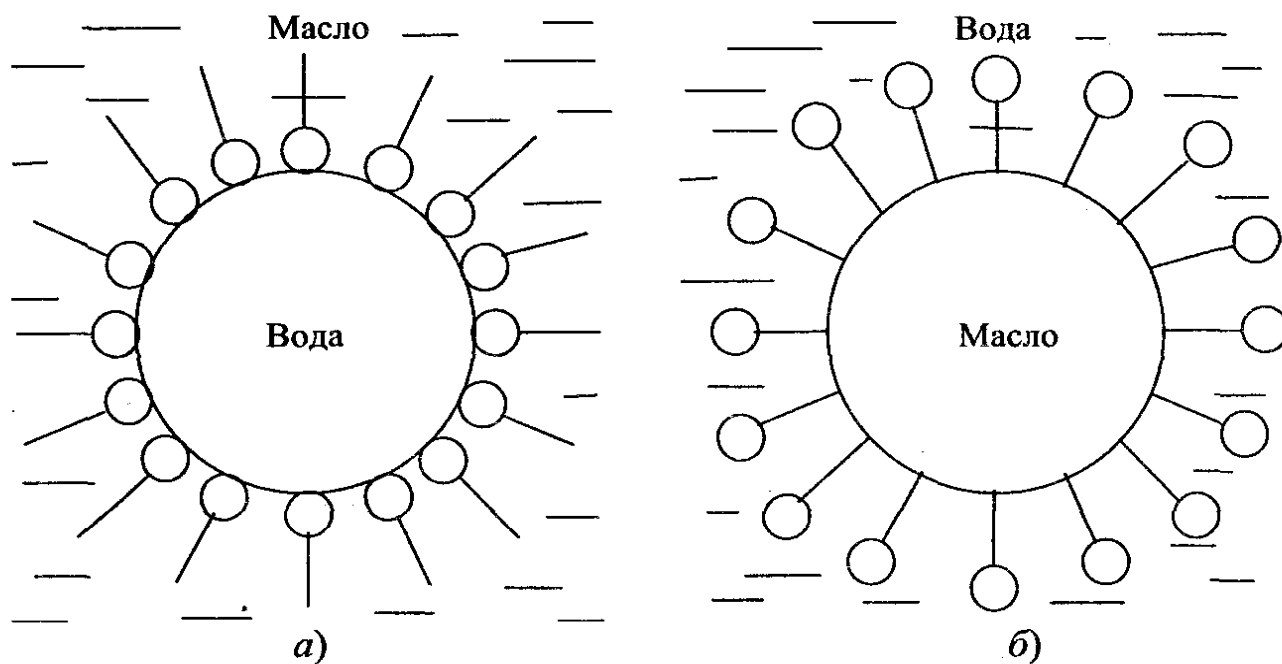


Рис.45. Розміщення молекул емульгатора на краплях емульсій В/М (а) та М/В (б).

Емульсії руйнуються під дією високої температури, механічного фактора (збивання, центрифугування), а також під дією електролітів.

До емульсій відносяться жировмісні продукти харчування: молоко, вершки, вершкове масло, майонез, маргарин. В емульгованому вигляді жири добре засвоюються організмом.

Піни

Піни – це грубодисперсні концентровані дисперсні системи, в яких дисперсною фазою служить газ, а дисперсійним середовищем – рідина. Бульбашки газу в пінах мають великі розміри, форму багатогранників і відділені одна від одної тонкими прошарками рідини. Структура піни зображена на рис.46.

Піни отримують диспергаційним і конденсаційним методами. До диспергаційних методів відносяться: енергійне перемішування рідини, протискання (барботування) газу через пористі тіла в рідину. Прикладом конденсаційного методу утворення піни є утворення піноподібної структури тіста при його бродінні або при термічному розкладанні хімічних спушувачів.

Для отримання стійких пін використовують *піноутворювачі*. Піноутворювачами служать ПАР, які мають достатньо довгі вуглеводневі радикали (спирти, мила, білки). Молекули піноутворювачів адсорбуються на межі розділу “вода – повітря” і формують в’язку структуровану плівку. Ця плівка запобігає витіканню рідини з прошарків дисперсійного середовища.

Піни мають важливе практичне значення. Вилучення побічних речовин із забруднених поверхонь з використанням мил та інших миючих засобів пов’язане з піноутворенням. Протипожежна піна в якості дисперсної фази містить диоксид вуглецю, який не підтримує горіння. Крім цього, ця піна покриває поверхню і запобігає доступу до неї повітря.

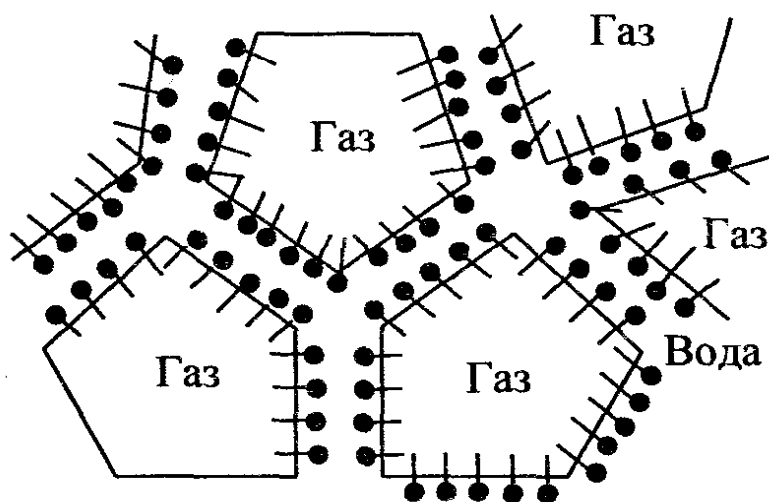


Рис.46. Структура піни.

Деякі харчові продукти (хліб, кондитерські вироби) мають структуру піни. Як стабілізатор харчових пін використовують крохмаль.

Піни руйнуються речовинами, які мають високу поверхневу активність, але самі не утворюють стійкої піни. Ці речовини витісняють піноутворювач з межі розділу фаз, руйнуючи структуровану плівку.

Аерозолі

Аерозолі – це дисперсні системи, в яких дисперсна фаза знаходиться в твердому або рідкому стані, а дисперсійне середовище – газоподібне (повітря). Розміри частинок дисперсної фази аерозолів становлять 10^{-5} – 10^{-2} см. Аерозолі класифікують за агрегатним станом дисперсної фази. Аерозолі з рідкою дисперсною фазою називають *туманами*, а з твердою – *димами*. Коли розміри частинок твердої дисперсної фази більші за розміри частинок дисперсної фази диму, то така система називається *пиллом*.

Як і всі дисперсні системи, аерозолі можуть бути отримані конденсаційним і диспергаційним методами.

Аерозолі мають велике практичне значення в сільському господарстві, промисловості, медицині. Наприклад, для захисту рослин від шкідників використовують хімічні препарати в аерозольному стані, в промисловості – паливо спалюють в аерозольному вигляді, в медицині – лікарські препарати вводяться в біологічні тканини також в аерозольному стані.

Порошки

Порошки – це дисперсні системи, розмір частинок дисперсної фази в яких перевищує розміри частинок пилу. Типовими прикладами порошків є мука, пудра, цемент. Порошки характеризуються дисперсністю. Для визначення дисперсності використовують ситовий аналіз.

Характерною властивістю порошків є їх здатність переходити у псевдорідкий стан. Якщо через порошок, який знаходиться в посудині з пористим дном, пропускати повітря, то за певної швидкості руху повітря порошок перетворюється у киплячу рідину. Ця властивість порошків використовується для їх транспортування по нахилених площинах (жолобах).

Питання для повторення

1. Що таке суспензії, емульсії, піни та аерозолі?
2. Який механізм стабілізації суспензій?

3. Навести схему розміщення молекул емульгатора на краплях емульсій типу М/В та В/М.
4. Навести структуру піни. Які речовини служать піноутворювачами?
5. Що таке аерозолі та порошки?
6. Навести приклади мікрогетерогенних та грубодисперсних систем, що є товарознавчими об'єктами.

2.6. Поверхневі явища й адсорбція

Поверхня твердих тіл і рідин має адсорбційні властивості, тобто вона здатна поглинати гази, пари. Характер поглинання залежить від природи поглинаючої речовини, її структури, попередньої обробки. Речовина, що поглинає своєю поверхнею молекули інших речовин, називається *адсорбентом*, а речовина, яка поглинається, – *адсорбтивом*.

Розглянемо особливості властивостей поверхневого шару рідини на межі з повітрям. Молекули у внутрішніх шарах речовини зазнають, у середньому, однакового у всіх напрямках притягання з боку молекул, що їх оточують (рис.47). Сила притягання молекул поверхневого шару неоднакова – з боку внутрішніх шарів рідини молекули зазнають сильнішого притягання, ніж з боку повітря. Тому властивості поверхневих і внутрішніх шарів рідини завжди різні.

Оскільки сили притягання між частинками в поверхневому шарі некомпенсовані, то на поверхні розділу фаз з'являється деякий запас так званої вільної енергії. У системах, що мають надлишок вільної енергії, самовільно протікають процеси, які призводять до зменшення запасу енергії. Одним з таких процесів є адсорбція.

Адсорбція – це самовільний процес концентрування одного з компонентів гетерогенної системи на поверхні розділу фаз. Вона спостерігається на межі розділу “рідина – газ”, “рідина – рідина” (рідини, що не змішуються), “тверде тіло – газ”, “тверде тіло – рідина”. Найширше використовується адсорбція твердими поверхнями. Серед речовин з найрозвинутішими поверхнями є активоване вугілля, силікагель, оксид алюмінію, глина та ін.

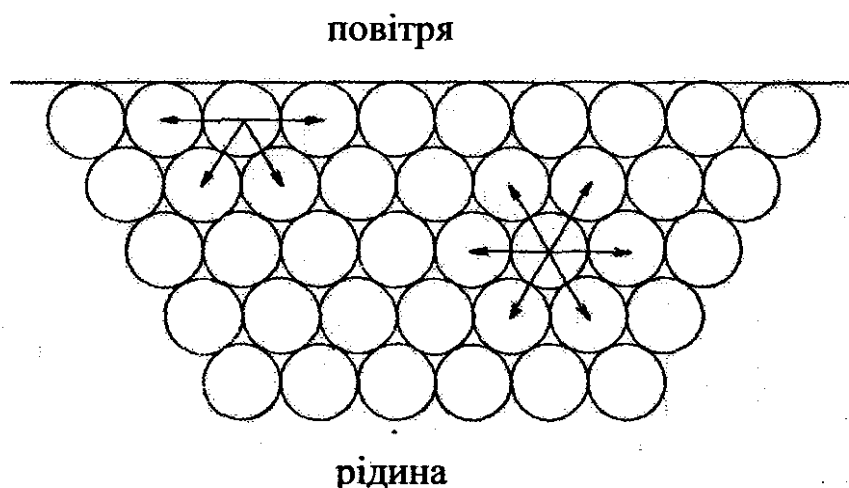


Рис.47. Поверхневий шар рідини на межі з повітрям.

Наприклад, питома поверхня активованого деревного вугілля становить 900–1000 м²/г.

Якщо речовина поглинається всередину адсорбента, то процес називається *абсорбцією*. Поглинання, що призводить до утворення нових хімічних сполук, називається *хемосорбцією*. Адсорбція супроводжується зворотнім процесом – десорбцією. В стані адсорбційної рівноваги середнє число частинок, що адсорбуються, рівне середньому числу частинок, що десорбують за одиницю часу. Адсорбція газів, парів, рідин – процес екзотермічний, тобто вона зростає з пониженням температури. Адсорбція, як правило, протікає вибірково. Наприклад, активоване вугілля добре поглинає хлор, але не поглинає оксид вуглецю.

Адсорбція на межі “рідина – газ”, “рідина – рідина”

Вільна енергія поверхні рідини визначається рівнянням:

$$F = \sigma \cdot S ,$$

де σ – вільна енергія одиниці поверхні (*поверхневий натяг*), $\frac{Дж}{м^2} = \frac{Н \cdot м}{м^2} = \frac{Н}{м}$;

S – величина поверхні, м².

Згідно із законами термодинаміки вільна енергія завжди прагне до мінімуму. У розчинах F може зменшуватись за рахунок зменшення поверхневого натягу. Речовини, які, адсорбуючись, понижують поверхневий натяг на межі розділу фаз, називаються *поверхнево-активними речовинами (ПАР)*. До них належать мила, вищі жирні кислоти, спирти, тобто речовини, які складаються з дифільних молекул, а тому містять неполярні частинки (вуглеводневі радикали) і полярні групи ($-COOH$, $-OH$, $-NO_2$). Схематично їх можна зобразити так:



Речовини, які зменшують поверхневий натяг, накопичуються на поверхні розділу фаз (позитивна адсорбція), тобто їх концентрація на поверхні більша, ніж в об'ємі розчину.

У поверхневих шарах молекули ПАР орієнтовані. Полярні групи їх спрямовані до полярної рідини, а неполярні частини виштовхуються в неполярне середовище (рис.48).

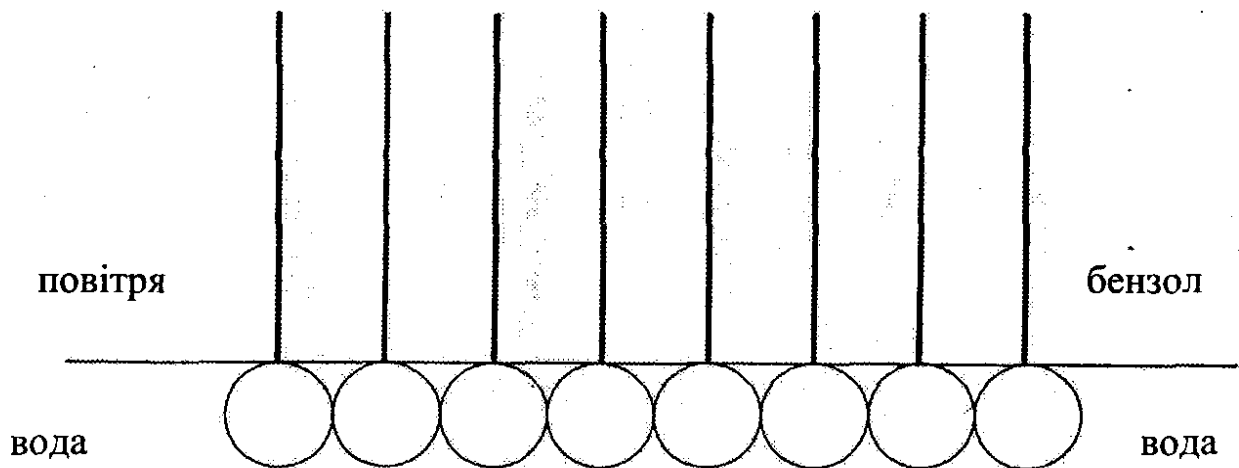


Рис.48. Орієнтація молекул ПАР у поверхневому шарі.

Залежність між величиною адсорбції на межі розділу “рідина – газ” і “рідина – рідина”, концентрацією розчину і поверхневим натягом при даній температурі виведена Гіббсом:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC},$$

де Γ – надлишок речовини у поверхневому шарі (величина адсорбції), $\text{кмоль}/\text{м}^2$;

C – концентрація, $\text{кмоль}/\text{м}^3$;

R – газова стала, $\text{Дж}/\text{кмоль} \cdot \text{К}$ ($8,313 \cdot 10^3$);

T – абсолютна температура, К ;

$\frac{d\sigma}{dC}$ – зміна поверхневого натягу з концентрацією.

З рівняння Гіббса випливає, що коли $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, то $\Gamma < 0$ (від’ємна адсорбція); якщо ж $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, то $\Gamma > 0$ (позитивна адсорбція).

Інтегруючи рівняння Гіббса, одержимо рівняння, за допомогою якого величину адсорбції можна визначити за зміною поверхневого натягу на межі розділу фаз:

$$\Gamma_n = \frac{\sigma_0 - \sigma_n}{RT},$$

де σ_0 – поверхневий натяг чистого розчинника;

σ_n – поверхневий натяг розчину ПАР.

Графічну залежність величини адсорбції від концентрації ПАР за сталої температури називають ізотермою адсорбції Гіббса, а залежність σ від концентрації ПАР – ізотермою поверхневого натягу (рис.49).

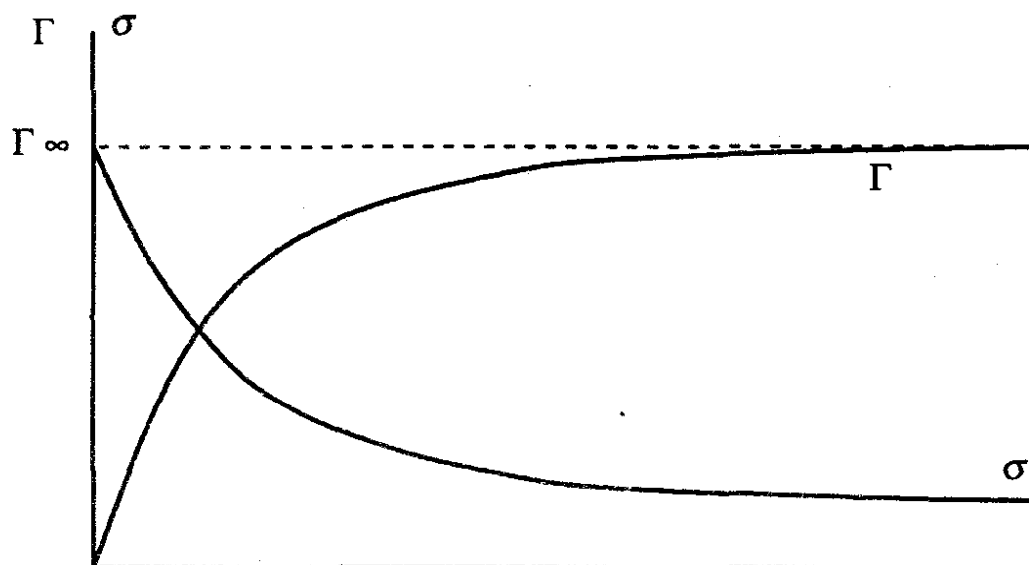


Рис.49. Ізотерма адсорбції та поверхневого натягу ПАР на межі розділу рідина-повітря.

За певної концентрації ПАР у розчині, ізотерма виходить на насичення, тобто $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, і величина адсорбції вже не залежить від подальшої концентрації ПАР. Уся поверхня розділу буде зайнята молекулами ПАР, утворюється так званий частокіл Ленгмюра. Полярні групи молекул знаходяться в полярному середовищі, а неполярні – в неполярному (рис.48).

Розрахунок параметрів адсорбційного шару

Знаючи величину граничної адсорбції, можна визначити площу, яка припадає на одну молекулу ПАР у поверхневому шарі:

$$S = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A},$$

де N_A – число Авогадро ($6,03 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

Щоб знайти товщини адсорбційного шару (довжини молекул), то потрібно також знати молекулярну масу і густину ПАР:

$$M = S \cdot l \cdot d \cdot N_A,$$

$$l = \frac{M}{S \cdot d \cdot N_A} = \frac{M \cdot \Gamma_{\infty} \cdot N_A}{d \cdot N_A} = \frac{M \cdot \Gamma_{\infty}}{d},$$

де l – довжина молекули, см;
 d – густина, г/см³;
 M – молекулярна маса ПАР.

Залежно від довжини молекули, поверхнево-активна речовина по-різному зменшує поверхневий натяг. Кожний наступний член гомологічного ряду ПАР має в 2–3 рази більшу активність, ніж попередній (правило Траубе).

За малих концентрацій ПАР поверхневий натяг σ зменшується прямо пропорційно концентрації розчину C , тобто

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = kC,$$

де Δ – зменшення поверхневого натягу;
 σ_0 – поверхневий натяг розчинника;
 σ – поверхневий натяг розчину;
 k – константа.

При порівняно високій концентрації ПАР величина поверхневого натягу σ із зростанням концентрації C описується рівнянням Шишковського:

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln \left(\frac{C}{A} + 1 \right),$$

де B, A – константи.

Закономірності адсорбції на поверхні твердих адсорбентів

Поверхня твердого тіла має надлишок вільної енергії, причиною якої є неврівноваженість молекул, атомів, іонів у поверхневому шарі, а також, нерівність поверхні. Прикладом поверхні з активними адсорбційними центрами є поверхня відновленого нікелю (рис.50). За рахунок надлишку поверхневої енергії тверді тіла мають адсорбційну здатність: на їх поверхні адсорбуються гази, пари. Внаслідок того, що вимірювати σ для твердої поверхні досить важко, застосувати рівняння Гіббса для визначення величини адсорбції практично неможливо.

Адсорбція на твердій поверхні значною мірою залежить від величини поверхні адсорбенту. Чим краще подрібнений адсорбент, тобто, чим більша його поверхня, тим активніше протікатиме адсорбція.

Кількість речовини, поглинутої 1 см² поверхні для досягнення адсорбційної рівноваги, називається питомою адсорбцією:

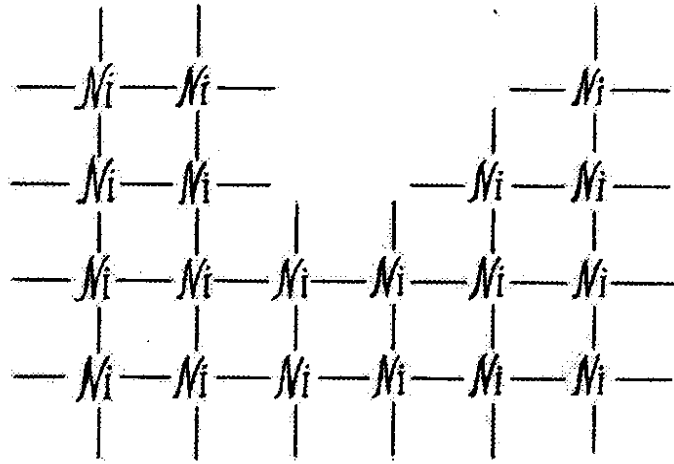


Рис.50. Поверхня відновленого нікелю.

$$\Gamma = \frac{x}{S},$$

де x – число молів адсорбованої речовини; S – площа поверхні адсорбенту, $см^2$.

Оскільки виміряти поверхню твердого адсорбенту важко, адсорбцію виражають не на $1 см^2$, а на $1 г$ адсорбенту:

$$\Gamma = \frac{x}{m}, \text{ моль/г,}$$

де m – маса адсорбенту в грамах.

Кількість адсорбованого газу на твердому адсорбенті залежить від тиску, температури, природи газу. Залежність величини адсорбції від рівноважного тиску газу при сталій температурі виражається ізотермою адсорбції (рис.51).

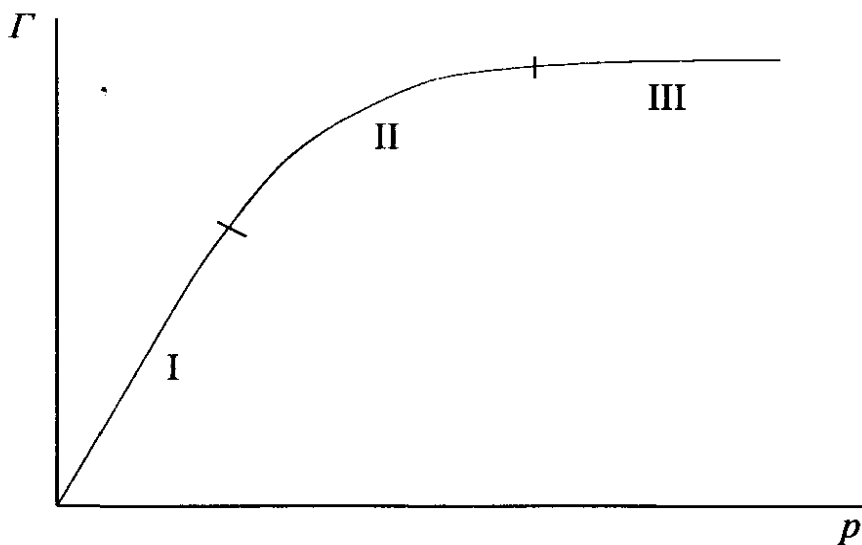


Рис.51. Ізотерма адсорбції Фрейндліха.

Усю ізотерму можна розділити на три ділянки. На ділянці I спостерігається лінійна залежність адсорбції від тиску; на ділянці II – параболічна залежність; на ділянці III – адсорбція від тиску не залежить.

Для ділянки II ізотерми Фрейндліх вивів емпіричне рівняння:

$$\frac{x}{m} = k \cdot p^{1/n},$$

де p – тиск газу при досягненні рівноваги;
 k і n – сталі величини для даного адсорбенту і газу при сталій температурі.

Прологарифмувавши рівняння Фрейндліха:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg p,$$

одержимо рівняння прямої. Ізотерма адсорбції в логарифмічній формі наведена на рис.52.

Графічно знаходимо константи k і n :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n}.$$

Рівняння Фрейндліха застосовується для середніх тисків. Для випадку адсорбції із розчинів рівняння має вигляд:

$$\frac{x}{m} = k \cdot C^{1/n},$$

де C – рівноважна концентрація адсорбтиву в розчині.

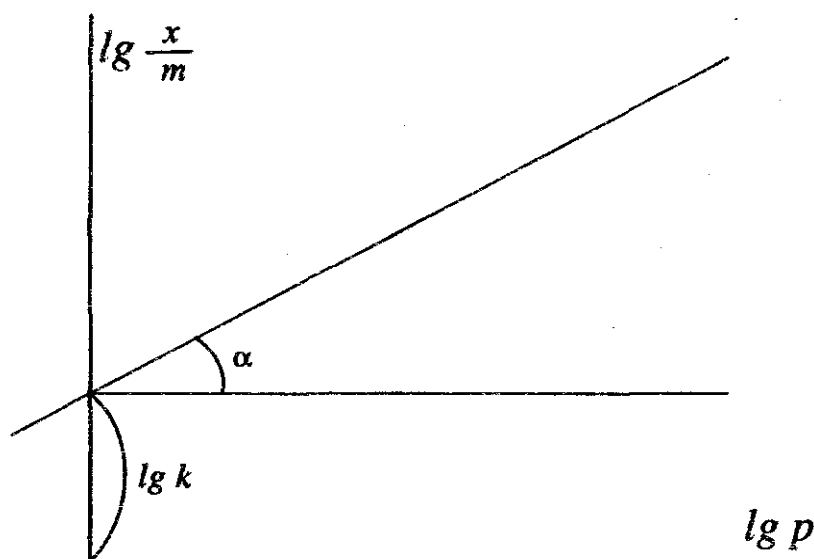


Рис.52. Ізотерма адсорбції Фрейндліха в логарифмічній формі.

Процес адсорбції в межах низьких і високих тисків описується рівнянням Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{v \cdot p}{1 + v \cdot p},$$

де Γ – питома адсорбція, моль/г;
 Γ_{∞} – граничне значення адсорбції;
 v – константа;
 p – рівноважний тиск газу.

У випадку низького тиску, членом “ $v \cdot p$ ” у знаменнику правої частини рівняння можна знехтувати. Тоді адсорбція лінійно пов'язана з тиском:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot v \cdot p \quad (\text{I ділянка ізотерми}).$$

При великих тисках можна знехтувати одиницею в знаменнику, тоді величина адсорбції не залежить від тиску:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \quad (\text{III ділянка ізотерми}).$$

Рівняння Ленгмюра застосовується також для адсорбції речовини з розчинів. Воно має вигляд:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{v \cdot C}{1 + v \cdot C},$$

де C – рівноважна концентрація адсорбтиву в розчині.

До явищ адсорбції близькі явища змочування, які теж визначаються інтенсивністю взаємодії між молекулами різних речовин. Розглянемо явище змочування на прикладі краплі рідини, нанесеної на поверхню твердого тіла. Якщо молекули рідини взаємодіють з молекулами твердого тіла сильніше, ніж між собою, то рідина розтікається по поверхні (вода на поверхні чистого скла). Якщо молекули рідини взаємодіють одна з одною значно сильніше, ніж з молекулами твердого тіла, то розтікання не відбувається, а рідина збирається на поверхні в краплю майже сферичної форми (ртуть на металічній поверхні).

Сили, які діють всередині однієї фази, називаються *силами когезії*, а сили, які діють між молекулами, що знаходяться в різних фазах, називають *силами адгезії*. Сили міжмолекулярної взаємодії (адгезійні) намагаються розтягнути краплю, а сили когезії стягують краплю, перешкоджаючи розтіканню.

Мірою змочування поверхні є крайовий кут θ . Чим менше значення θ , тим більше змочування. Різні види змочування твердої поверхні наведені на рис.53.

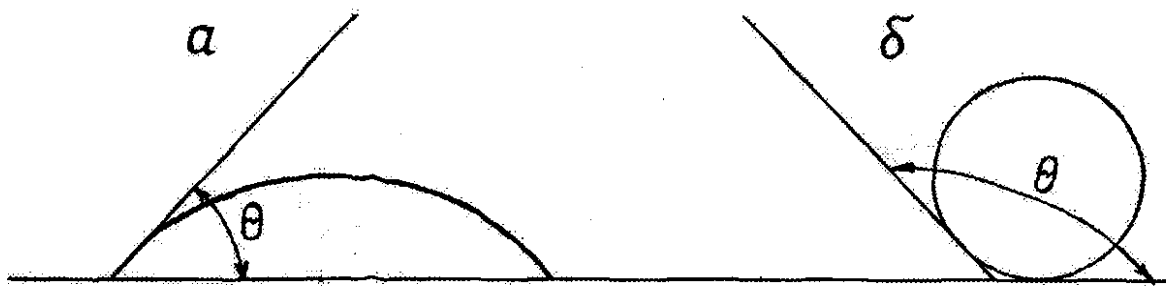


Рис.53. Різні випадки змочування: а - $\theta < 90^\circ$; б - $\theta > 90^\circ$.

Явище змочування широко використовується на практиці, наприклад, при флотації (збагаченні руд корисних копалин). Гідрофільні частинки пустої породи (кварцу) змочуються водою і осідають. Частинки руди є гідрофобними, водою не змочуються і під дією поверхневого натягу на межі “вода – повітря” залишаються на поверхні (рис.54).

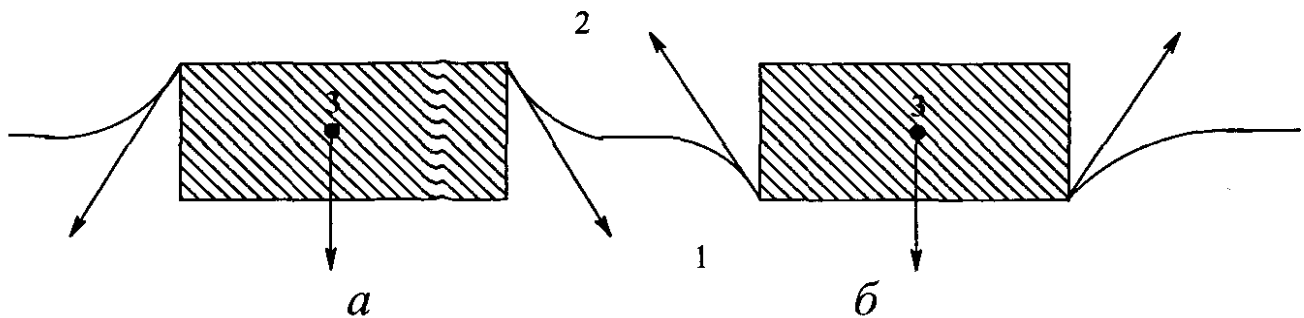


Рис.54. Розділення гідрофільних (а) і гідрофобних (б) частинок при флотації: 1 – водна фаза; 2 – повітря; 3 – тверде тіло.

Явище змочування відіграє також важливу роль при пранні. Миючі засоби (мила, алкілсульфати, ефіри поліетиленгліколю), що використовуються при пранні, різко знижують поверхневий натяг води, викликають змочування гідрофобної поверхні, сприяють утворенню піни. Молекули поверхнево-активних речовин адсорбуються неполярною частиною на гідрофобних частинках забруднень і утримують їх у воді в завислому стані. У вигляді емульсії або суспензії жири і забруднення виводяться з поверхні та з пор тканини.

Питання для повторення

1. Чому границя розділу фаз гетерогенної системи має надлишок вільної енергії?
2. Як може бути зменшений поверхневий натяг на границі розділу фаз?

3. Які речовини є поверхнево-активними?
4. Як залежить поверхневий натяг рідини від концентрації поверхнево-активної речовини?
5. Як ви проаналізуєте рівняння адсорбції Гіббса?
6. Як за величиною адсорбції розрахувати параметри адсорбційного шару?
7. Які закономірності адсорбції молекул на твердій поверхні?
8. Як ви проаналізуєте рівняння адсорбції Фрейндліха і Ленгмюра?
9. Яким буде поверхневий надлишок (величина адсорбції) в $\text{моль}/\text{см}^2$ для розчину ізовалеріанової кислоти при 15°C , якщо концентрація кислоти рівна $0,0312 \text{ моль}/\text{л}$, поверхневий натяг води складає $79,49 \text{ ерг}/\text{см}^2$, а поверхневий натяг розчину кислоти – $57,5 \text{ ерг}/\text{см}^2$?

2.7. Розчини високомолекулярних сполук

Високомолекулярні сполуки (ВМС) – це сполуки, молекули яких складаються з великої кількості елементарних ланок. ВМС характеризуються ступенем полімеризації та молекулярною (молярною) масою. Ступінь полімеризації визначає число елементарних ланок, що містить одна макромолекула полімеру. Молекулярна маса – це маса однієї макромолекули, виражена в *а.о.м.* Молярна маса полімеру – це маса моля макромолекул ($6,02 \cdot 10^{23}$ макромолекул) і виражена в *г/моль*.

Розміри макромолекул ВМС мають проміжне значення між розмірами молекул істинних розчинів і розміром частинок грубодисперсних систем. Хоч макромолекули ВМС мають розміри частинок колоїдних розчинів, їх термодинамічні властивості відповідають властивостям істинних розчинів. Процес розчинення ВМС є енергетично вигідним і супроводжується зменшенням вільної енергії Гіббса ($\Delta G < 0$).

Зменшення G зумовлене суттєвим збільшенням ентропії системи у порівнянні зі зміною ΔH , яка для різних полімерів може мати невелике позитивне або негативне значення. Зростання ентропії S зумовлене збільшенням безпорядку системи за рахунок рівномірного розподілу макромолекул ВМС і молекул розчинника по всьому об'єму системи.

Визначення молекулярних мас полімерів

Існує декілька методів визначення молекулярних мас полімерів. Основними з них є осмометричний і в'язкісний.

Осмометричний метод

Суть методу полягає у визначенні молекулярної маси полімеру за експериментальними даними осмотичного тиску розчину полімеру декількох концентрацій. Осмотичний тиск розчинів полімерів підлягає закону Вант-Гоффа, рівняння якого містить додаткову величину b , яка враховує взаємодію макромолекул у розчині одна з одною і з розчинником:

$$p = \frac{c \cdot R \cdot T}{M} + b \cdot c^2,$$

де c – масова концентрація розчину (*г/л*);

b – стала величина, яка залежить від природи полімеру і розчинника.

Поділимо почленно дане рівняння на концентрацію c . Одержимо рівняння прямої лінії:

$$\frac{p}{c} = \frac{R \cdot T}{M} + b \cdot c$$

Графічна залежність $\frac{p}{c}$ від c показана на рис.55. Відрізок a , що відсікається прямою на осі ординат, рівний

$\frac{RT}{M}$, тобто $a = \frac{RT}{M}$. Звідси молекулярна маса полімеру рівна:

$$M = \frac{RT}{a}$$

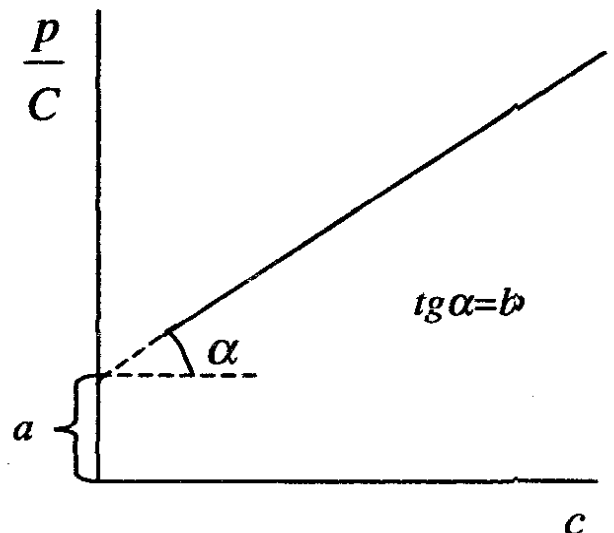


Рис.55. Графічна залежність $\frac{p}{c}$ від c розчину полімеру.

Віскозиметричний метод

Цей метод ґрунтується на вимірюванні в'язкості розчину, яка пропорційна часу протікання певного об'єму рідини через капіляр віскозиметра. Розрізняють такі види в'язкості:

– відносна в'язкість, $\eta_{\text{відн.}} = \frac{t_p \cdot \rho_p}{t_0 \cdot \rho_0} = \frac{\eta_p}{\eta_0}$;

– питома в'язкість, $\eta_{\text{пит.}} = \frac{\eta_p - \eta_0}{\eta_0}$;

– приведена в'язкість, $\eta_{\text{прив.}} = \frac{\eta_{\text{пит.}}}{C}$;

де C – концентрація, виражена в “основних молях” на літр.
 “Основний моль” – це число грамів, рівне молекулярній масі мономера.

Штаудінгер встановив, що $\eta_{\text{пит.}} = k \cdot M \cdot C$,

$$\frac{\eta_{\text{пит.}}}{C} = k \cdot M$$

де k – константа для кожного полімергомологічного ряду.

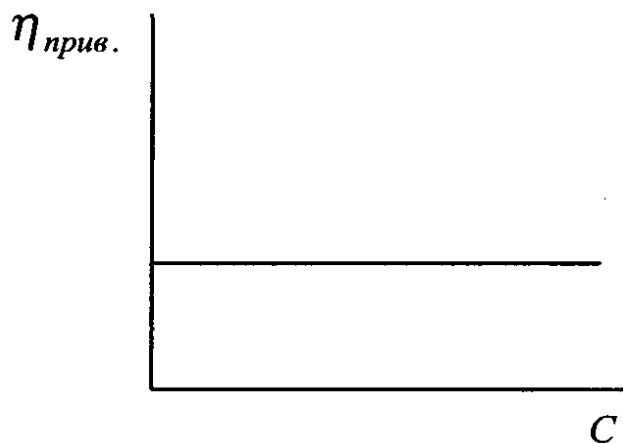


Рис.56. Залежність приведеної в'язкості від концентрації розчину полімеру.

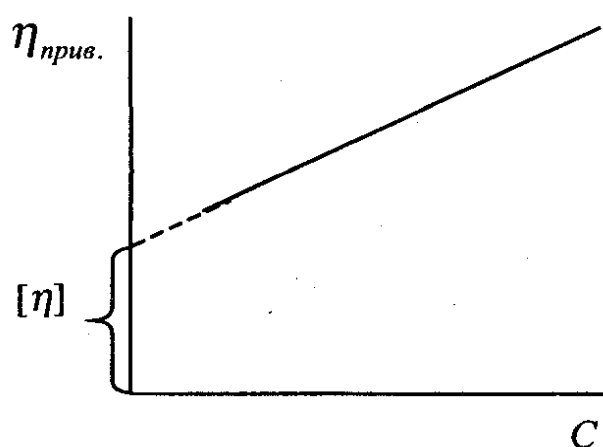


Рис.57. Залежність приведеної в'язкості від концентрації розчину полімеру.

Рівняння придатне для полімерів, у яких відсутня міжмолекулярна взаємодія. Залежність $\frac{\eta_{\text{прив.}}}{C}$ від C наведена на рис.56.

Для полімерів, молекули яких взаємодіють між собою, використовують рівняння Марка-Хоувінка:

$$[\eta] = k \cdot M^\alpha,$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість (граничне число в'язкості);

k, α – сталі величини.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{прив.}}$$

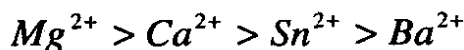
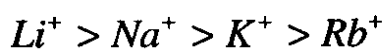
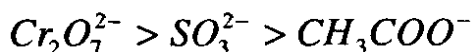
За експериментальними даними будують залежність приведеної в'язкості від концентрації (рис.57).

Графічно визначають характеристичну в'язкість $[\eta]$ і за рівнянням розраховують молекулярну масу.

Висолювання полімерів з розчинів

Розчини полімерів є істинними розчинами. Процес їх розчинення енергетично вигідний і супроводжується зменшенням вільної енергії Гіббса.

Полімер можна висолити з розчину. Висолювання – це виділення полімеру з розчину під дією великої кількості нейтральних солей. Енергія взаємодії іонів солі з молекулами води більша, ніж енергія взаємодії іонів з макромолекулами полімеру. Внаслідок цього полімер вилучається у вигляді окремої фази. За здатністю до висолювання іони розміщують у *ліотропні ряди*:



Набухання полімерів

Набухання – це самочинний процес поглинання низькомолекулярної рідини високомолекулярною речовиною, що супроводжується збільшенням її маси і об'єму.

Для оцінки якості деяких продуктів у товарознавстві широко використовують їх здатність до набухання. Печиво доброї якості повинно швидко і значно набухати у воді. Споживчі якості круп визначаються за їх здатністю поглинати воду при варінні. За ступенем набухання хліба визначається його свіжість. Відомо, що сушені плоди та овочі з низьким ступенем набухання погано розварюються і мають понижені споживчі властивості.

Набухання – вибіркове явище, тобто полімери здатні набухати в тих рідинах, які для них служать розчинниками. Желатин набухає у воді, каучук, гума – у вуглеводневих рідинах. Розрізняють два види набухання – необмежене і обмежене.

Необмежене набухання – це набухання, що переходить у повне розчинення (наприклад, каучук в бензолі, бензині). При обмеженому набуханні не проходить повного розчинення, набухання йде до певного визначеного (максимального) значення і подальший контакт з розчинником не змінює ні маси, ні об'єму полімеру (наприклад, набухання желатину у воді при кімнатній температурі, гуми в бензині).

Набухання характеризується ступенем набухання Q_t , що означає масу рідини в грамах, яка поглинулась протягом певного часу t при певній температурі одним грамом полімеру:

$$Q_t = (m_t - m_0)/m_0,$$

де m_0 – маса полімеру до набухання, г;

m_t – маса полімеру після набухання до певного часу t , г.

Крива обмеженого набухання наведена на рис.58.

На ступінь набухання в одному і тому ж розчиннику впливає температура, тиск, pH середовища, наявність електролітів.

Швидкість набухання описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку:

$$dQ/dt = k(Q_{max} - Q_t),$$

де dQ/dt – швидкість набухання;

k – константа швидкості, що залежить від природи полімера, природи розчинника і температури;

Q_{max} – граничний ступінь набухання;

Q_t – ступінь набухання за певний час t .

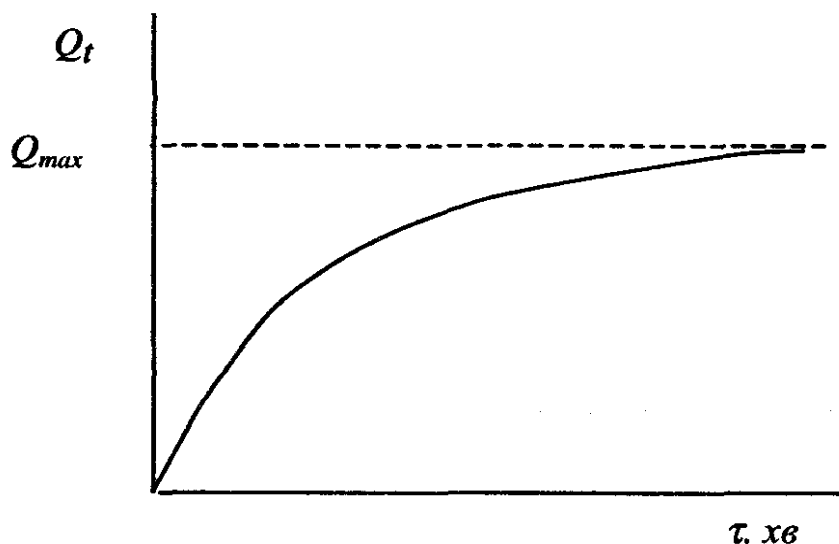


Рис.58. Крива обмеженого набухання.

Виходячи з рівняння швидкості реакції першого порядку, можна визначити константу швидкості набухання полімеру за рівнянням:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q_t}$$

За процесом набухання можна спостерігати, періодично зважуючи полімерну речовину (ваговий метод), або вимірюючи об'єм рідини, що залишилась після набухання (об'ємний метод).

Питання для повторення

1. Що таке полімер, співполімер, елементарна ланка полімеру, ступінь полімеризації, молекулярна маса полімеру?
2. Термодинаміка розчинення полімерів.
3. В'язкість і осмотичний тиск розчинів полімерів.
4. Висолювання полімерів з розчинів. Ліотропні ряди.
5. Що таке обмежене і необмежене набухання полімерів?
6. Яким кінетичним рівнянням описується набухання полімерів?
7. Навести приклади набухання природних полімерних матеріалів.

2.8. Фізичні стани полімерів

Залежно від температури полімери перебувають у трьох фізичних станах: *склоподібному*, *високоеластичному* та *в'язкотекучому*. Від фізичного стану полімерів залежать їх механічні властивості. Дослідження переходу полімеру з одного стану в інший, залежно від температури, проводять *термомеханічним методом*. Цей метод полягає в тому, що до зразка полімеру, закріпленого на кронштейні, прикладають постійне фізичне навантаження і плавно підвищують температуру. Схема установки для дослідження термомеханічних властивостей наведена на рис.59.

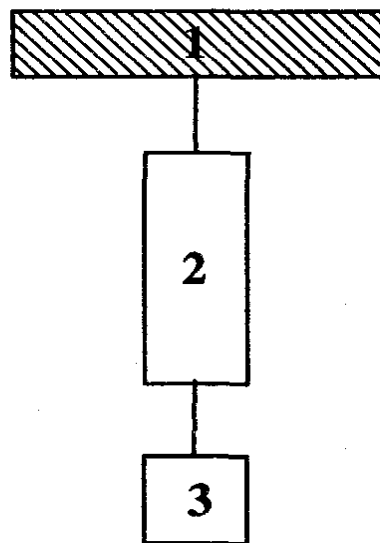


Рис.59. Установка для дослідження термомеханічних властивостей полімерів:
1 – кронштейн; 2 – зразок полімеру; 3 – постійне навантаження.

З підвищенням температури визначають деформацію зразка. Будують графічну залежність деформації від температури, яка називається *термомеханічною кривою*. Типовий вигляд цієї кривої зображений на рис.60.

На термомеханічній кривій спостерігається два перегини. Перпендикуляри, опущені з середини перегинів на вісь абсцис, визначають дві температури T_c і T_m . Перша температура, яка відповідає переходу полімера зі склоподібного до високоеластичного стану, називається *температурою скловання*, а друга температура, що відповідає переходу полімера з високоеластичного стану у в'язкотекучий – *температурою текучості*. На ділянці I полімер знаходиться у склоподібному стані, на ділянці II – у високоеластичному стані, а на ділянці III – у в'язкотекучому стані.

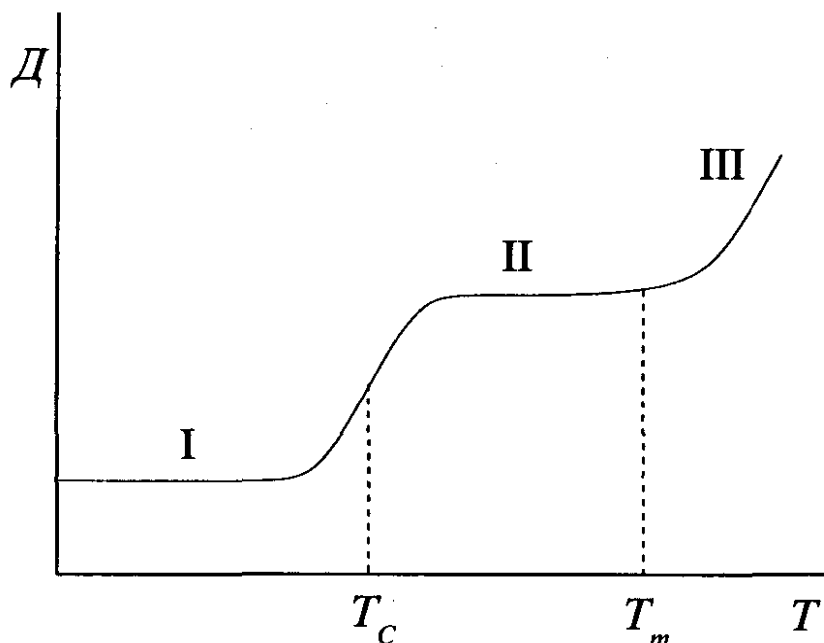


Рис.60. Термомеханічна крива: T_c – температура скловання; T_m – температура текучості; ділянка I – склоподібний стан; ділянка II – високоеластичний стан; ділянка III – в'язкотекучий стан.

Полімери, що існують у всіх трьох станах, називаються *термопластичними* (термопластами), а полімери, які при нагріванні зі склоподібного стану відразу переходять у в'язкотекучий стан – *реактопластичними* (реактопластами).

У склоподібному стані деформація полімера практично не залежить від температури. У такому стані енергія міжмолекулярної взаємодії значно перевищує енергію теплового руху молекул.

Полімери у високоеластичному стані здатні до зворотної деформації. Прикладом високоеластичних полімерів є каучуки. При стисканні або при розтягуванні вони легко деформуються, а при знятті навантаження – повертаються у первинний стан.

У в'язкотекучому стані сили міжмолекулярної взаємодії настільки слабкі, що макромолекули полімера вільно переміщуються одна відносно одної, внаслідок чого настає деформація.

Питання для повторення

1. У яких фізичних станах перебувають полімери у залежності від температури?

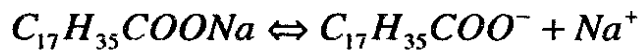
2. Навести вигляд типової термомеханічної кривої.
3. Що таке температура скловання і температура текучості?
4. Які полімери називаються термопластичними, а які – реактопластичними?
5. Навести приклади використання полімерів для виробництва непродовольчих товарів.

2.9. Напівколоїди

Властивості розчинів напівколоїдів

До напівколоїдів відносяться розчини поверхнево-активних речовин (ПАР). Поверхнево-активні речовини, залежно від здатності дисоціювати у водних розчинах, поділяються на чотири типи: аніонні, катіонні, амфолітні та неіоногенні.

Аніонні ПАР дисоціюють з утворенням достатньо великого поверхнево-активного аніона і катіона металу. До аніонактивних ПАР відносяться мила, зокрема стеарат натрію:



Катіонні ПАР дисоціюють з утворенням поверхнево-активного катіона. Ці речовини токсичні, використовуються як бактерицидні та дезинфікуючі засоби.

Амфолітні ПАР, залежно від pH середовища, дисоціюють з утворенням поверхнево-активного катіона або аніона.

Неіоногенні ПАР на іони не дисоціюють.

Найбільше практичне значення мають ПАР з довгим вуглеводневим ланцюгом, що містить 10–20 атомів карбону. Ці речовини характерно змінюють свої фізико-хімічні властивості залежно від концентрації.

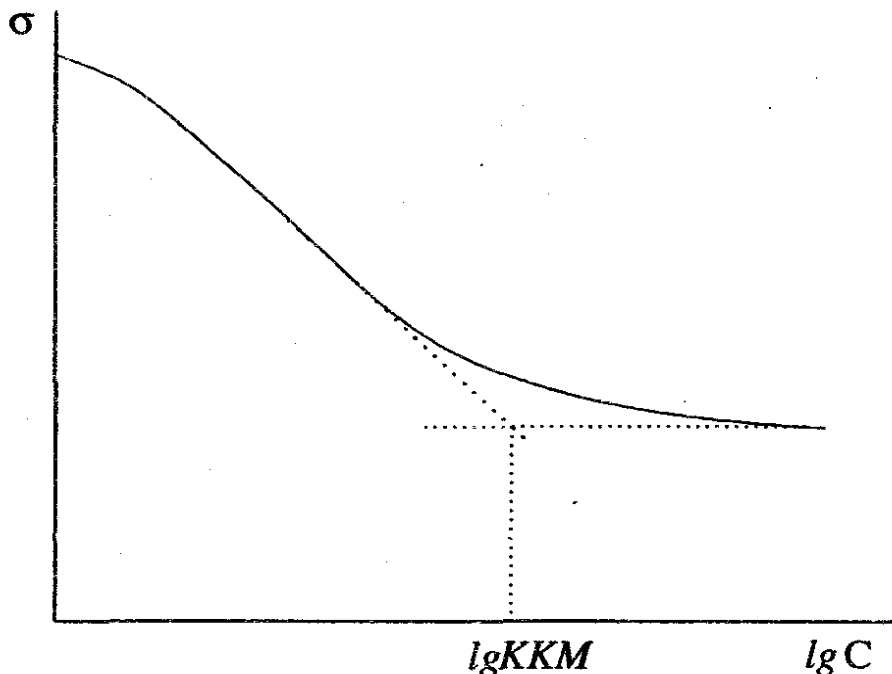
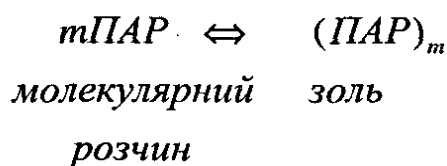


Рис.61. Залежність поверхневого натягу розчину високомолекулярної ПАР від логарифму концентрації.

Поверхневий натяг розчину низькомолекулярної ПАР плавно зменшується з підвищенням концентрації. Концентраційна залежність поверхневого натягу ПАР з довгим вуглеводневим ланцюгом має злом (рис.61). Ці ПАР різко зменшують поверхневий натяг з підвищенням концентрації в області низьких концентрацій і зберігають постійне значення поверхневого натягу в області достатньо високих концентрацій.

Аномальна залежність поверхневого натягу та інших властивостей розчинів ПАР з довгим вуглеводневим ланцюгом пояснюється так: при певній, характерній для даної речовини концентрації, в розчині утворюються агрегати, які складаються з десятків і сотень молекул. Ця концентрація називається *критичною концентрацією міцелоутворення* (ККМ). ККМ відповідає молекулярній розчинності ПАР. Підвищення вмісту ПАР у розчині спричиняє збільшенню числа міцел, але концентрація молекулярно розчиненої ПАР залишається сталою і рівною ККМ. Тому поверхневий натяг розчинів ПАР при концентраціях, що перевищують ККМ, буде сталим. У розчині ПАР встановлюється динамічна рівновага:



Поверхнево-активні речовини, які при певній концентрації утворюють міцели, називаються *колоїдними ПАР*. Золі колоїдних ПАР є типовими ліофільними золями. Розведення розчину колоїдної ПАР призводить до розпаду міцел на молекули. Такими властивостями володіють не тільки розчини мила та інших миючих засобів, але і розчини дубильних речовин (танідів) і деяких барвників.

Механізм утворення міцел

У ділянці низьких концентрацій водні розчини колоїдних ПАР є молекулярно-дисперсними системами. Молекули ПАР незалежні у своєму русі й вільно переміщуються в об'ємі системи. Підвищення концентрації ПАР до ККМ призводить до утворення сферичних міцел, в яких вуглеводневі ланцюги з'єднані між собою, а полярні групи повернуті до водної фази. Одна міцела ПАР містить 50–100 молекул. Будова сферичної міцели аніонних і катіонних ПАР аналогічна будові міцели золю. На межі розділу “агрегат – водна фаза” існує подвійний електричний шар за рахунок часткової дисоціації іоногенних груп дифільних молекул.

Підвищення концентрації розчину ПАР вище ККМ призводить до утворення міцел, які мають пластинчасту форму. Пластинчасті міцели складаються з двох рядів молекул ПАР, в яких вуглеводневі ланцюги розташовані паралельно один до одного, а полярні групи спрямовані до водної фази. Схема утворення міцел у розчинах колоїдних ПАР зображена на рис.62.

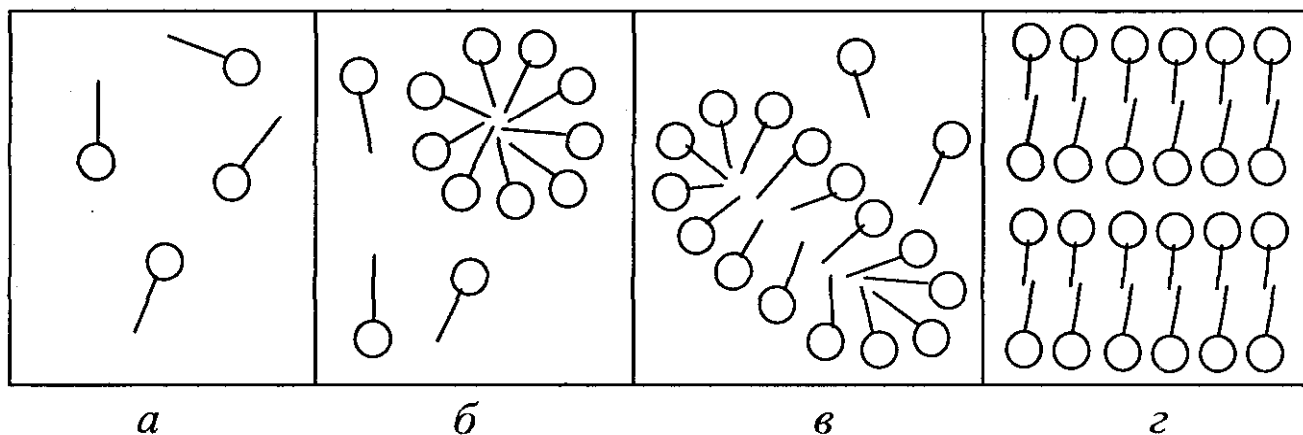


Рис.62. Схема утворення міцел в розчинах ПАР:

a – розведений молекулярно-дисперсний розчин; *б* – розчин ПАР зі сферичними міцелами; *в* – розчин ПАР з пластинчастими міцелами; *г* – концентрований міцелярний розчин ПАР.

Подальше підвищення концентрації ПАР призводить до з'єднання міцел і утворення гелю. Зміна стану ПАР в розчині із зростанням концентрації ілюструється схемою:

Молекулярний розчин ↔ золь ↔ гель.

Однією з найхарактерніших властивостей розчинів колоїдних ПАР є їх здатність до сольобілізації. Сольобілізація – це розчинення неполярних органічних речовин у водних розчинах колоїдних ПАР. При сольобілізації молекули неполярних речовин проникають у неполярне ядро міцели. Внаслідок цього об'єм міцели збільшується. При сольобілізації у пластинчастих міцелах молекули неполярної речовини вклинюються між шарами молекул ПАР і розташовуються між неполярними вуглеводневими ланцюгами. Відстані між молекулярними шарами ПАР збільшуються.

Підвищення концентрації ПАР призводить до збільшення кількості сольобілізованої речовини. Кількість сольобілізованої речовини є величиною сталою при даній температурі і концентрації колоїдної ПАР.

Миюча дія мил

Найважливішою властивістю колоїдних ПАР є їх миюча дія. Найчастіше частинки забруднюючих речовин є гідрофобними і не змочуються водою. Миюча дія води дуже мала. Тому для вилучення забруднень використовують розчини колоїдних ПАР. Молекули ПАР адсорбуються на гідрофобних частинках забруднень і на поверхні, яку очищують. Внаслідок цього на гідрофобних поверхнях утворюються добре гідратовані адсорбційні шари (рис.63).

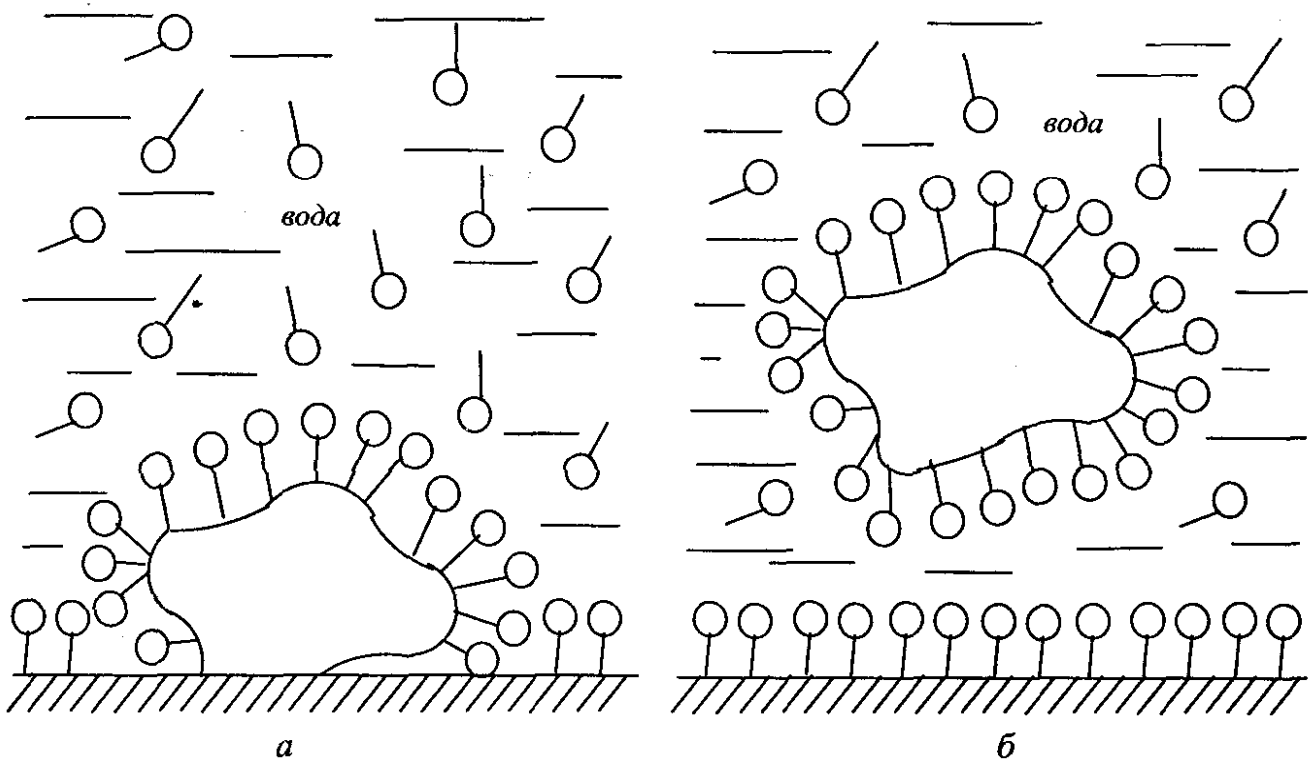


Рис.63. Схема, яка пояснює механізм миючої дії мила:

а – адсорбція молекул мила на гідрофобній частинці;

б - перехід гідрофілізованої частинки у рідку фазу.

Поверхня частинок стає гідрофільною, частинки змочуються водою, відриваються від поверхні та переходять у розчин. Крім того, колоїдні ПАР є добрими піноутворювачами і частинки забруднень разом з піною легко вилучаються водою.

Колоїдні ПАР також використовуються в харчовій промисловості для збільшення пластичності тіста, ковбасного фаршу, шоколадної маси, в металургійній промисловості – для збагачення руд корисних копалин шляхом флотації, в пожежогазінні – для одержання пін.

Питання для повторення

1. На які групи і за якою ознакою поділяються поверхнево-активні речовини?
2. Яку будову мають міцели колоїдних ПАР у водних розчинах?
3. Міцелоутворення в розчинах напівколоїдів. Що називається критичною концентрацією міцелоутворення?
4. Чим пояснюється агрегатна стійкість колоїдних ПАР?
5. Що таке солюбілізація колоїдних ПАР?
6. Пояснити механізм миючої дії мила у водному розчині.

2.10. Структурно-механічні властивості зв'язанодисперсних систем

У зв'язанодисперсних системах частинки дисперсної фази зв'язані між собою міжмолекулярними силами і утворюють просторову структуру, в комірках якої знаходиться дисперсійне середовище. За Ребіндером, у залежності від природи сил зчеплення між частинками, розрізняють два типи структур: коагуляційні і конденсаційно-кристалізаційні.

Коагуляційні структури утворюються при частковій втраті колоїдною системою агрегативної стійкості. Якщо колоїдні частинки мають пластинчасту форму, то коагуляційна структура має вигляд, зображений на рис.64.

У просторовій структурі частинки дисперсної фази з'єднані своїми кінцями, на яких зберігся дуже тонкий шар дисперсійного середовища. Перехід колоїдної системи із вільнодисперсної у зв'язанодисперсний стан називається гелеутворенням, а утворена структурована система – гелем. Гелеутворення спричиняється додаванням до системи електроліту, збільшенням концентрації золю, зниженням температури. При механічній дії на гель, наприклад перемішуванні, зв'язки між частинками руйнуються і гель переходить в золь. Якщо золь залишити в стані спокою, то через деякий час зв'язки між частинками відновляться і він перетвориться в гель. Здатність

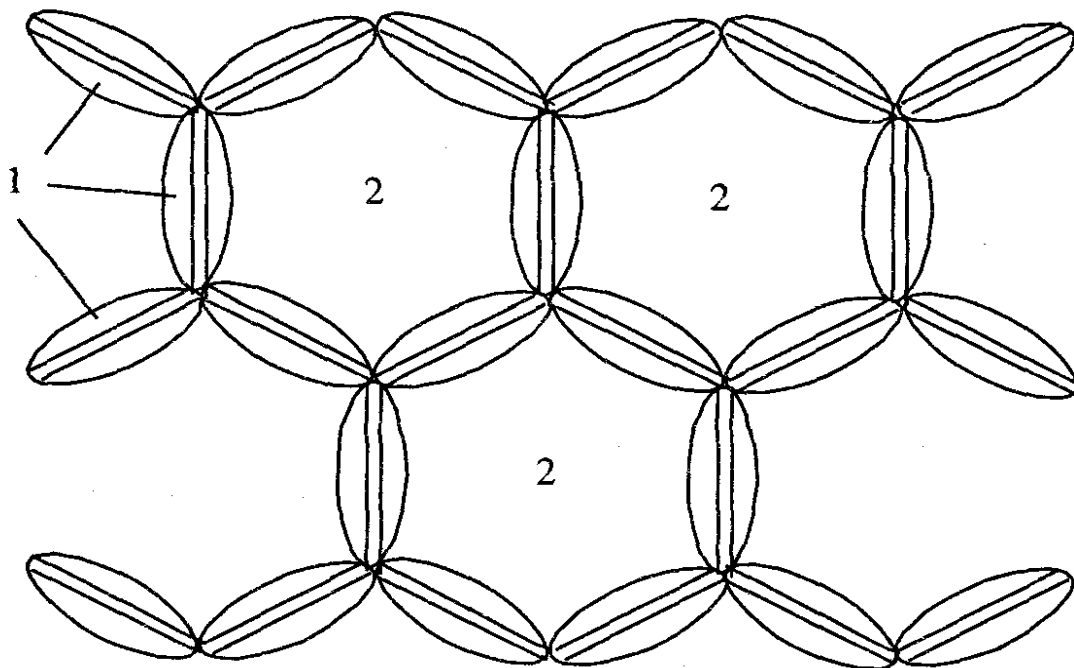


Рис.64. Коагуляційна просторова структура:
1 – частинки дисперсної фази; 2 – дисперсійне середовище.

коагуляційних структур відновлюватися після їх механічного руйнування називається *тіксотропією*.

Крім колоїдних систем, тіксотропними властивостями володіють концентровані суспензії, емульсії, розчини високомолекулярних сполук, масляні фарби, ґрунти. Масляні фарби (суспензії мінеральних пігментів в оліфі) при перемішуванні зріджуються, а при нанесенні на поверхню – швидко густіють. Тверді ґрунти розм'якшуються й розріджуються при вібрації та механічних ударах і знову стають твердими після зупинення дії вказаних факторів.

Гель може бути переведений в золь. Явищем, протилежним до коагуляції, є *пептизація*. Пептизація відбувається при промиванні структурованої системи, або при додаванні електроліту-пептизатора. З коагуляційної структури виводяться коагулюючі іони або іони пептизатора адсорбуються колоїдними частинками, що призводить до утворення ПЕШ або сольватних оболонки на колоїдних частинках. Сили зчеплення між частинками зменшуються. Під впливом теплового руху частинки рівномірно розподіляються по всьому об'ємі системи.

Для гелів характерне явище синерезису. При стоянні гелі стискаються, зменшуючи свій об'єм. Виділяється дисперсійне середовище. Явище синерезису пояснюється збільшенням числа контактів між частинками, що і призводить до ущільнення структури і виділення дисперсійного середовища.

Конденсаційно-кристалізаційні структури утворюються внаслідок виникнення між частинками міцних хімічних зв'язків або при зрощенні кристалів. Ці структури не володіють тіксотропними властивостями і руйнуються незворотно.

Конденсаційно-кристалізаційні структури утворюються при злежуванні гігроскопічних порошоків, затвердінні мінеральних в'язучих матеріалів – таких як гіпс, цемент. При охолодженні морозива до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (загартуванні) кристали льоду зростаються, утворюючи жорсткий каркас.

Питання для повторення

1. Які системи називаються зв'язанодисперсними?
2. Навести схему коагуляційної просторової структури.
3. Пояснити явища тіксотропії та синерезису.

III. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Молекулярно-абсорбційна спектроскопія

Методи аналізу, що базуються на взаємодії речовин з електромагнітним випромінюванням, відносяться до *оптичних методів*. Часто їх ще об'єднують у групу *спектрохімічних* або *спектроскопічних* методів аналізу.

Фотометричний метод аналізу базується на вибірковому поглинанні електромагнітного випромінювання різних ділянок спектра однорідною системою. Даний метод, при умові використання монохроматичного випромінювання, називають *абсорбційною спектроскопією* або *спектрофотометрією*.

Основною характеристикою електромагнітного випромінювання є довжина хвилі λ або частота ν . Електромагнітні випромінювання різних довжин хвиль (частот) складають електромагнітний спектр. У спектрофотометрії використовується ультрафіолетова (УФ), видима та інфрачервона (ІЧ) ділянки електромагнітного спектра. В таблиці 5 наведені довжини хвиль та енергії квантів цих ділянок спектра.

Таблиця 5

Електромагнітний спектр випромінювання (оптична область)

Спектральна область	$\lambda, \text{нм}$	E, eV	Процеси, які відбуваються при поглинанні
УФ	< 400	> 10	Електронні переходи
Видима	$400 - 700$	$1 - 10$	Електронні переходи
ІЧ	> 700	< 1	Коливання ядер, обертання молекул

Поглинання випромінювань низьких енергій (ІЧ) призводить до зміни лише оберальної або коливальної енергії молекул. Поглинання у видимій та УФ-ділянці спектра викликає також зміну енергії електронів, внаслідок чого відбувається перехід електронів, головним чином зовнішніх енергетичних рівнів, на віддаленіші рівні.

Кожна однорідна система має здатність поглинати електромагнітне випромінювання певних довжин хвилі. Це найбільш помітно для систем, які вибірково поглинають у межах видимої ділянки спектра. Колір будь-якого забарвленого розчину є доповнюючим до кольору випромінювання, яке поглинається.

Основний закон фотометрії

Якщо світловий потік інтенсивністю I_0 (рис.65) пропускати через шар речовини (розчину), то частина цього потоку I_a поглинається молекулами речовини і витрачається на зміну електронної, обертальної та коливальної енергії молекул, а частина енергії I_l проходить через шар речовини (розчину).

$$I_0 = I_a + I_l \quad (I_0 > I_l) \quad (1)$$

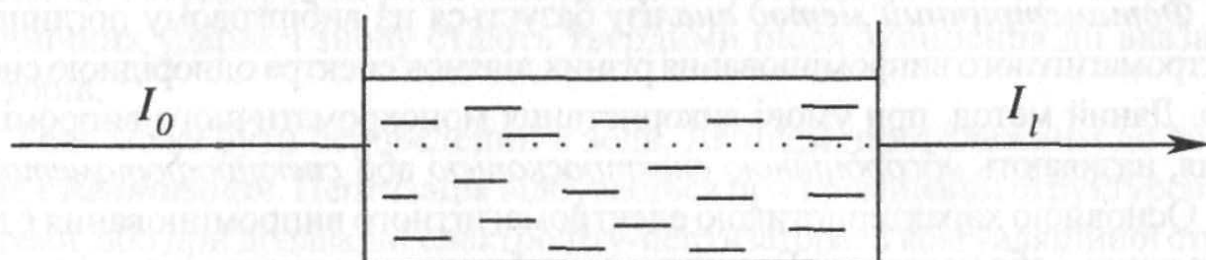


Рис.65. Зміна інтенсивності світлового потоку при проходженні світла через забарвлений розчин.

Безпосередніми вимірюваннями можна визначити інтенсивність направленного світлового потоку I_0 та інтенсивність потоку, який пройшов через досліджувану речовину I_l . Значення I_a може бути знайдене за різницею величин I_0 та I_l .

Бугером та Ламбертом був сформульований закон, який встановлює, що шари речовини однакової товщини завжди поглинають одну і ту ж частину падаючого на них світлового потоку. Якщо вважати, що при проходженні через шар даної товщини інтенсивність світлового потоку зменшується в два рази, можна побудувати графічну залежність зниження інтенсивності світлового потоку від товщини шару (рис.66). Математично ця залежність виражається рівнянням:

$$I_l = I_0 \cdot 10^{-k \cdot l} \quad (2)$$

(закон Бугера-Ламберта),

де I_l – інтенсивність світла, що пройшло через шар речовини;
 I_0 – інтенсивність направленного світлового потоку;
 k – коефіцієнт поглинання, який залежить від природи даної речовини;
 l – товщина поглинаючого шару, см.

З рівняння (2) одержимо:

$$\frac{I_l}{I_0} = 10^{-k \cdot l} \quad (3)$$

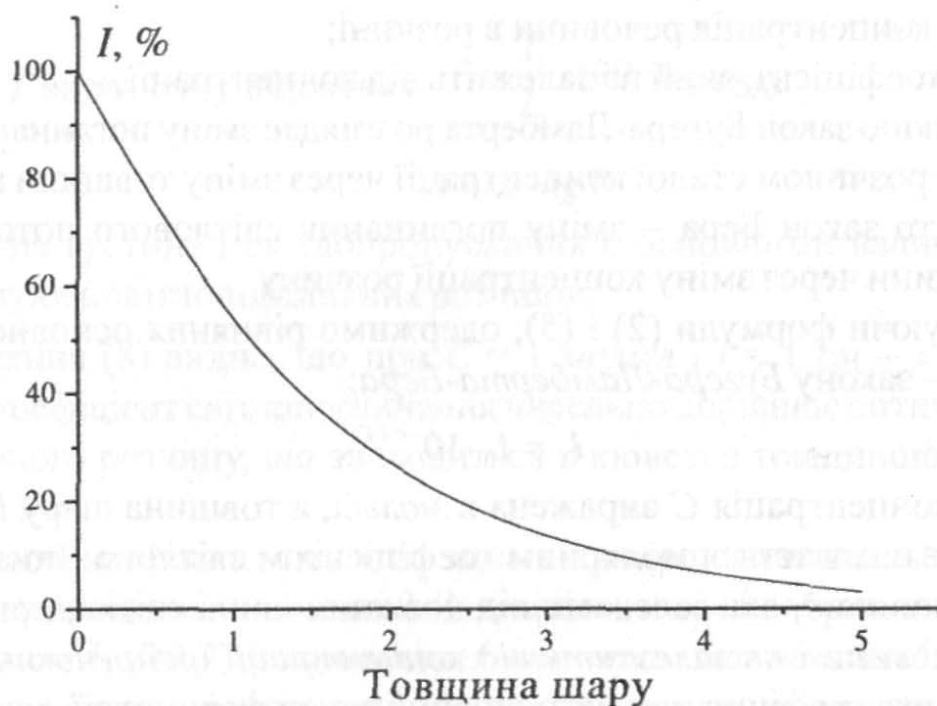


Рис.66. Залежн ість інтенсивності світлового потоку, що пройшов через розчин, від товщини поглинаючого шару.

З закону Бугера-Ламберта випливає:

1) відношення інтенсивності світлового потоку, що пройшов через шар розчину, до інтенсивності направленої світлового потоку не залежить від абсолютної інтенсивності направленої світлового потоку;

2) якщо товщина шару розчину збільшується в арифметичній прогресії, то інтенсивність світлового потоку, що проходить через цей шар, зменшується в геометричній прогресії.

Припустимо, що інтенсивність світлового потоку після проходження через шар розчину зменшилась в 10 разів, тобто $I_0 = 10 \cdot I_1$, тоді:

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{1}{10} = 10^{-1} = 10^{-k \cdot l}, \quad kl = 1, \quad k = \frac{1}{l}. \quad (4)$$

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

Вивчаючи поглинання світла розчинами, Бер встановив, що коефіцієнт поглинання k пропорційний концентрації в розчині речовини, що поглинає світло:

$$k = \epsilon \cdot C, \quad (5)$$

де C – концентрація речовини в розчині;

ε – коефіцієнт, який не залежить від концентрації.

Отже, якщо закон Бугера-Ламберта розглядає зміну поглинання світлового потоку розчином сталої концентрації через зміну товщини поглинаючого шару, то закон Бера – зміну поглинання світлового потоку шаром сталої товщини через зміну концентрації розчину.

Об'єднуючи формули (2) і (5), одержимо рівняння основного закону фотометрії – закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_l = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C} \quad (6)$$

Якщо концентрація C виражена в моль/л, а товщина шару l – в см, то коефіцієнт ε називається молярним коефіцієнтом світлопоглинання. Він є сталою величиною, яка залежить від довжини хвилі світла, природи розчиненої речовини і не залежить від концентрації цієї речовини.

Крива, яка графічно описує основний закон фотометрії, має такий же вигляд, як і крива на рис.66. Відмінність лише в тому, що на осі абсцис повинна бути нанесена концентрація, яка досліджується за сталої товщини шару.

Закон Бугера-Ламберта-Бера можна зобразити в логарифмічній формі:

$$\lg \frac{I_0}{I_l} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (7)$$

Величину $\lg \frac{I_0}{I_l}$ називають оптичною густиною розчину і позначають A .
Тобто:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (8)$$

Величина A може приймати додатні значення від 0 до ∞ , однак сучасні прилади вимірюють величину оптичної густини, яка не перевищує 2-х.

Відношення $\frac{I_l}{I_0}$ називають світлопропусканням розчину і позначають T :

$$T = \frac{I_l}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot C} \quad (9)$$

Величина світлопропускання може змінюватись від 0 до 1.

Оптична густина A та світлопропускання T пов'язані між собою залежністю:

$$A = -\lg T \quad (10)$$

Якщо T виразити у відсотках: $T = \frac{I_l}{I_0} \cdot 100 \%$, тоді

$$A = 2 - \lg T. \quad (11)$$

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

З рівняння (8) видно, що при $C = 1$ моль/л і $l = 1$ см – $\epsilon = A$, тобто молярний коефіцієнт світлопоглинання чисельно дорівнює оптичній густині одномолярного розчину, що знаходиться в кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см.

Молярний коефіцієнт світлопоглинання є мірою поглинальної здатності розчину за певної довжини хвилі λ . Залежність ϵ від λ зображається кривою з максимумом (рис.67) і називається *спектром поглинання*.

Для одержання спектра поглинання вимірюють значення A за різних довжин хвиль і будують графік у координатах $A-\lambda$ або $\epsilon-\lambda$. Спектр поглинання є індивідуальною характеристикою даної речовини, оскільки різні речовини поглинають світлову енергію певних довжин хвиль.

На вивченні спектрів поглинання базується *якісний фотометричний аналіз* речовин, що поглинають світло, в тому ж числі і виявлення багатьох функціональних груп в органічних речовинах.

Кількісний фотометричний аналіз базується на застосуванні закону Бугера-Ламберта-Бера для визначення концентрації речовин в розчині. Закон

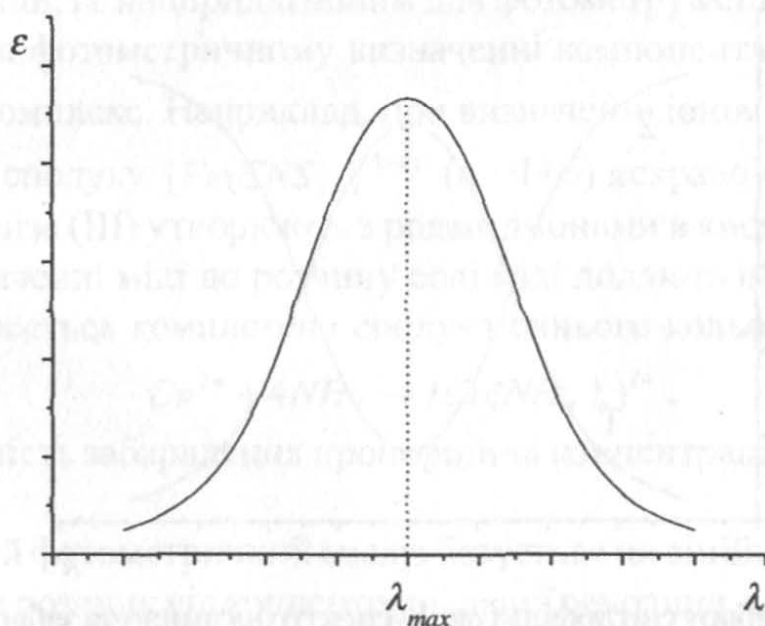


Рис.67. Електронний спектр поглинання забарвленої сполуки в розчині.

передбачає лінійну залежність між величиною світлопоглинання (A або ϵ) та концентрацією даної речовини:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C.$$

Кількісний аналіз за світлопоглинанням поділяють на фотоколориметрію та спектрофотометрію. **Фотоколориметрія** – це метод аналізу, в основі якого лежить визначення поглинання поліхроматичного випромінювання у видимій ділянці спектра (400–700 нм). **Спектрофотометрія** – це метод аналізу з застосуванням монохроматичного випромінювання як у видимій, так і в ультрафіолетовій та інфрачервоній ділянках спектра. Спектрофотометричний аналіз відрізняється не тільки більшими можливостями завдяки ширшому наборові довжин хвиль, але й більшою точністю та селективністю у зв'язку з використанням монохроматичного випромінювання.

У кількісному фотометричному аналізі при визначенні концентрації речовини вибирають таку спектральну ділянку (довжину хвилі), для якої досягається максимальне значення світлопоглинання. Спостерігається максимальна чутливість методу. Для одержання монохроматичного випромінювання певної довжини хвилі використовують світлофільтри.

Світлофільтри – це певні об'єкти, які здатні пропускати промені світла у вузькому інтервалі довжин хвиль. У фотоелектроколориметрах в якості світлофільтрів використовуються забарвлені скельця. Світлофільтри вибирають, зважаючи на спектральні характеристики даного розчину таким чином, щоб ділянка максимального світлопоглинання забарвленого розчину збігалася з ділянкою максимального пропускання світлофільтра (рис.68).

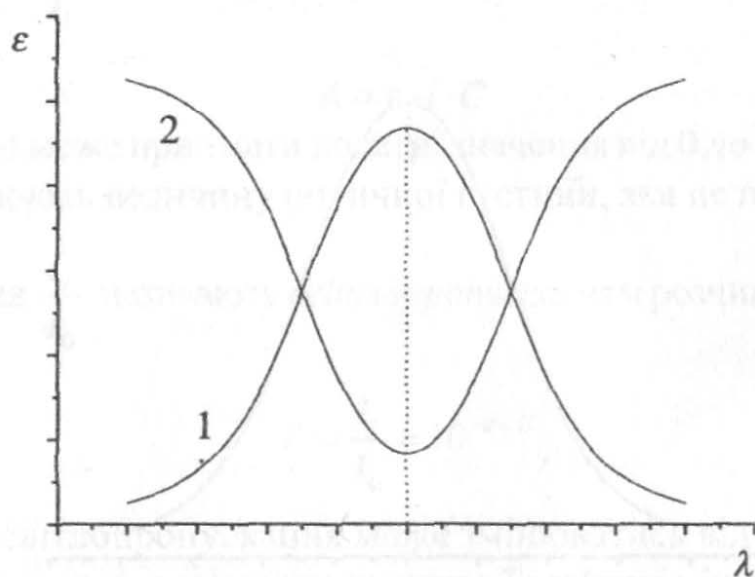


Рис.68. Правило вибору світлофільтра: 1 – спектр поглинання забарвленої сполуки; 2 – спектр поглинання світлофільтра.

Якщо невідомі спектральні характеристики світлофільтрів або розчинів, світлофільтри підбирають за доданим кольором до забарвлення розчину (табл. 6).

Таблиця 6

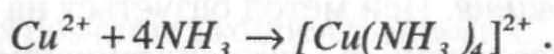
Вибір світлофільтра за доданим кольором до забарвлення розчину

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

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

Часто, при фотометричному визначенні компонента його зв'язують у забарвлений комплекс. Наприклад, при визначенні іонів Fe^{3+} їх зв'язують у комплексну сполуку $[Fe(CNS)_n]^{(3-n)}$ ($n = 1 \div 6$) яскраво-червоного кольору, яку іони заліза (III) утворюють з роданід-іонами в кислому середовищі.

При визначенні міді до розчину солі міді додають надлишок розчину аміаку. Утворюється комплексна сполука синього кольору:



Інтенсивність забарвлення пропорційна концентрації компонента, що визначається.

Кількісний фотометричний аналіз базується на лінійній залежності оптичної густини розчину від концентрації даної речовини, тобто на виконанні для даного розчину основного закону світлопоглинання $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$. При

виведенні цього рівняння вважається, що частинки забарвленої речовини в розчині під час процесу розведення цього розчину залишаються незмінними, тобто не взаємодіють з молекулами розчинника. Однак, в реальних системах внаслідок взаємодії частинок розчиненої речовини з розчинником та іншими частинками, які присутні в розчині, число частинок, що поглинають світло, та їх енергетичні стани можуть змінюватись, що викликає відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера. Ці відхилення можуть бути як позитивними, так і негативними (рис.69).

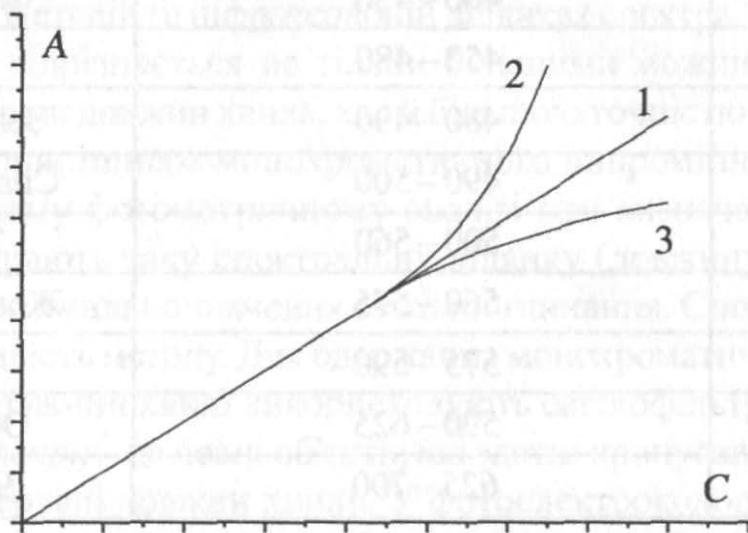


Рис.69. Відхилення від основного закону світло-поглинання: 1 – лінійна залежність A від C ; 2 – позитивне відхилення; 3 – негативне відхилення.

Залежно від способу вимірювання інтенсивності світлопоглинання, фотометричні методи поділяються на візуальні та фотоелектричні. У візуальних методах інтенсивність забарвлення розчину оцінюється “на око”. Використовуються наступні методи визначення концентрації речовини:

1. *Метод стандартних серій*. Концентрацію даного розчину визначають шляхом порівняння інтенсивності його забарвлення з інтенсивністю забарвлення серії стандартних розчинів.

2. *Метод вирівнювання*. Цей метод базується на візуальному вирівнюванні інтенсивності забарвлення або світлопоглинання даного і стандартного розчинів шляхом зміни товщини поглинаючого шару одного з розчинів. Згідно з основним законом світлопоглинання $A_x = \varepsilon \cdot l_x \cdot C_x$ і $A_{cm} = \varepsilon \cdot l_{cm} \cdot C_{cm}$, звідки при умові, що $A_x = A_{cm}$, одержимо:

$$l_x \cdot C_x = l_{cm} \cdot C_{cm};$$

$$C_x = \frac{l_{cm} \cdot C_{cm}}{l_x}.$$

Вимірявши товщини шарів даного l_x і стандартного l_{cm} розчинів, і, знаючи концентрацію стандартного розчину C_{cm} , розраховують значення C_x .

У фотоелектричних методах для вимірювання інтенсивності забарвлення (світлопоглинання) користуються приладами – *фотоелектроколориметрами* (ФЕК) та *спектрофотометрами* (СФ). При використанні ФЕК концентрації дослідного розчину визначають такими методами:

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

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x \text{ і } A_{cm} = \varepsilon \cdot l \cdot C_{cm}.$$

Звідки:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{cm}}{A_{cm}}.$$

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

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x \text{ і } A_{x+a} = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x + C_a).$$

Звідки, після незначних перетворень, одержимо:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_a}{A_{x+a} - A_x}.$$

3. *Метод калібрувального графіка*. Вимірюють оптичні густини A_1, A_2, A_3 серії стандартних розчинів з концентраціями C_1, C_2, C_3 і будують графік залежності A від C , який має лінійний вигляд. Вимірюють оптичну гуστину розчину A_x і за допомогою побудованого графіка знаходять значення C_x (рис.70). Цей метод найзручніший при серійних визначеннях концентрації.

Калібрувальний графік будується для певної речовини, використовуючи стандартні розчини цієї ж речовини.

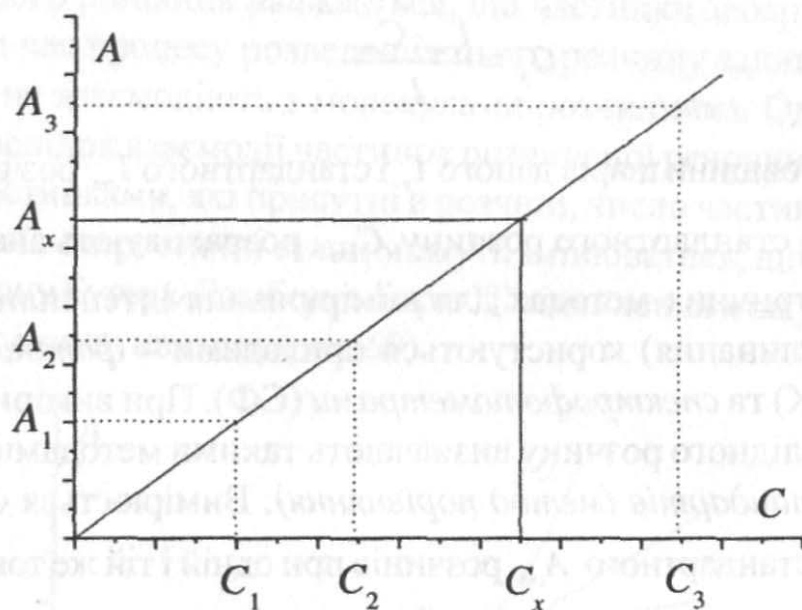
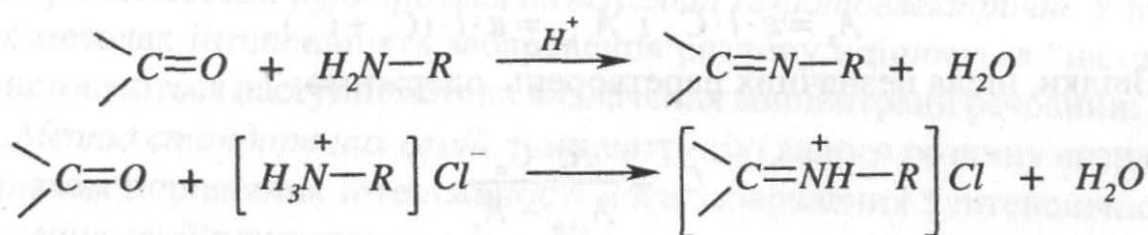


Рис.70. Калібрувальний графік для визначення концентрації забарвленого розчину.

Застосування фотометричного методу аналізу в товарознавстві

Фотометричний метод аналізу застосовується для визначення глибини і ступеня деструкції текстильних матеріалів (шерстяних, целюлозних тканин, поліамідних волокон). Виявляється, що ступінь деструкції можна визначити за накопиченням функціональних груп, найчастіше – карбонільних груп. Якщо на карбонільну групу подіяти первинним аміном в кислому середовищі, то в результаті конденсації утвориться забарвлена сполука (основа Шиффа):



За інтенсивністю забарвлення розчину комплексної сполуки можна визначити концентрацію карбонільних груп, а відповідно, і ступінь деструкції таких волокон – чим вищий вміст карбонільних груп, тим глибше пройшла деструкція цього волокна.

Інша широка ділянка застосування фотометричного методу аналізу – визначення малих кількостей різних елементів у різноманітних непродовольчих, і, особливо, продовольчих товарах.

При взаємодії УФ-випромінювання з молекулами барвників, які містять різні хромофорні групи, можуть протікати фотохімічні перетворення, пов'язані з руйнуванням хромофорної системи барвника. Під час цього спостерігається зниження світлостійкості барвника (вицвітання забарвлення). Поглинутий барвником квант світла переводить його молекулу у збуджений стан. "Розрядження" збуджених станів електронної системи забарвленої молекули може здійснюватись по-різному:

– якщо енергія поглинутого кванта велика (УФ-випромінювання), то вона призводить до хімічної зміни речовини; у цьому випадку руйнуються хромофорні групи барвника, паралельно може протікати фотохімічна деградація матеріалу;

– надлишок енергії збудженої молекули барвника може випромінюватись у вигляді світла; такий вид "розрядження" спричинює виникнення люмінесценції;

– поглинання випромінювання в ближній УФ, видимій і ІЧ частинах спектра, як правило, не призводить до руйнування структури молекули; енергія збудження у даному випадку розподіляється на окремих енергетичних коливальних і обертальних рівнях молекули, перетворюючись у тепловий рух.

Ступінь знебарвлення речовини або її світлостійкість можна оцінити візуально за допомогою так званої шкали "синіх еталонів". У цьому випадку, порівнюють ступінь знебарвлення тканин із знебарвленням еталонів шкали. Однак, візуальний метод малочутливий і придатний тільки для напівкількісного визначення.

Кількісно світлостійкість барвника оцінюють спектрофотометрично на основі спектральних кривих відбивання, які являють собою залежність коефіцієнта дифузійного відбивання від довжини хвилі електромагнітного випромінювання.

Із знебарвленням барвник руйнується, зменшується його концентрація, що призводить до збільшення коефіцієнта дифузійного відбивання. На рис.71 наведенні спектри відбивання вихідної забарвленої тканини (крива 1) і цієї ж тканини, що була на сонці п'ять (крива 2), десять (крива 3) і двадцять (крива 4) діб.

Спектри відбивання знімають на спектрофотометрах типу СФ-14, обладнаних інтегральною кулею (пристроєм для інтегрування спектрів). Для цього підготовлені зразки вихідної і опроміненої тканин, розміром 5×5 см, закріплюють у спеціальному тримачі та знімають спектр (залежність ступеня відбивання від довжини хвилі) (див. рис.71). Запис спектра проводять автоматично.

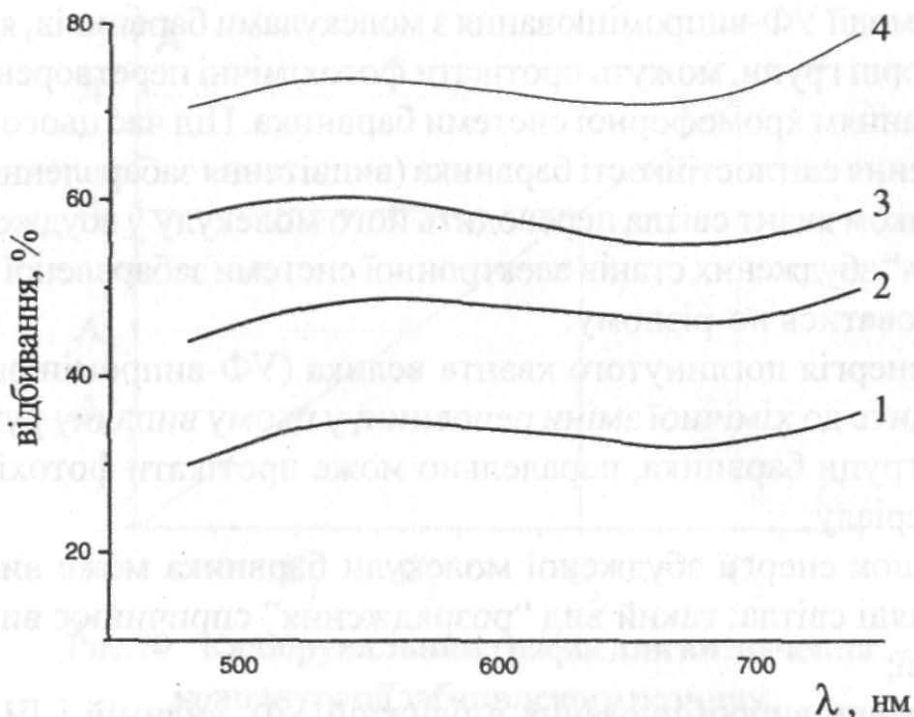


Рис. 71. Спектри дифузійного відбивання забарвленою тканиною.

Спектрофотометричний метод використовують також для визначення відтінку кольору фарб.

Інфрачервона спектроскопія. Випромінювання інфрачервоної частини спектра (довжина хвилі більша за 700 нм), як вказувалось вище, характеризується малою енергією, тому при інфрачервоному освітленні електронні спектри молекули, як правило, не збуджуються.

Інфрачервоні (ІЧ) спектри молекул характеризуються значною складністю. Так, ІЧ-спектри простих молекул H_2O і NH_3 мають відповідно 3 і 6 широких смуг. Спектри води, крім цього, ускладнені також утворенням димерів. Тому вода, як і інші розчинники, рідко застосовуються в ІЧ-спектроскопії.

Аналіз компонента проводиться в сумішах твердої речовини з інертним наповнювачем, що не поглинає в ІЧ-частині, наприклад, з бромідом калію. Для підтвердження відносної складності ІЧ-спектра наводимо електронний і інфрачервоний спектри фенолу (рис. 72).

В аналітичній практиці ІЧ-спектроскопія застосовується, в основному, для визначення органічних сполук, вивчення ізомерів, а також для встановлення будови молекул, характеру зв'язку між атомами.

ІЧ-спектроскопія використовується для встановлення хімічного складу деяких продовольчих продуктів, для дослідження барвників, а також процесів, пов'язаних із закріпленням забарвлення на різних матеріалах.

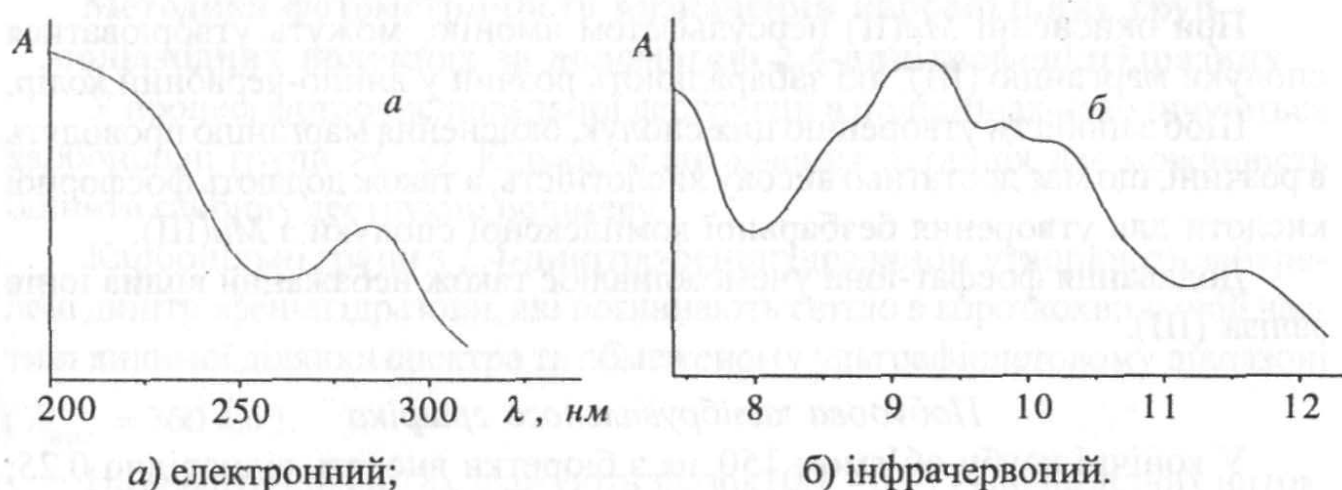


Рис.72. Спектри поглинання фенолу.

Відомо, наприклад, що вицвітання барвника на тканині пов'язано з руйнуванням хромофорних груп $>C=C<$, $>C=N-$, $-N=N-$ та ін., що зменшує інтенсивність поглинання в ІЧ-частині спектра.

За інфрачервоними спектрами можна з високою чутливістю виявити карбонільні групи $>C=O$, що утворюються при дії світла на целюлозні матеріали в атмосфері кисню.

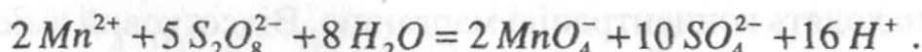
ІЧ-спектроскопію використовують для визначення карбамідних оздоблювальних препаратів, які застосовують для підвищення незмінання і запобігання зсіданню целюлозних матеріалів.

Методика фотометричного визначення марганцю у вигляді перманганат-іона в сталях за допомогою калібрувального графіка

Фотометричні методи визначення марганцю ґрунтуються на окисненні марганцю (II) в перманганат-іон. Ці методи переважно застосовують для визначення марганцю в сталях, чавунах, гірських породах.

Як окисники, найчастіше застосовують перйодат калію (KIO_4) і персульфат амонію ($(NH_4)_2S_2O_8$), останній – в присутності каталізатора нітрату срібла.

Реакція окиснення марганцю (II) персульфатом амонію в кислому середовищі протікає за рівнянням:



Визначенню марганцю заважають відновники, і, особливо, хлорид-іони. Якщо в об'єкті містяться хлориди, то їх попередньо виводять випарюванням з азотною або сірчаною кислотою.

При окисненні $Mn(II)$ персульфатом амонію, можуть утворюватися сполуки марганцю (III), які забарвлюють розчин у винно-червоний колір.

Щоб запобігти утворенню цих сполук, окиснення марганцю проводять в розчині, що має достатньо високу кислотність, а також додають фосфорної кислоти для утворення безбарвної комплексної сполуки з $Mn(III)$.

Додавання фосфат-іона унеможливує також небажаний вплив іонів заліза (III).

Побудова калібрувального графіка

У конічні колби об'ємом 150 мл з бюретки вносять відповідно 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл стандартного розчину солі марганцю (II). У кожному з колб додають по: 10 мл сірчаної кислоти (1:1), 2 мл фосфорної кислоти (1:1), 0,5 мл 0,5 н. азотнокислого срібла і 10 мл 10 %-ного розчину персульфату амонію. Розчини перемішують і нагрівають на піщаній бані до кипіння. Для руйнування надлишку $(NH_4)_2S_2O_8$ суміші кип'ятять 1 хвилину. Далі розчини охолоджують під проточною водою до кімнатної температури, кількісно переносять в мірні колби по 50 мл, розводять водою до позначки, перемішують і вимірюють оптичну густину розчинів на ФЕК-56М із зеленим фільтром. За одержаними даними будують калібрувальний графік у координатах $A - C$ мкг/50 мл.

Аналіз зразка сталі на вміст марганцю

0,1 г сталі переносять у конічну колбу об'ємом 150 мл, додають 20 мл азотної кислоти (1:1) і нагрівають на піщаній бані до остаточного розчинення сталі (при повному розчиненні сталі розчин стає прозорим). Одержаний розчин переносять в мірну колбу на 50 мл, розводять водою до позначки і перемішують. Піпеткою відбирають аліквоту – 5 мл розчину, переносять його в конічну колбу об'ємом 150 мл, додають до нього 10 мл сірчаної кислоти (1:1), 0,5 мл 0,5 н. азотнокислого срібла, 10 мл 10 %-ного розчину персульфату амонію і кип'ятять 1 хвилину. Надалі розчин охолоджують під проточною водою, кількісно переносять в мірну колбу на 50 мл, розводять водою до позначки, перемішують і вимірюють оптичну густину за таких же умов, що і при побудові калібрувального графіка. За калібрувальним графіком знаходять концентрацію марганцю. Відсотковий вміст марганцю в сталі визначають за формулою:

$$w(Mn) = \frac{\text{знайдена кількість } Mn \text{ за графіком} \cdot 10}{\text{наважка}} \cdot 100 \%$$

Методика фотометричного визначення карбонільних груп у поліамідних волокнах за допомогою 2,4-динітрофенілгідразину

У процесі фотоокислювальної деструкції в поліамідах накопичуються карбонільні групи $>C=O$. Кількісне визначення останніх дає можливість оцінити глибину деструкції полімеру.

Карбонільні групи з 2,4-динітрофенілгідразином утворюють забарвлені динітрофенілгідразони, які поглинають світло в короткохвильовій частині видимої ділянки спектра та обмеженому ультрафіолетовому діапазоні ($\lambda_{\text{макс.}} = 360 \text{ нм}$).

На аналітичних вагах зважують зразок (0,1 – 0,01 г) поліамідних ниток, попередньо оброблених 2,4-динітрофенілгідразином і переносять у суху мірну колбу на 25 мл, додають 15–20 мл 6 н. HCl і перемішують до повного розчинення ниток. Об'єм розчину доводять до позначки 6 н. розчином соляної кислоти.

Оптичну густину одержаного розчину вимірюють на ФЕК-56М при товщині поглинального шару 1 см, $\lambda_{\text{макс.}} = 360 \text{ нм}$, світлофільтр №2, $\epsilon = 5940$. Як розчин порівняння, застосовують 6 н. розчин HCl .

Розрахунок результатів аналізу проводять за рівнянням Бугера-Ламберта-Бера: $A = \epsilon \cdot l \cdot C$.

За об'ємом розчину $V = 25 \text{ мл}$, вагою зразка a і вмістом карбонільних груп у поліаміді ($X \text{ мкмоль/г}$) визначають концентрацію утворених динітрофеніл-гідразонових груп в одержаному розчині за формулою:

$$C = \frac{10^{-6} \cdot X \cdot a}{10^{-3} \cdot V} = \frac{10^{-3} \cdot X \cdot a}{V}$$

Оскільки $C = \frac{A}{\epsilon \cdot l}$ моль/л, зазначимо:

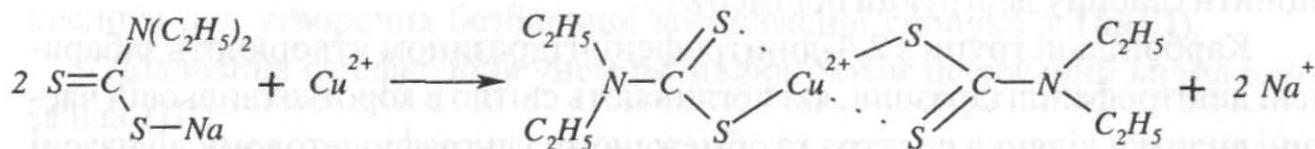
$$\frac{10^{-3} \cdot X \cdot a}{V} = \frac{A}{\epsilon \cdot l}, \text{ звідки } X = \frac{A \cdot 10^3 \cdot V}{\epsilon \cdot l \cdot a}, \text{ мкмоль/г.}$$

Підставивши значення V і ϵ в останнє рівняння, одержимо:

$$X = \frac{A \cdot 10^3 \cdot V}{\epsilon \cdot l \cdot a} = \frac{10^3 \cdot A \cdot 25}{5940 \cdot l \cdot a} = 4,2088 \frac{A}{l \cdot a}, \text{ мкмоль/г.}$$

Методика фотометричного визначення міді за допомогою діетилдитіокарбамату натрію

Мідь з діетилдитіокарбаматом натрію (*Na*-ДДТК) утворює комплексну сполуку відповідно з рівнянням реакції:



Розчин діетилдитіокарбамату міді в органічних розчинниках забарвлений у зеленкувато-коричневий колір, який має максимум поглинання при $\lambda_{\text{макс.}} = 436 \text{ нм}$, $\epsilon = 1,4 \cdot 10^4$. Як розчинники, використовують чотирихлористий вуглець, хлороформ та ізоаміловий спирт.

Метод застосовують для визначення міді в різних харчових продуктах.

У ділільну лійку місткістю 50–100 мл наливають 1 мл стандартного розчину солі міді, який містить 100 мкг міді. Додають 3 мл розчину тартрату натрію-калію, 3 мл розчину комплексону III. Нейтралізують розчин додаванням аміаку до *pH* 8,5 за універсальним лакмусовим папірцем і додають 5 мл розчину діетилдитіокарбамату натрію.

Одержану комплексну сполуку діетилдитіокарбамату міді екстрагують двічі чотирихлористим вуглецем. Об'єднані в ділільній лійці екстракти переносять в мірну колбу місткістю 50 мл і доводять об'єм розчину чотирихлористим вуглецем до позначки.

Для визначення міді у водній витяжці харчового продукту одержаний контрольний розчин міді поміщають у ділільну лійку і проводять ті ж операції, як і з стандартним розчином солі міді.

Концентрацію міді визначають методом порівняння. Вимірюють оптичну густину даного (A_x) і стандартного (A_{cm}) забарвлених розчинів комплексних сполук діетилдитіокарбамату міді при товщині поглинального шару $l = 3 \text{ см}$ і синьому світлофільтрі $\lambda_{\text{макс.}} = 436 \text{ нм}$, використовуючи CCl_4 як розчин порівняння.

Застосовуючи основний закон світлопоглинання до обох розчинів, запишемо:

$$A_x = \epsilon \cdot l \cdot C_x \quad \text{і} \quad A_{cm} = \epsilon \cdot l \cdot C_{cm}$$

Розв'язавши рівняння відносно невідомої концентрації C_x , вираховують кількість міді в розчині:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{cm}}{A_{cm}}$$

Методика фотометричного визначення відновлювальних цукрів

Визначення ґрунтується на здатності цукрів відновлювати в лужному середовищі гексаціаноферат (III) калію $K_3[Fe(CN)_6]$ до гексаціаноферату (II) калію $K_4[Fe(CN)_6]$. Вміст цукру можна визначити за кількістю гексаціаноферату (II), що виділився в результаті реакції, або за кількістю непрореагованого гексаціано-ферату (III) калію, якщо останній додавався в надлишку. Максимум поглинання розчину гексаціаноферату (III) калію відповідає 400 – 440 нм.

Побудова калібрувального графіка

У сім конічних колб місткістю 150 мл вносять по 20 мл розчину $K_3[Fe(CN)_6]$, 10 мл розчину KOH і, відповідно, 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0; 9,5 мл стандартного розчину глюкози. Вміст колб розводять дистильованою водою приблизно до 40 мл і кип'ятять на водяній бані протягом 1 хв. Після охолодження розчини переносять в мірні колби місткістю 50 мл, розводять водою до позначки і вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 400–440 нм у кюветі з товщиною шару 1 см. Поглинання обумовлене надлишком $K_3[Fe(CN)_6]$, що не прореагував з глюкозою. Як розчин порівняння використовують дистильовану воду. За результатами вимірів будують калібрувальний графік в координатах “оптична густина – концентрація глюкози”.

Визначення вмісту глюкози в розчині з невідомою концентрацією проводять вищеописаним способом, і за калібрувальним графіком знаходять вміст глюкози в розчині.

Питання для повторення

1. У чому суть фотометричного методу аналізу?
2. Які фактори впливають на величину абсорбційності, на відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера?
3. Як можна збільшити чутливість фотометричного методу аналізу? Правило вибору світлофільтра.
4. Як визначити концентрацію речовини фотометричним методом, використовуючи середнє значення молярного коефіцієнта поглинання?
5. Як визначити концентрацію речовини фотометричним методом за допомогою одного стандарту?
6. У чому суть методу визначення концентрації з допомогою калібрувального графіка?

7. Пояснити метод добавок. Вивести формулу для розрахунку концентрації речовини цим методом.
8. Як визначити глибину деструкції поліамідних матеріалів фотометричним методом?
9. Навести приклади фотометричного визначення металів у харчових продуктах.
10. Навести приклади практичного застосування спектрофотометрії при експертизі продовольчих і непродовольчих товарів.
11. Навести принципову схему фотоелектроколориметра.
12. Розрахувати концентрацію перманганату калію в розчині за наступними даними: $\epsilon = 2100$ (при 550 нм); $A = 0,71$; кювета товщиною 2 см .

3.2. Емісійна спектроскопія

Емісійна спектроскопія базується на дослідженні оптичних спектрів випромінювання, які називаються *спектрами випускання* або *емісійними спектрами*. Метод емісійної спектроскопії почав широко застосовуватися після розробки теоретичних засад походження атомних спектрів.

Емісійні спектри виникають при збудженні атомів речовини під дією високої температури. При передачі атому високої енергії за рахунок зіткнення з частинками, що швидко рухаються, іонами, електронами, відбувається переміщення електронів із заповнених рівнів на незаповнені, віддаленіші від ядер та з більшою енергією. У збудженому стані атом знаходиться недовго. Приблизно через 10^{-8} с він віддає отриману надлишкову енергію і повертається в незбуджений стан. Енергія, що виділяється у вигляді кванта світла $h \cdot \nu$, спостерігається як одна спектральна лінія з довжиною хвилі λ . Цей процес описується рівнянням:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda},$$

де ΔE – різниця енергії, яку випромінює атом;

E_1 – енергія атома у збудженому стані;

E_0 – енергія атома в незбудженому стані;

h – стала Планка;

ν – частота випромінювання;

c – швидкість поширення світла;

λ – довжина хвилі випромінювання.

Випромінювання енергії з одною довжиною хвилі, що відповідає певному енергетичному переходу, називається *спектральною лінією*. Число спектральних ліній визначається будовою електронних рівнів кожного елемента. *Спектр* – це набір довжин хвиль, розташованих у певній послідовності. Спектральні лінії характеризуються довжиною та інтенсивністю. Найінтенсивніші спектральні лінії є *резонансними*. Ці лінії відповідають найменшій енергії збудження і найбільшій імовірності виникнення. Резонансні лінії мають важливе значення в аналітичній практиці та використовуються для визначення незначних концентрацій елементів. Ці лінії називають “аналітичними лініями”, або “останніми”.

Енергію, яку необхідно затратити для переміщення електрона із незбудженого стану на віддаленіший від ядра енергетичний рівень, називають

потенціалом збудження і виражають в електронвольтах (eV). Потенціали збудження знаходяться в межах $1,5 - 20 eV$. Найнижчий потенціал збудження мають лужні метали, а найвищий – інертні гази.

Якщо атому надати достатньо великої енергії, то може відбутися відрив електронів від атома, тобто іонізація атома. Необхідна для цього енергія називається **потенціалом іонізації**. Потенціали іонізації знаходяться у межах $9 - 40 eV$.

Емісійні спектри поділяться на лінійчаті, смугасті та суцільні (рис.73).

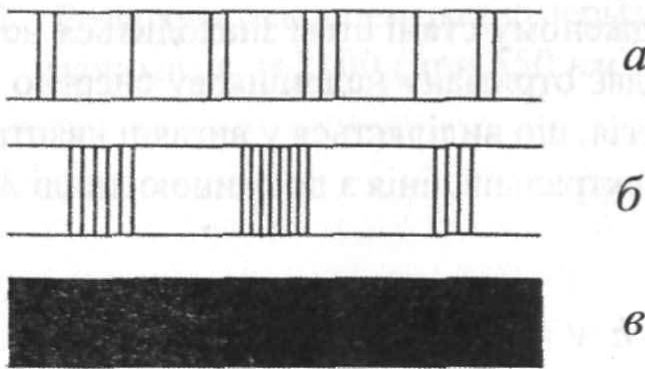


Рис.73. Типи емісійних спектрів:

a – лінійчатий; *б* – смугастий;
в – суцільний.

Лінійчатий спектр складається з набору спектральних ліній з певними довжинами хвиль. До смугастого спектру входять окремі лінії, які знаходяться близько одна від одної, і утворюють смуги. Смугастий спектр характеризується довжиною хвилі кантів смуг. Кант – це різка і найінтенсивніша межа смуги. Суцільний спектр містить всі довжини хвиль у певному інтервалі.

Для кожного атома характерне випромінювання спектра з певною гамою спектральних ліній. Кількість спектральних ліній у спектрі атома визначається числом енергетичних переходів, тобто будовою електронних рівнів атома. Тому спектри атомів можуть використовуватись для їх ідентифікації.

Спектр випромінювання характеризується не тільки певною довжиною спектральних ліній, але і їх інтенсивністю. Інтенсивність спектральної лінії залежить від імовірності здійснення певного енергетичного переходу і від концентрації атомів, що беруть участь у здійсненні цього переходу. Крім нейтральних атомів, спектри випромінювання дають також іони та молекули. Спектр випромінювання іону відрізняється від спектра відповідного йому нейтрального атома числом спектральних ліній та довжинами їх хвиль. При випромінюванні спектра молекулою, замість однієї спектральної лінії утворюється ціла смуга, що зумовлено зміною коливальної та обертальної енергії молекули. Тому спектри випромінювання молекул у спектральному аналізі використовуються досить рідко.

Збудження елементів проходить при внесенні зразків у зону високої температури або сильного електричного поля. Висока температура необхідна для переходу елемента в газоподібну фазу, в якій відбувається обмін енергіями. Найпоширенішими джерелами збудження є: газове полум'я, дуговий та іскровий розряди. Порівняльна характеристика різних джерел збудження наведена в табл.7.

Таблиця 7

Характеристика деяких джерел збудження

Джерело збудження	Температура, °С	Елементи, які збуджуються
Полум'я світильного газу або водню	2000-3000	Лужні метали
Полум'я ацетилену	3000	Лужні та лужно-земельні метали
Дуга постійного та змінного струму	5000-7000	Більшість елементів
Високовольтна іскра	7000-15000	Майже всі елементи періодичної системи

Якісний спектральний аналіз

Якісний спектральний аналіз базується на специфічності випромінювання окремих елементів. Цей аналіз проводиться по-різному, в залежності від попередніх відомостей про довжини хвиль аналітичних ліній елементів. При наявності цих ліній на спектрограмі елементи присутні в даній пробі. В інших випадках спектральні лінії необхідно ідентифікувати, тобто встановити їх приналежність до того чи іншого елемента.

Для визначення довжини хвилі λ_x невідомої спектральної лінії у спектрі порівняння (спектрі заліза) вибирають дві найінтенсивніші лінії з відомими довжинами хвиль λ_1 і λ_2 . Аналізована лінія λ_x повинна знаходитися між цими лініями. Відстані x_1 і x_2 між лініями вимірюють у міліметрах. Схема визначення довжини хвилі спектральної лінії показана на рис.74.

Довжину хвилі розраховують за формулою:

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \frac{x_2}{x_1}$$

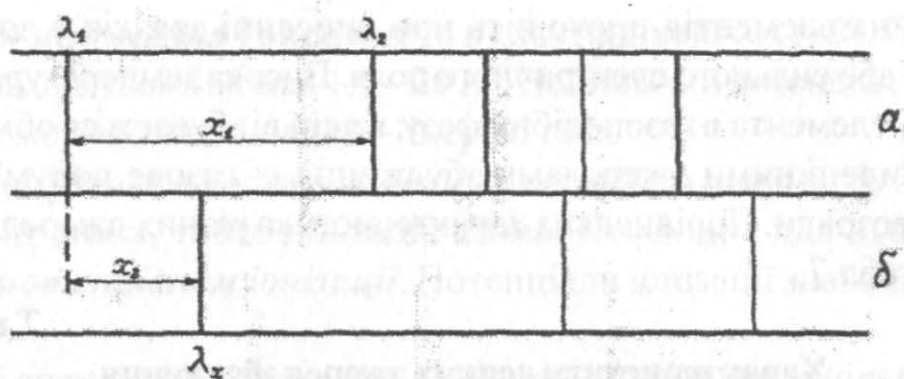


Рис.74. Схема визначення довжини хвилі спектральної лінії:

a – спектр заліза; *b* – спектр проби.

Після визначення довжини хвилі спектральної лінії, необхідно знайти її приналежність до певного хімічного елемента. Це роблять за допомогою спеціальних таблиць спектральних ліній. Довжину хвилі можна визначити за характерними лініями в спектрі заліза. Користуються спеціальними атласами, в яких наведений спектр заліза і позначені спектральні лінії інших елементів (рис.75).

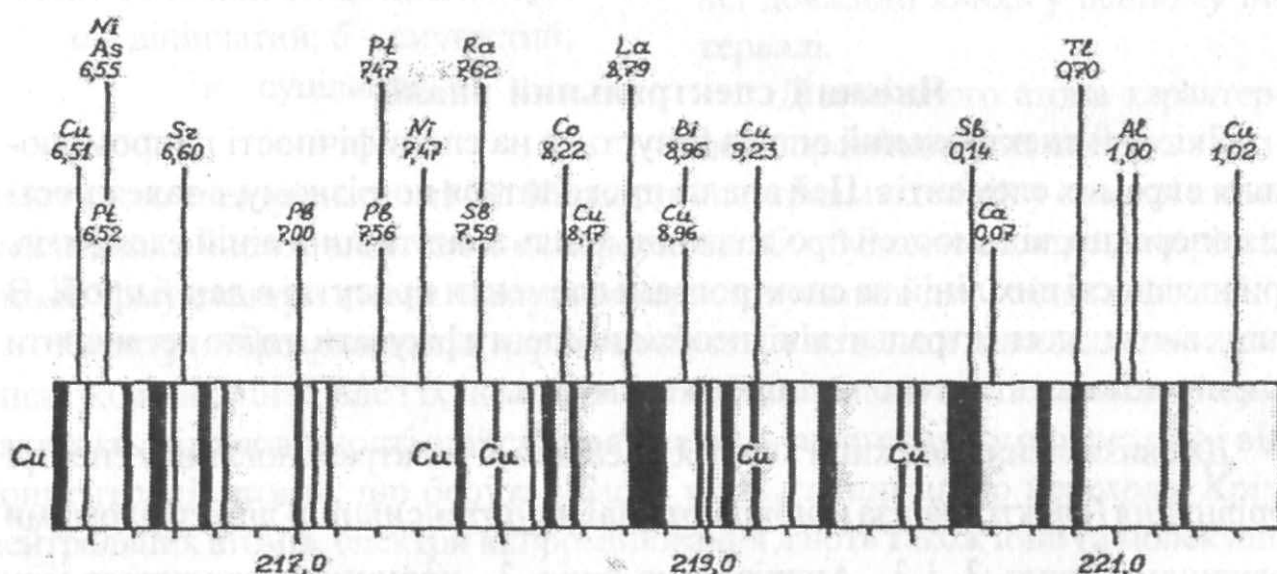


Рис.75. Атлас дугового спектра заліза.

Сфотографований поряд із спектром аналізованої проби спектр заліза співставляють із спектром заліза в атласі. Роблять висновок про наявність елемента в пробі.

Кількісний спектральний аналіз

Кількісний спектральний аналіз базується на залежності між концентрацією елемента в зразку та інтенсивністю його спектральних ліній. Ця залежність описується рівнянням Ломакіна:

$$I = a \cdot C^v,$$

де I – інтенсивність спектральної лінії елемента;

a і v – сталі величини;

C – концентрація даного елемента в зразку.

Для знаходження констант a і v , рівняння Ломакіна логарифмують і будують графічну залежність в координатах $\lg I - \lg C$ (рис.76).

$$\lg I = \lg a + v \lg C, \quad v = \operatorname{tg} \alpha$$

Оскільки величини констант a і v визначаються багатьма факторами, то залежність між $\lg I$ і $\lg C$ встановлюють для кожного елемента.

Залежно від точності аналізу розрізняють напівкількісні та кількісні методи визначення концентрації елементів. Напівкількісний аналіз застосовується, в основному, для дослідження сплавів (сортуння заготовок, деталей) і характеризується відносною помилкою визначення 20–30 %. При кількісних методах – помилка становить 1–5 % при визначенні основного компонента і до 20 % – при визначенні домішок.

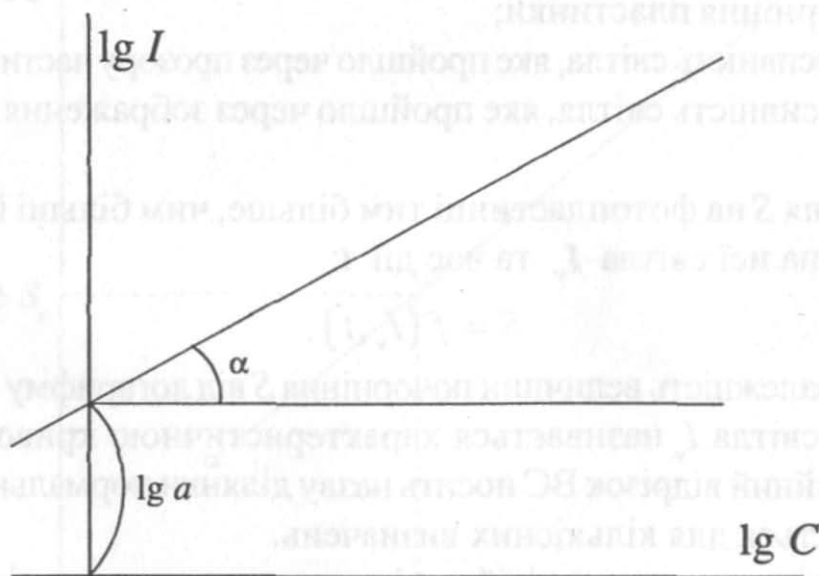


Рис.76. Логарифмічна залежність інтенсивності спектральної лінії від концентрації.

Залежно від способу реєстрації спектрів методи емісійного спектрального аналізу поділяють на візуальні, фотоелектричні та фотографічні. Візуальні та фотоелектричні методи використовують для експресного аналізу при напівкількісних вимірюваннях. Фотографічні методи – як для напівкількісних, так і кількісних аналізів.

У напівкількісних аналізах візуально порівнюють інтенсивність спектральної лінії з еталоном (лінією порівняння). Як лінію порівняння вибирають лінію основного компонента сплаву. Наприклад, для визначення Ni у сталі використовують лінії Ni 471,44 нм і Fe 471,03 нм (лінія порівняння): при вмісті Ni 1,5 % інтенсивності обох ліній однакові, при вмісті $Ni > 1,5\%$ лінія нікелю стає інтенсивнішою від лінії порівняння.

Іншим методом напівкількісного визначення є метод зникнення спектральних ліній. Він базується на тому, що число ліній у спектрі елемента залежить від його концентрації у пробі. Слабкіші лінії зникають із зменшенням концентрації елемента у зразку. Наприклад, якщо для олова виявлені тільки лінії 303,41 нм і 183,94 нм, то його вміст у пробі становить $\sim 0,003\%$.

При кількісних визначеннях використовують фотографічний метод реєстрації спектра. Інтенсивність спектральної лінії, одержаної на фотопластинці, характеризується почорнінням фотопластинки:

$$S = \lg \frac{I_0}{I},$$

де S – почорніння пластинки;

I_0 – інтенсивність світла, яке пройшло через прозору частину пластинки;

I – інтенсивність світла, яке пройшло через зображення спектральної лінії.

Почорніння S на фотопластинці тим більше, чим більші інтенсивність направлено на неї світла I_v та час дії t :

$$S = f(I_v, t).$$

Графічна залежність величини почорніння S від логарифму інтенсивності направлено на неї світла I_v називається характеристичною кривою (рис.77).

Прямолінійний відрізок ВС носить назву ділянки нормальних почорнінь і використовується для кількісних визначень.

Почорніння спектральних ліній вимірюють за допомогою мікрофотометра.

Концентрацію у емісійному спектральному аналізі визначають методом трьох еталонів. Він полягає в тому, що на одній і тій же фотопластинці фотогра-

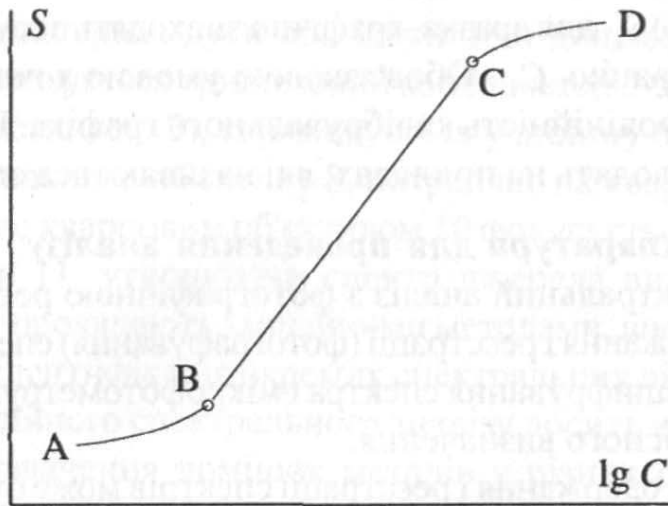


Рис.77. Характеристична крива фотографічної пластинки.

фують спектри трьох еталонів з відомим вмістом елементів і спектр аналізованого зразка. Вимірюють почорніння спектральних ліній гомологічних пар (аналітичних ліній досліджуваного елемента і ліній порівняння) для всіх трьох еталонів і даного зразка. Обчислюють різниці почорнінь ΔS для еталонів:

$$\Delta S = S_{ан.} - S_{пор.},$$

де ΔS – різниця почорнінь аналітичної лінії еталону $\Delta S_{ан.}$ і лінії порівняння $\Delta S_{пор.}$

Будують калібрувальний графік в координатах $\Delta S - \lg C$ (рис.78).

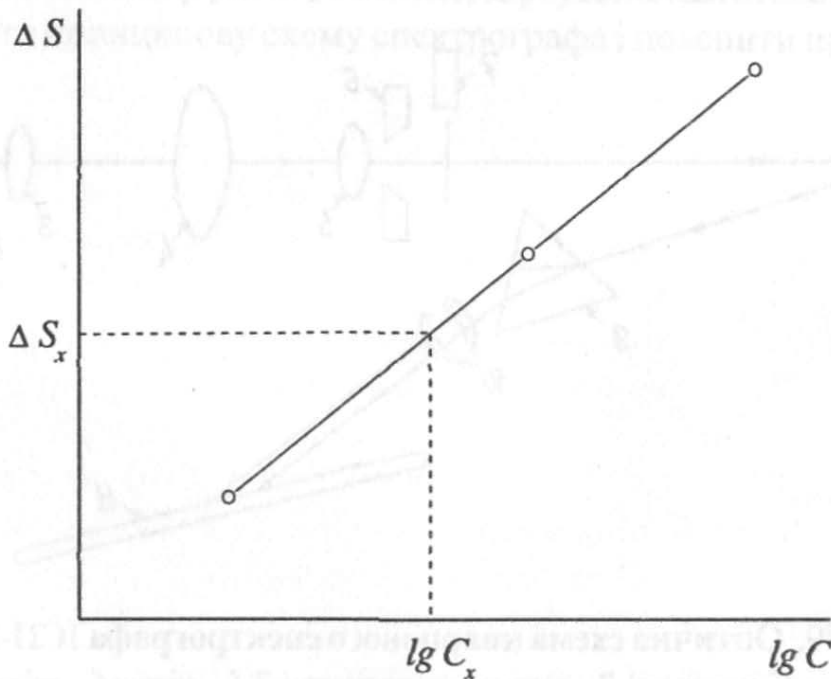


Рис.78. Калібрувальний графік у методі трьох еталонів.

Розраховують ΔS_x для зразка, графічно знаходять значення $\lg C_x$ і розраховують концентрацію C_x . Обов'язковою умовою точності визначення концентрації є прямолінійність калібрувального графіка. Емісійний спектральний аналіз проводять на приладах, які називаються спектрографами.

Апаратура для проведення аналізу

Емісійний спектральний аналіз з фотографічною реєстрацією проводиться шляхом одержання і реєстрації (фотографування) спектра, проявлення фотопластинки, розшифрування спектра і мікрофотометрування спектральних ліній для кількісного визначення.

Загальна схема одержання і реєстрації спектрів може бути представлена так: проба вноситься в джерело збудження. Одержане при цьому випромінювання потрапляє в спектральний прилад, де відбувається розклад його за довжинами хвиль, тобто одержання спектра. Спектр реєструється: візуально (у спектроскопах, стилоскопах, стилометрах); фотоелектрично (у полуменевих фотометрах, квантометрах).

Візуальне спостереження спектра і експертний напівкількісний аналіз металів і сплавів проводять за допомогою стилоскопу марки СЛ-П.

Для одержання спектрів випромінювання в інтервалі довжини хвиль 2000–6000 Å у кількісному спектральному аналізі використовується кварцовий спектрограф ІСП-28.

Оптична схема приладу зображена на рис.79.

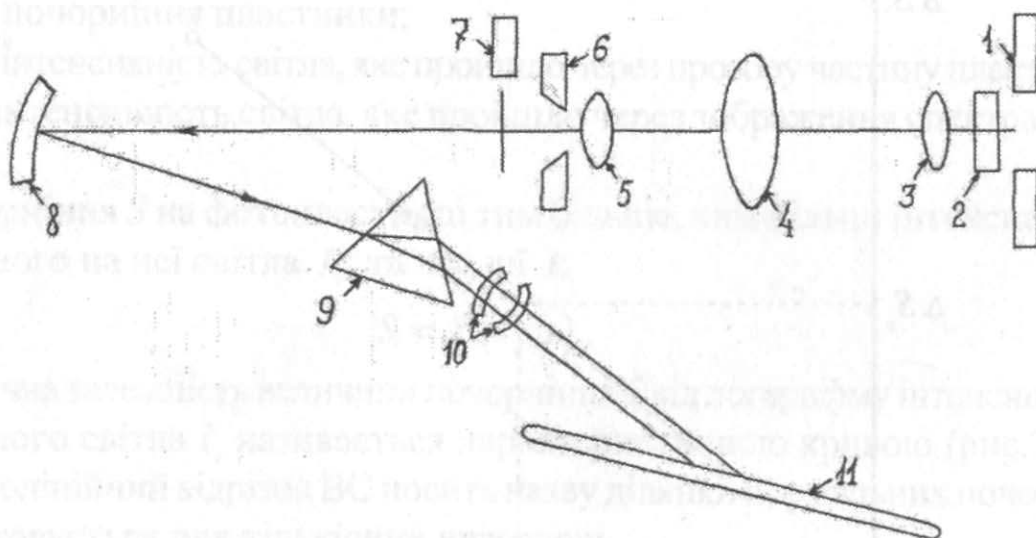


Рис.79. Оптична схема кварцового спектрографа ІСП-28:

1 – джерело випромінювання; 2 – захисна пластинка; 3-5 – лінза; 6 – щілина; 7 – затвор; 8 – дзеркальний об'єктив; 9 – кварцова призма; 10 – кварцовий об'єктив; 11 – фотопластинка.

Світло від джерела дуги або іскри 1 за допомогою освітлювальної схеми (використовується трилінзовий конденсатор 3-5, захищений від ошук металу пластинкою 2), спрямовується у щілину 6. Світло, що відбивається від дзеркального об'єктиву 8, потрапляє на кварцову призму 9. Дисперговане світло кварцовим об'єктивом 10 фокусується у площині емульсії фотопластинки 11, утворюючи спектр джерела випромінювання. Далі фотопластинку проявляють звичайними методами, висушують і розшифровують спектр (ідентифікація окремих спектральних ліній).

Метод емісійного спектрального аналізу досить чутливий і використовується для визначення домішок металів у різних об'єктах. Його також застосовують для визначення великих кількостей елементів, сортування заготовок, деталей тощо.

Питання для повторення

1. Що таке спектральна лінія і спектр випромінювання?
2. Охарактеризувати типи емісійних спектрів.
3. У чому суть якісного спектрального аналізу?
4. Кількісний спектральний аналіз. Рівняння Ломакіна.
5. У чому суть методу трьох еталонів визначення концентрації речовини?
6. Навести приклади використання емісійної спектроскопії для визначення домішок металів у різних об'єктах, сортування заготовок, деталей тощо.
7. Навести принципову схему спектрографа і пояснити принцип його дії.

3.3. Емісійна фотометрія полум'я

Метод спектрального аналізу, який базується на вимірюванні інтенсивності випромінювання атомів збудження у полум'ї, називається **фотометрією полум'я**. Фотометрія полум'я є різновидністю емісійного спектрального аналізу, в якому техніка фотографування спектру або візуального порівняння спектральних ліній замінена точнішим прямим методом вимірювання за допомогою фотоелемента і гальванометра. Це швидкий і точний метод визначення близько 70 елементів періодичної системи.

Принцип методу фотометрії полум'я полягає в тому, що досліджуваний зразок розпилюють у повітрі і вводять у полум'я пальника. Виділений світлофільтром або монохроматором від інших елементів спектр, спрямовують на фотоелемент і за допомогою гальванометра вимірюють силу фотоструму. Схема приладу для емісійної полум'яної фотометрії наведена на рис.80. За певних умов величина фотоструму, що виникає, прямо пропорційна концентрації елемента, що визначається:

$$I = k \cdot C$$

де I – фотострум, мкА;
 k – коефіцієнт пропорційності;
 C – концентрація елемента.

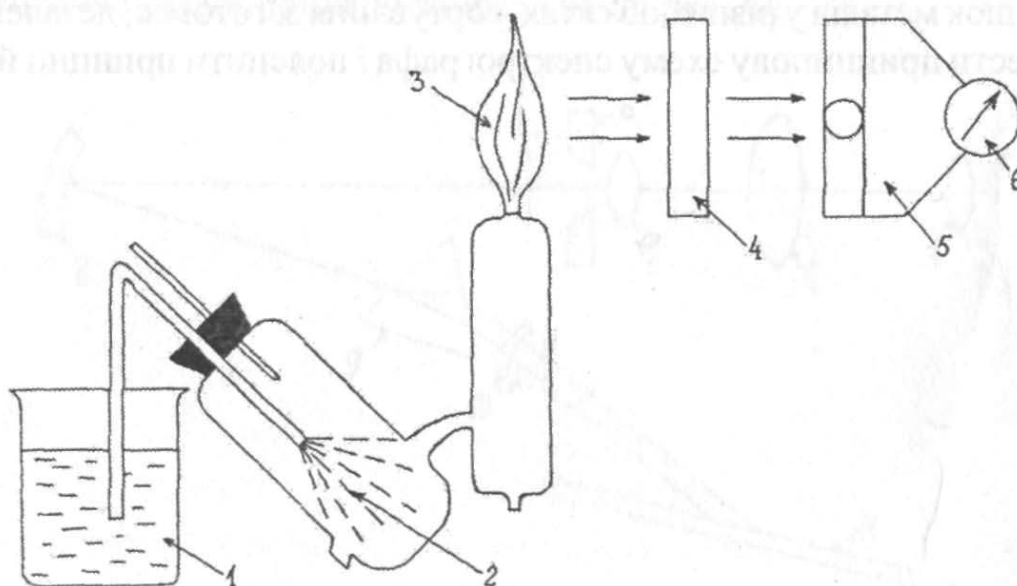


Рис.80. Схема фотометра для емісійної фотометрії полум'я:

1 – досліджуваний розчин; 2 – розпилювач; 3 – полум'я; 4 – світлофільтр;
 5 – фотоелемент; 6 – гальванометр.

Оскільки при температурі полум'я можна одержати спектри лише легкозбуджуваних елементів, то метод полуменевої фотометрії застосовують для визначення лужних і лужноземельних металів.

Методика визначення калію і натрію методом емісійної полуменевої фотометрії

Визначення ґрунтується на вимірюванні сили фотоструму, що виникає при випромінюванні емісійних спектрів натрію та калію внаслідок збудження їх у полум'ї пальника.

Стандартні розчини виготовляють, виходячи із речовин $NaCl$ і KCl (х.ч., ч.д.а.), висушених до сталої маси при $110\text{ }^\circ\text{C}$. Для перерахунку на відповідні оксиди використовують фактори перерахунку:

$$\text{для натрію: } F_1 = \frac{2M(NaCl)}{M(Na_2O)} = 1,886; \quad F_2 = \frac{M(NaCl)}{M(Na)} = 2,543;$$

$$\text{для калію: } F_1 = \frac{2M(KCl)}{M(K_2O)} = 1,583; \quad F_2 = \frac{M(KCl)}{M(K)} = 1,907.$$

Спочатку виготовляють по 200 мл основного стандартного розчину концентрацією 0,1 мг/мл, в перерахунку на Na_2O (Na) і K_2O (K). Робочі розчини для побудови калібрувального графіка готують шляхом розведення стандартного розчину дистильованою водою в мірних колбах. Для калію: в мірні колби місткістю 100 мл відбирають відповідно 1, 2, 4, 6, 8, 10 мл основного стандартного розчину і розводять до позначки водою. Для натрію: в такі ж колби відбирають відповідно 1, 3, 6, 10, 15 мл основного стандартного розчину. Виготовлені розчини по черзі тричі фотометрують, йдучи від нижчих концентрацій до вищих і навпаки, при сталому режимі роботи фотометра. За одержаними даними будують калібрувальний графік у координатах “величина фотоструму – концентрація”

Визначення калію і натрію у водопровідній воді

Попередньо підбирають чутливість окремо для визначення калію і натрію з таким розрахунком, щоб покази гальванометра для досліджуваної води були в межах середньої частини графіка. Після вибору чутливості розпилюють досліджувану воду для трьох вимірів. По кожному елементу беруть

середні значення. За графіком знаходять концентрацію калію і натрію у воді (в мкг/мл), розраховують вміст елементів на 1 л води.

Питання для повторення

1. Охарактеризувати метод полуменевої фотометрії як різновидність емісійного спектрального аналізу.
2. Кількісний аналіз речовини з допомогою полуменевої фотометрії.
3. Застосування фотометрії полум'я для визначення лужних і лужно-земельних металів.

$$A = \frac{I_{\text{елем}}}{I_{\text{стан}}} = \frac{I_{\text{елем}} \cdot V_{\text{стан}}}{I_{\text{стан}} \cdot V_{\text{елем}}} = \frac{I_{\text{елем}} \cdot V_{\text{стан}}}{I_{\text{стан}} \cdot V_{\text{елем}}} \cdot \frac{C_{\text{елем}}}{C_{\text{стан}}} = \frac{I_{\text{елем}} \cdot V_{\text{стан}}}{I_{\text{стан}} \cdot V_{\text{елем}}} \cdot \frac{C_{\text{елем}}}{C_{\text{стан}}}$$

Спочатку впроваджують по 500 мкг елементу в стандартний розчин і роблять розведення в 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 разів. Робота проводиться в умовах постійної температури, напруги, висоти розряду. Для кожного розведення вимірюють інтенсивність випромінювання. Дані заносять у таблицю. З графіка знаходять концентрацію елементу в пробі. Для калію $A = 1,283$, для натрію $A = 1,072$.

Визначення калію і натрію у воді. Для визначення калію і натрію у воді використовують стандартні розчини калію і натрію. Для калію використовують стандартні розчини калію, для натрію – стандартні розчини натрію. Для визначення калію і натрію у воді використовують стандартні розчини калію і натрію. Для калію використовують стандартні розчини калію, для натрію – стандартні розчини натрію. Для визначення калію і натрію у воді використовують стандартні розчини калію і натрію. Для калію використовують стандартні розчини калію, для натрію – стандартні розчини натрію.

3.4. Метод атомно-абсорбційного спектрального аналізу

Атомно-абсорбційний аналіз базується на визначенні вмісту хімічних елементів за поглинанням електромагнітного випромінювання незбудженими атомами, що знаходяться в атомізованій газовій фазі. Поглинаючи випромінювання, атоми переходять з нижчого (незбудженого) енергетичного рівня з енергією E_0 на вищий (збуджений) енергетичний рівень з енергією E_x .

Для проведення аналізу досліджуваний розчин переводять в газоподібний атомізований стан і вимірюють зменшення інтенсивності випромінювання, що пройшло через середовище, обумовлене поглинанням світла незбудженими атомами, що знаходяться в атомізаторі.

У атомно-абсорбційному аналізі, як і в молекулярній абсорбційній спектроскопії, діє закон Ламберта-Бугера-Бера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = k \cdot v \cdot C,$$

де A – величина, що характеризує поглинання світла (оптична густина полум'я);

I_0 – інтенсивність початкового випромінювання, що збуджує атоми;

I_t – інтенсивність потоку випромінювання, що пройшло через атомну пару;

k – коефіцієнт атомного поглинання в полум'ї;

v – товщина шару полум'я;

C – концентрація атомів у полум'ї.

З цієї формули видно, що існує лінійна залежність між оптичною густиною полум'я і концентрацією атомів, що поглинають світло. Коефіцієнт поглинання k пропорційний даному електронному переходу. Як правило, максимальне значення k відповідає переходу електрона з основного на найближчий до нього енергетичний рівень (так звана "резонансна лінія"). Наприклад, для натрію – це перехід $3s - 4d$ (330 нм). Він є ~ у 100 разів менш імовірним, тому і чутливість визначення натрію атомно-абсорбційним методом за лінією 589,0 нм у 100 разів вища. Для більшості елементів коефіцієнт поглинання $k = 10^7 - 10^9$. Порівнюючи значення коефіцієнта поглинання k для елементів у полум'ї із значенням величини молярного коефіцієнта світлопоглинання у фотометричному методі ($\epsilon \approx 10^5$), бачимо, що чутливість атомно-абсорбційного аналізу значно вища за чутливість фотометричного методу.

Атомізація елементів. Для атомізації елементів, тобто переведення досліджуваної речовини в газоподібний атомізований стан, необхідна температура порядку 2000–3000 °С. А. Уолт запропонував атомно-абсорбційну спектрофотометрію – як аналітичний метод визначення елементів, де атомізатором елементів використано полум'я. Полум'я в атомно-абсорбційному методі виконує функцію не тільки атомізатора, але й кювети для атомних парів. Оскільки при атомно-абсорбційних вимірюваннях діє закон Бера, то зрозуміло, що чим більша товщина поглинального шару (тобто довжина полум'я, через яке проходить промінь світла), тим вища чутливість методу. Тому, для атомно-абсорбційної спектроскопії, були розроблені спеціальні щілинні насадки на пальник (рис.81), що забезпечують досить велику довжину поглинального шару – до 10 см.

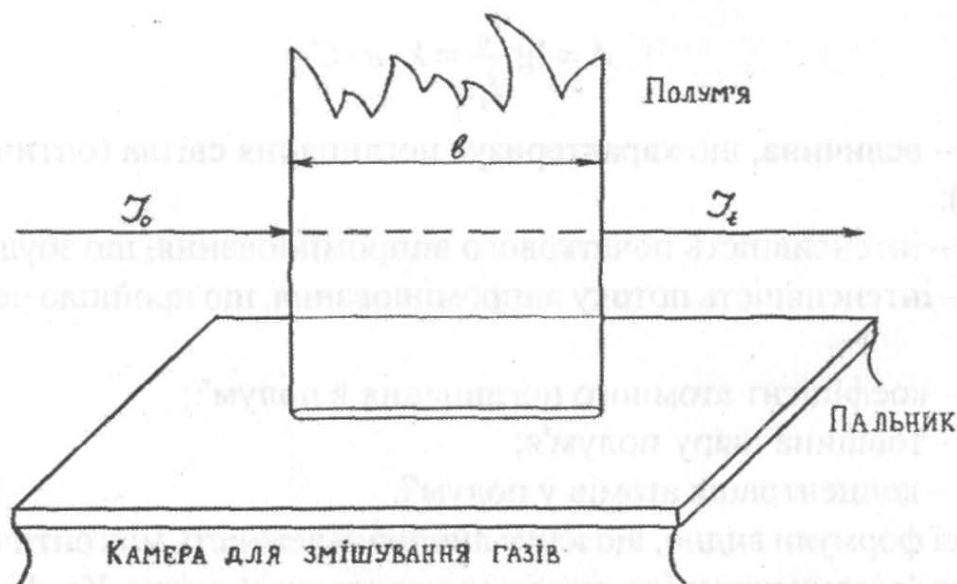


Рис.81. Зображення типової щілинної насадки на пальнику.

I_0 – інтенсивність випромінювання, що падає на полум'я;

I_t – інтенсивність випромінювання, що пройшло через шар полум'я довжиною b .

Пальники для атомно-абсорбційної спектрометрії повинні забезпечити стабільне і безпечне полум'я, що має достатню температуру для атомізації переважної більшості елементів.

Полум'я, як середовище для одержання атомізованого стану, одержують змішуванням горючих газів, наприклад, водню, світильного газу, пропану, бутану, ацетилену з газом-окисником – повітрям, киснем, оксидом азоту, озоном та ін.

Найважливішим параметром полум'я є його температура, оскільки від її значення залежить придатність полум'я до атомізації проби. У табл.8 наведені значення температури деяких з полум'їв, виміряні експериментально.

Таблиця 8

Температура деяких полум'їв, що використовується в аналізі

Склад горючої суміші	Виміряна температура полум'я, °С
Світільний газ-повітря	1700 – 1840
Пропан-повітря	1925
Ацетилен-повітря	2125 – 2400
Ацетилен-закис азоту	2955
Світільний газ-кисень	2730
Ацетилен-кисень	3100 – 3137

Оскільки багато металів у полум'ї мають тенденцію до окиснення, утворюючи при цьому важкодисоціюючі в температурі полум'я оксиди, то для підвищення ступеня атомізації необхідно забезпечити відповідний режим, що досягається практично в будь-якому полум'ї, якщо подати швидкість потоку горючого газу більшою, ніж це необхідно за стехіометрією горіння. Тому, регулюючи вихід газової суміші, а, також, шляхом підбору потрібної насадки на палик з певною шириною щілини, встановлюють необхідну швидкість виходу суміші з щілини, потрібної для забезпечення стабільного режиму горіння.

Вимірювання атомної абсорбції. Для вимірювання величини атомного поглинання A необхідно виконання двох умов:

– довжина хвилі, що відповідає максимальному поглинанню атомних парів $\lambda_{A_{\max}}$, повинна дорівнювати довжині хвилі максимальної інтенсивності випромінювання джерела $\lambda_{E_{\max}}$, тобто $\lambda_{E_{\max}} = \lambda_{A_{\max}}$;

– напівширина лінії поглинання атомних парів δ_A має бути, як мінімум, у два рази більшою за напівширину лінії випромінювання джерела δ_E , тобто $\delta_A \geq 2\delta_E$ (рис.82).

Якщо не виконується перша умова, атомна абсорбція протікати не може. При невиконанні другої умови – атоми поглинають лише якусь частину випромінювання джерела. Оскільки, в даному випадку контур емісійної лінії значно ширший за контур лінії поглинання, це призводить до різкого зниження чутли-

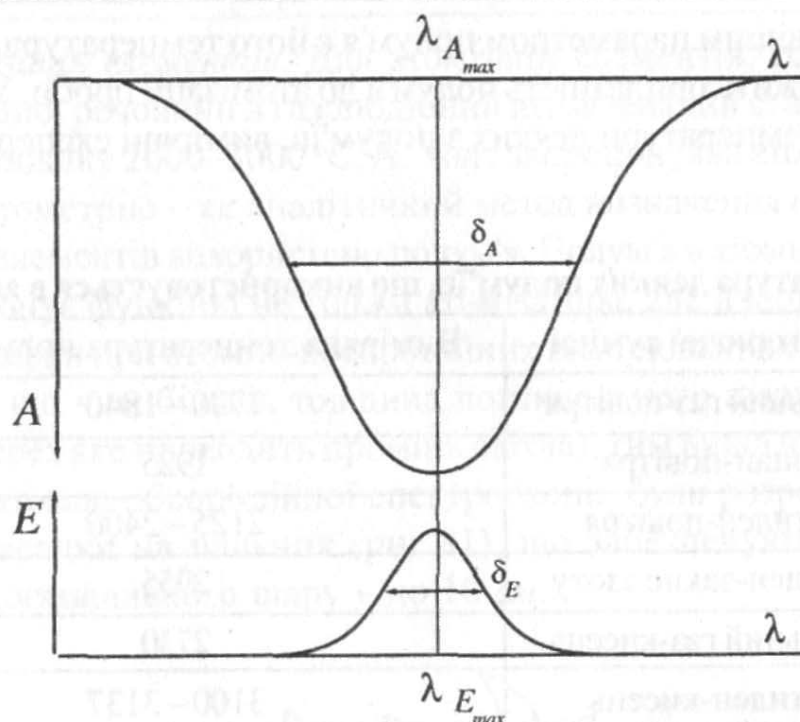


Рис.82. Умови вимірювання величини атомного поглинання.

вості атомно-абсорбційного визначення. Як правило, напівширина атомної лінії поглинання менша за 0,01 нм. Тоді, напівширина відповідної ділянки випромінювання повинна бути меншою за 0,005 нм. Відомі методи монохроматизації світла (дифракційна решітка, призма, інтерференційні фільтри) не забезпечують потрібної вузької ділянки спектру. Тому в атомно-абсорбційному аналізі використовують так звані “стрічкові” джерела (джерело лінійчатого спектру), які випромінюють вузькі ділянки спектру. До них відносяться газорозрядні лампи – лампи з порожнистим катодом, високочастотні безелектродні лампи. Подібні вимоги в значній мірі ускладнюють конструкцію приладів для атомно-абсорбційної спектрометрії. З іншого боку, досить тонкі лінії атомного поглинання забезпечують високу селективність методу.

В атомно-абсорбційній спектроскопії для визначення концентрації речовини використовують методи: порівняння, калібрувального графіка і метод добавок.

1. *Метод порівняння.* Визначення базується на порівнянні фотострумів для досліджуваного (I_x) та стандартного (I_{cm}) розчинів. Концентрацію досліджуваного розчину розраховують за формулою:

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot I_x}{I_{cm}},$$

де $C_{ст.}$ – концентрація стандартного розчину.

2. *Метод калібрувального графіка.* За серією стандартних розчинів з відомою концентрацією будують залежність величини фотоструму (у поділках шкали приладу) від концентрації елемента в розчині. Вимірюють фотострум для досліджуваного розчину і за графіком $I = f(C)$ знаходять його концентрацію.

3. *Метод добавок.* Порівнюють значення показів приладу для досліджуваного розчину і того ж розчину з відомою добавкою досліджуваного елемента. Невідому концентрацію C_x обчислюють за формулою:

$$C_x = \frac{C_a \cdot I_x}{I_{x+a} - I_x},$$

де C_a – концентрація добавки у фотометричному розчині;

I_{x+a} , I_x – значення показників приладу для розчинів з добавкою і без добавки.

Апаратура. Прилад для атомно-абсорбційних вимірювань складається з тих же основних вузлів, що і спектрофотометр для вимірювання поглинання розчинів, тобто: джерела випромінювання, монохроматора, кювети (у даному випадку її роль відіграє полум'я пальника), детектора і підсилювача-індикатора.

Блок-схема атомно-абсорбційного спектрометра наведена на рис.83.

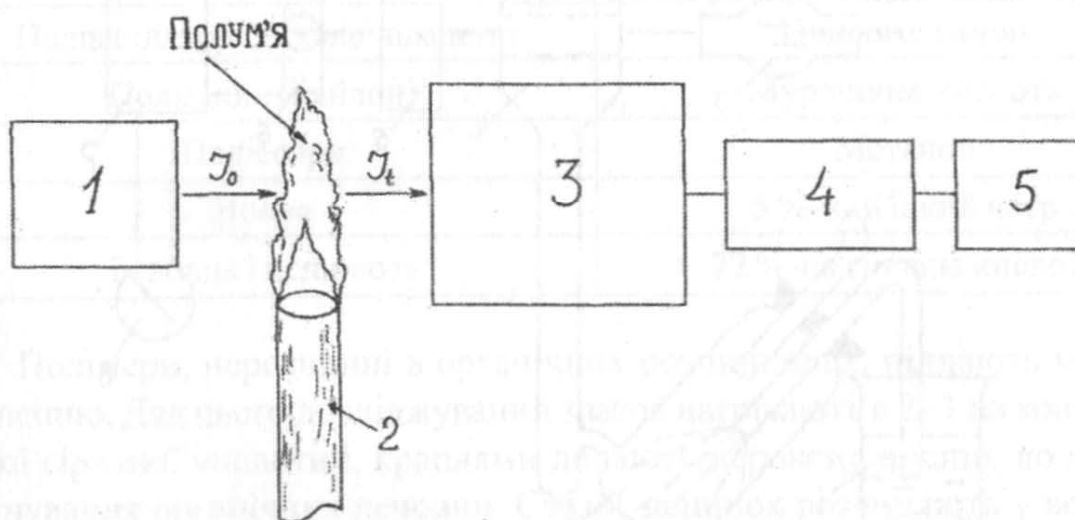


Рис.83. Блок-схема атомно-абсорбційного спектрометра:

1 – джерело випромінювання; 2 – атомізатор (пальник); 3 – монохроматор; 4 – фотодетектор; 5 – реєструючий пристрій (I_0 і I_t – інтенсивність випромінювання джерела до і після проходження крізь полум'я).

Світло від джерела резонансного випромінювання пропускають через полум'я, куди розпилювачем, у вигляді аерозолю, вводять досліджуваний розчин. Випромінювання резонансної лінії виділяють із спектру за допомогою монохроматора і направляють його на фотоелектричний детектор (фотопомножувач). Вихідний сигнал детектора після підсилення, реєструють гальванометром, цифровим вольтметром чи записують на стрічці потенціометра. Для підвищення ефективності роботи спектрофотометри обладнують цифродрукуючими пристроями і автоматичною подачею досліджуваного зразка.

Схема будови приладу для абсорбційної фотометрії полум'я наведена на рис.84.

Застосування методу. Метод атомно-абсорбційного аналізу придатний для визначення елементів, які існують в полум'ї у вигляді незбуджених атомів. Його застосовують в різних галузях науки і техніки для кількісного визначення більш як 60 елементів: у геології – для аналізу породи, мінералів, вод; у біохімії та медицині – для дослідження крові, тканин; у товарознавстві – для дослідження металів і сплавів, скла, нафтопродуктів, барвників і пігментів, пластичних мас, волокон, харчових продуктів. Наприклад, сліди металів, що потрапляють у синтетичні волокна або в інші полімерні матеріали під

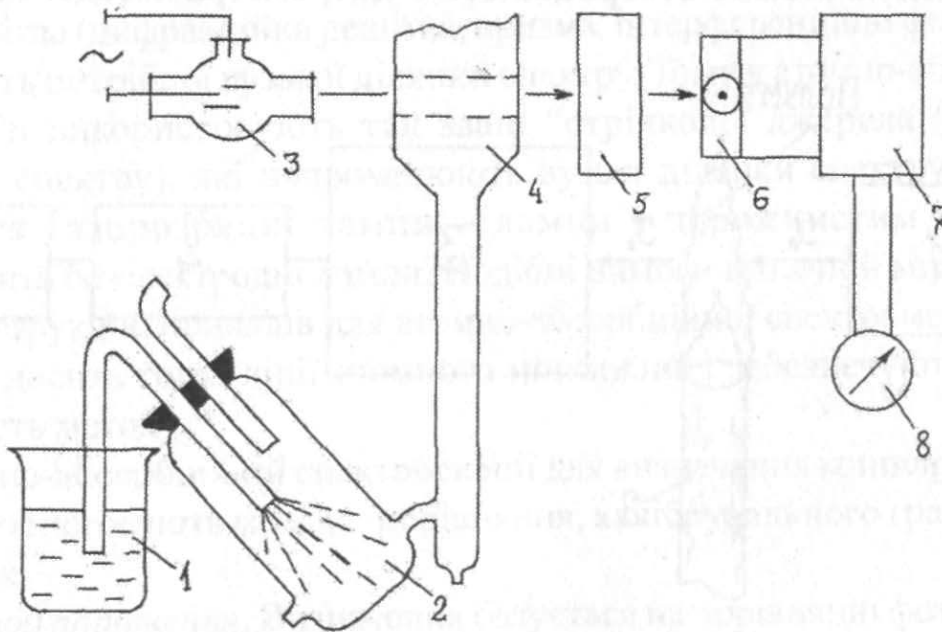


Рис.84. Схема будови приладу для абсорбційної фотометрії полум'я:

- 1 – даний розчин; 2 – розпилювач; 3 – лампа з порожнистим катодом; 4 – полум'я;
5 – монохроматор; 6 – фотоелемент; 7 – підсилювач; 8 – гальванометр.

час їх виробництва, можуть негативно впливати на стабільність та деякі інші властивості матеріалів. Для прикладу наведемо методи дослідження деяких типів матеріалів: розчинних полімерів; вовни, бавовни і целюлози; полімерів, що містять летючі органічні сполуки металів. Там, де це можливо, досліджувані зразки (0,5 г) розчиняють у відповідному органічному розчиннику. Перелік розчинників, рекомендованих для різних матеріалів, наведений у табл.9.

При необхідності, для кращого розчинення розчин обережно нагрівають, розводять розчинником до об'єму 25 мл і розпилюють у полум'я.

Таблиця 9

Розчинники для аналізу пластмас та інших матеріалів

Полімер	Розчинник
Полістирол	Метилізобутилкетон
Ацетат целюлози	Метилізобутилкетон
Ацетат-бутират целюлози	Метилізобутилкетон
Поліакрилонітрил	Диметилформамід
Полікарбонати	Диметилацетамід
Полівінілхлорид	Диметилацетамід
Полівінілхлорид-полівінілацетат	Циклогексанон
Поліаміди (найлон)	Мурашина кислота
Поліефіри	Метанол
Вовна	5 %-ний їдкий натр
Бавовна і целюлоза	72 %-на сірчана кислота

Полімери, нерозчинні в органічних розчинниках, піддають мокрому озоленню. Для цього досліджуваний зразок нагрівають в 2–3 мл концентрованої сірчаної кислоти і, краплями додають пероксид водню, до повного руйнування органічних речовин. Сухий залишок розчиняють у воді, розводять до потрібного об'єму водою і аналізують на вміст окремих елементів.

Для розчинення вовни – 0,5 г досліджуваного зразка обробляють 15 мл 5 %-ного розчину гідроксиду натрію. Якщо натрій заважає подальшому визначенню потрібних елементів, розчинення вовни можна проводити в хлористоводневій кислоті, проте процес розчинення, в даному випадку,

протікає значно повільніше. Зразки бавовни і целюлози струшують на протязі 30 хв з 6–7 мл 72 %-ної сірчаної кислоти. Об'єм розчину у всіх випадках розводять водою до 25 мл.

Межі виявлення деяких широко розповсюджених елементів при використанні для атомізації різних видів полум'я наведені в табл.10.

Для порівняння в таблиці наведені межі виявлення цих же елементів атомно-емісійним методом.

Таблиця 10

**Межі виявлення деяких елементів (нг/мл)
при використанні полум'я як атомізатора**

Елемент	Атомно-абсорбційний аналіз	Атомно-емісійний аналіз
<i>Al</i>	30	5
<i>Ca</i>	1	0,1
<i>Co</i>	1	800
<i>Bi</i>	3	4
<i>Cu</i>	2	10
<i>Fe</i>	5	30
<i>Hg</i>	500	0,0004
<i>Mg</i>	0,1	5
<i>Mn</i>	2	5
<i>Na</i>	2	0,1
<i>Ni</i>	5	20
<i>Pb</i>	10	100
<i>Mo</i>	30	100
<i>Zn</i>	2	0,005

**Методика атомно-абсорбційного визначення кадмію
в алюмінієвому сплаві**

Мікрокількості кадмію визначають атомно-абсорбційним методом з високою чутливістю і селективністю в повітряно-ацетиленовому полум'ї при $\lambda = 228,8$ нм.

Побудова калібрувального графіка

У мірні колби місткістю 50 мл вносять відповідно 0,25; 0,50; 1,0; 1,50 і 2,0 мл стандартного розчину кадмію з титром 0,05 мг/мл, доводять дистильованою водою до позначки, перемішують і фотометрують на атомно-абсорбційному спектрофотометрі ААС-ІН при $\lambda = 228,7$ нм (SLV-3, підсилення – 6, щілина $\sim 0,03$). За одержаними даними будують калібрувальний графік.

Визначення кадмію

Наважку алюмінієвого сплаву (0,1 г) розчиняють в 10 мл HCl (1:1), додаючи краплями H_2O_2 до повного розчинення зразка. Розчин випаровують до вологих солей на піщаній бані. Сухий залишок солей розчиняють в 1 мл HCl (1:1) і 5–10 мл дистильованої води і переносять в мірну колбу місткістю 50 мл. Для аналізу відбирають аліквоти 5–10 мл, переносять їх у мірні колби місткістю 50 мл і розводять водою до позначки. Одержані розчини фотометрують, як це описано вище, за калібрувальним графіком знаходять концентрацію розчину та розраховують процентний вміст кадмію у зразку.

**Методика визначення свинцю атомно-абсорбційним методом
у нафтопродуктах**

На практиці досить часто потрібно визначити слідові кількості свинцю, міді і цинку в бензині і мазуті, оскільки завищений вміст останніх прискорює окиснення очищеного палива і, цим самим, знижує його стабільність при зберіганні.

Крім того, тетраетилсвинець додають до бензину як антидетонатор. Концентрація свинцю в таких продуктах знаходиться в інтервалі 200–1500 мкг/мл.

Повний вміст свинцю в бензині можна визначити після екстракції його монохлоридом йоду у водну фазу. Калібрувальний графік будують за нітратом свинцю.

У ділильну лійку місткістю 100 мл вносять 10 мл монохлориду йоду, 5 мл бензину і 25 мл ізооктану. Після розшарування фаз, нижній водний шар переносять в мірну колбу місткістю 100 мл, а залишок у ділильній лійці промивають 10 мл води, перемішуючи розчин на протязі 1 хв. Промивні води приєднують до екстракту. Одержаний розчин розводять до 100 мл водою і розпилюють у повітряно-ацетиленове полум'я. Вимірювання абсорбції проводять по відношенню до водних стандартних розчинів нітрату свинцю. Для вимірювання абсорбції використовують резонансну лінію свинцю з довжиною хвилі 217,0 нм.

Методика екстракційно-атомно-абсорбційного визначення заліза і свинцю у вині та пиві

Присутність слідових кількостей металів заліза, свинцю, міді, цинку та ін., у значній мірі обумовлює якість пива та вина. Тому вміст багатьох металів контролюється як при виробництві, так і при визначенні якості готової продукції.

50 мл вина або знепіненого пива вносять в стакан місткістю 250 мл, додають 5 мл льодяної оцтової кислоти і кип'ятять на протязі 2 хв. Розчин охолоджують, кількісно переносять у пробірку місткістю 100 мл для центрифугування, додають 10 мл метилізобутилкетону і 2 мл 1 %-ного водного розчину піролідидитіокарбамату амонію. Вміст пробірки добре струшують ~ 5 хв., далі центрифугують при 3000 об/хв. на протязі 10 хв. Безпосередньо з пробірки верхній органічний шар розчину розпилюють у полум'я спектрофотометра.

Стандартні розчини для калібрувального графіка готують додаванням піпеткою від 0 до 5 мл вихідних розчинів заліза (50 мг/л) і свинцю (10 мг/л) у мірну колбу місткістю 100 мл і розводять водою до позначки. З кожного розчину піпеткою відбирають 50 мл у пробірку для центрифугування, додають 5 мл льодяної оцтової кислоти, 2 мл 1 %-ного розчину піролідидитіокарбамату амонію і 10 мл метилізобутилкетону. Далі аналіз ведуть тим же способом, що і при визначенні досліджуваного зразка. У перерахунку на вихідні зразки вміст заліза і свинцю в стандартних розчинах становить 0–2,5 і 0–0,5 мг/мл, відповідно. При визначенні тільки заліза, додавання оцтової кислоти і кип'ятіння розчину не обов'язкове.

Питання для повторення

1. У чому відмінність атомно-абсорбційного методу аналізу від емісійного спектрального?
2. Дати обґрунтування кількісного атомно-абсорбційного спектрального аналізу.
3. Охарактеризувати методи визначення концентрації речовини в атомно-абсорбційному аналізі.
4. Пояснити поняття “атомізація елементів” при використанні атомно-абсорбційної спектроскопії.
5. Використання методу атомної абсорбції для визначення важких металів у харчових продуктах.

3.5. Люмінесцентний спектральний аналіз

Відомо, що деякі розчини здатні світитись "холодним" світлом, яке називається люмінесцентним. Воно може бути викликане дією різних видів енергії, необхідної для переходу молекул речовини у збуджений електронний стан. Процес повернення збуджених молекул у незбуджений (нормальний) стан, що супроводжується втратою енергії, може відбуватися без випромінювання при передачі енергії збудження у вигляді тепла навколишньому середовищу або за участю квантів люмінесценції. Отже, *люмінесценцією* називають свічення атомів, молекул, іонів, яке виникає в результаті електронного переходу в частинках при їх поверненні зі збудженого в незбуджений стан.

Класифікують явища люмінесценції за часом і методом збудження. За часом післясвічення розрізняють: *флуоресценцію* – свічення, яке миттєво згасає після припинення дії джерела збудження, і *фосфоресценцію* – свічення, яке продовжується певний проміжок часу після припинення збудження.

За методом збудження розрізняють *фотолюмінесценцію* – свічення, яке виникає при поглинанні світлової енергії; *катодолюмінесценцію* – основу на свіщенні речовин при поглинанні катодних променів (електронів) і *хемілюмінесценцію* – свічення, яке виникає при протіканні хімічних реакцій.

Усі люмінесціюючі речовини мають загальну назву – люмінофори. У найпростішому вигляді процес збудження і свічення можна зобразити схемою, наведеною на рис.85, з якої видно, що енергія випромінювання молекули завжди менша від енергії збудження.

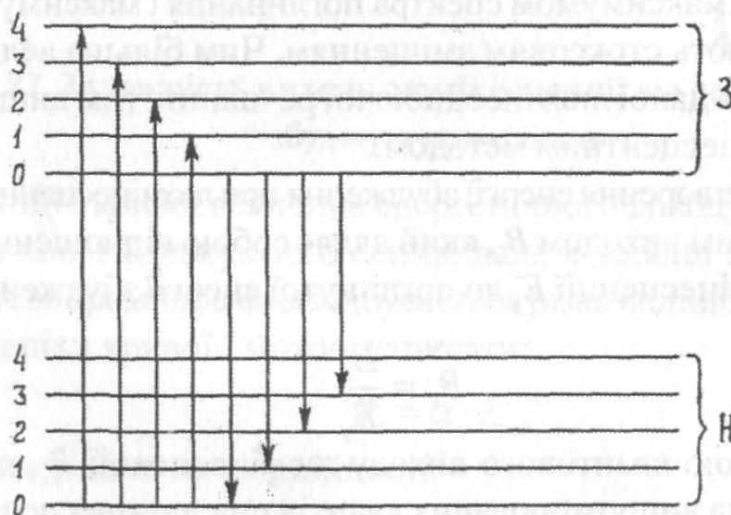


Рис.85. Схема процесів виникнення свічення молекул.

H – нормальний стан молекули з підрівнями 0, 1, 2, 3, 4; Z – рівень збудженого стану з підрівнями 0, 1, 2, 3, 4.

На основі цього було встановлено, що спектр люмінесценції зміщений відносно спектру поглинання у бік довших хвиль (закон Стокса-Ломмеля).

Левшин встановив дзеркальну подібність спектрів поглинання і спектрів випромінювання (люмінесценції) для складних молекул. Дзеркальна симетрія спектрів родамину в ацетоні наведена на рис.86.

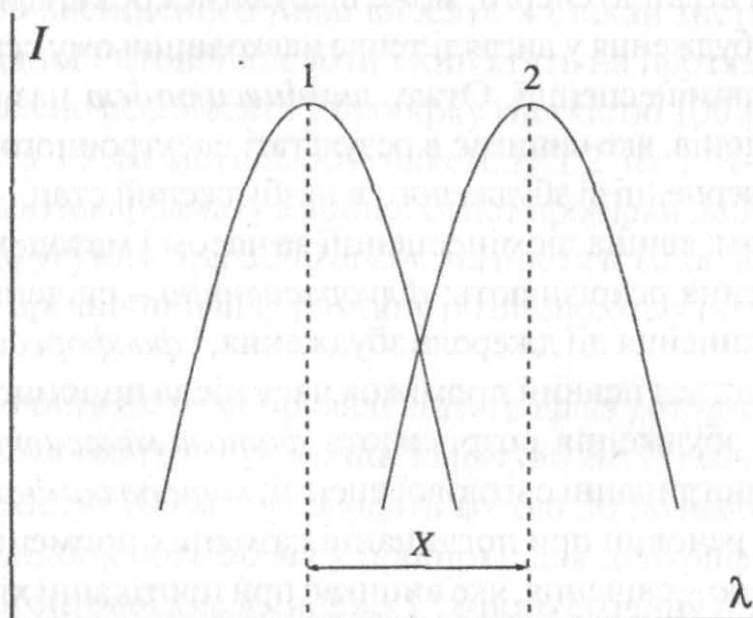


Рис.86. Дзеркальна симетрія спектрів родамину в ацетоні:
1 – спектр поглинання; 2 – спектр випромінювання.

Різницю між максимумом спектра поглинання і максимумом люмінесценції (X) називають стоксовим зміщенням. Чим більша величина стоксового зміщення для даної люмінесціюючої речовини, тим вища чутливість її визначення люмінесцентним методом.

Повнота перетворення енергії збудження при люмінесценції характеризується енергетичним виходом B_e , який являє собою відношення випромінюваної енергії люмінесценції E_a до поглинутої енергії збудження E_z ,

$$B_e = \frac{E_a}{E_z},$$

або величиною квантового виходу люмінесценції B_k , який дорівнює відношенню числа випромінюваних квантів при люмінесценції N_a до числа поглинутих квантів N_z при збудженні:

$$B_k = \frac{N_a}{N_z}.$$

Оскільки енергія кванта дорівнює $h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$, то зв'язок між енергетичним і квантовим виходом виражається залежністю:

$$B_e = \frac{E_\lambda}{E_\nu} = \frac{h \cdot \nu_\lambda \cdot N_\lambda}{h \cdot \nu_\nu \cdot N_\nu} = \frac{\nu_\lambda}{\nu_\nu} \cdot B_\kappa = \frac{\lambda_\nu}{\lambda_\lambda} \cdot B_\kappa.$$

Енергетичний вихід люмінесцентного випромінювання залежить від довжини хвилі збуджуючого світла (закон Вавілова). Графічно ця залежність показана на рис.87.

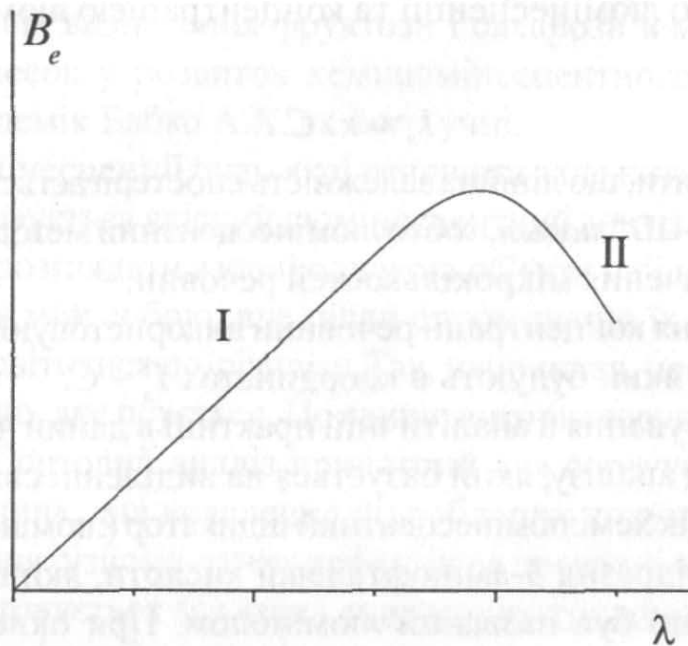


Рис.87. Залежність виходу люмінесценції від довжини хвилі збуджуючого світла.

На ділянці I кривої величина енергетичного виходу росте пропорційно до довжини хвилі збуджуючого світла; далі, в ділянці накладання спектрів поглинання і випромінювання відбувається різке падіння виходу (ділянка II).

Для ділянки кривої I можна записати:

$$B_e = \alpha \cdot \lambda_\nu,$$

де α — коефіцієнт пропорційності.

Але, оскільки $B_e = \frac{\lambda_\nu}{\lambda_\lambda} \cdot B_\kappa$, то, об'єднавши два рівняння і знаючи, що речовина при люмінесценції випромінює світло певної довжини хвилі, одержимо:

На основі цього будемо мати $B_k = \alpha \cdot \lambda_d = const$,

звідки випливає, що квантовий вихід люмінесценції B_k залишається сталим на ділянці I наведеної кривої при збільшенні довжини хвилі збуджуючого світла до 500–600 нм. Саме ділянку спектру I (від 100 до 600 нм) використовують для кількісного визначення речовин.

На практиці, для одержання люмінесценції багатьох речовин, найчастіше використовують ультрафіолетові промені світла з більшою енергією кванта, які одержують, в основному, за допомогою ртутних ламп.

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

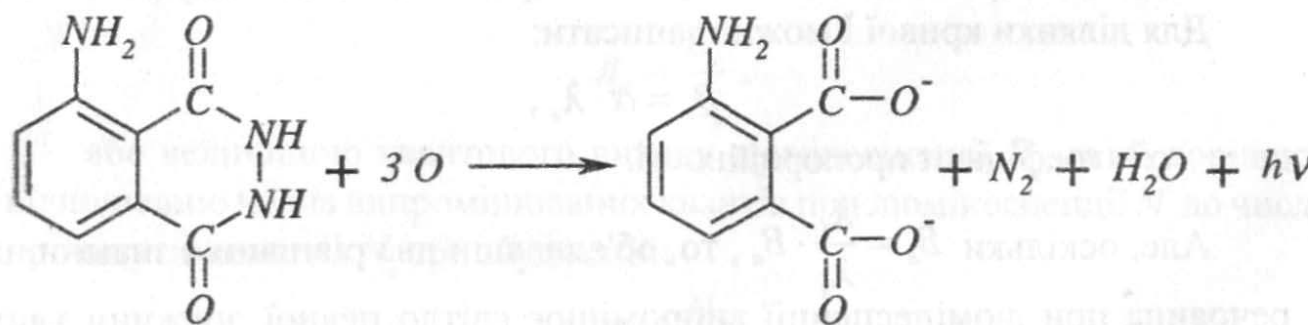
$$I_d = k \cdot C.$$

Варто відзначити, що лінійна залежність спостерігається лише при малих концентраціях 10^{-8} – 10^{-4} моль/л, тобто люмінесцентний метод аналізу використовують для визначення мікрокількостей речовин.

Для визначення концентрації речовини використовують метод калібрувального графіка, який будують в координатах $I_d - C$.

Значне застосування в аналітичній практиці в даний час має хемілюмінесцентний метод аналізу, який базується на виділенні світла при перебігу хімічних реакцій. Як хемілюмінесцентний індикатор (люмінофор) найчастіше використовують гідразид 3-амінофталевої кислоти, який за свою яскраву хемілюмінесценцію був названий люмінолом. При окисненні люмінолу пероксидом водню та іншими окисниками у лужному середовищі спостерігається слабка хемілюмінесценція, інтенсивність якої різко зростає в присутності слідових кількостей металів – каталізаторів розкладу пероксиду водню в лужному середовищі.

Реакція окиснення люмінолу протікає за рівнянням:



Нині розроблено багато методик хемілюмінесцентного визначення слідових кількостей (домішок) металів у різних матеріалах високої чистоти. Всі вони базуються на лінійній залежності між інтенсивністю хемілюмінесценції $I_{\text{хл}}$ і концентрацією каталізатора у розчині.

Люмінесцентні індикатори, наприклад, люмінол, використовують також для встановлення точки еквівалентності в титриметричному аналізі. Застосування базується на залежності інтенсивності хемілюмінесценції від pH розчину.

Хемілюмінесцентний метод використовують також для аналізу малих кількостей органічних речовин – ароматичних амінів, фенолів, вуглеводів та ін. Останнім часом існує можливість застосування хемілюмінесцентного методу аналізу для визначення фруктози і сахарози в меді, вуглеводах.

Вагомий внесок у розвиток хемілюмінесцентного методу аналізу в Україні вніс академік Бабко А.К. та його учні.

Спектр люмінесценції будь-якої речовини залежить від її природи. На цій залежності базується якісний люмінесцентний аналіз. Суть його полягає в тому, що коли розглядати ззовні однакові об'єкти в білому світлі, то вони не відрізняються між собою, але після опромінення їх ультрафіолетовим світлом можуть світитися по-різному. Так, наприклад, неоднаково світиться свіже зерно і зерно, яке псується. Це явище використовується для визначення його якості. Сортовий аналіз придатний для сортування різних сортів скла та видів палива, для виявлення підроблених документів, у медицині.

Для виявлення різноманітних дефектів на поверхні металічних виробів широко використовується так звана люмінесцентна мікроскопія. Нанесене на поверхню люмінесціююче мінеральне масло, при наявності суцільної тріщини, просочується наскрізь на незмазану поверхню деталі. Люмінесціююча рідина залишається в дрібних тріщинах після того, як її видаляють з поверхні деталі. Місця дефектів звичайно виділяються на темному фоні яскравою люмінесценцією.

Перевагою люмінесцентного хімічного аналізу, в порівнянні з іншими фізико-хімічними методами, є його висока чутливість. За допомогою люмінесцентного аналізу можна визначити до мільйонної долі відсотка вміст речовини.

Завдяки високій чутливості, люмінесцентний метод в останні роки одержує все ширше використання при дослідженні властивостей текстильних волокон і матеріалів. Наприклад, встановлено, що продукти фотодеструкції целюлози мають здатність фотолюмінесціювати, до того ж із збільшенням їх вмісту на волокні спостерігається зростання інтенсивності люмінесценції.

За допомогою люмінесцентного методу можна вивчити також структурні зміни, які відбуваються в макромолекулах целюлози в результаті обробки її різноманітними препаратами.

Прилади для люмінесцентного аналізу. Основними вузлами апаратури для люмінесцентного аналізу є: освітлювач із світлофільтрами, кювети, діафрагми і пристрій для вимірювання інтенсивності свічення. Освітлювачем для люмінесцентного аналізу, як правило, використовують ртутні лампи, а як приймач люмінесценції – фотоелементи і фотопомножувачі. Принципова схема лабораторного флуориметра ЄФ-3М, призначеного для кількісного аналізу вітамінів та інших люмінесціюючих речовин, показана на рис.88.

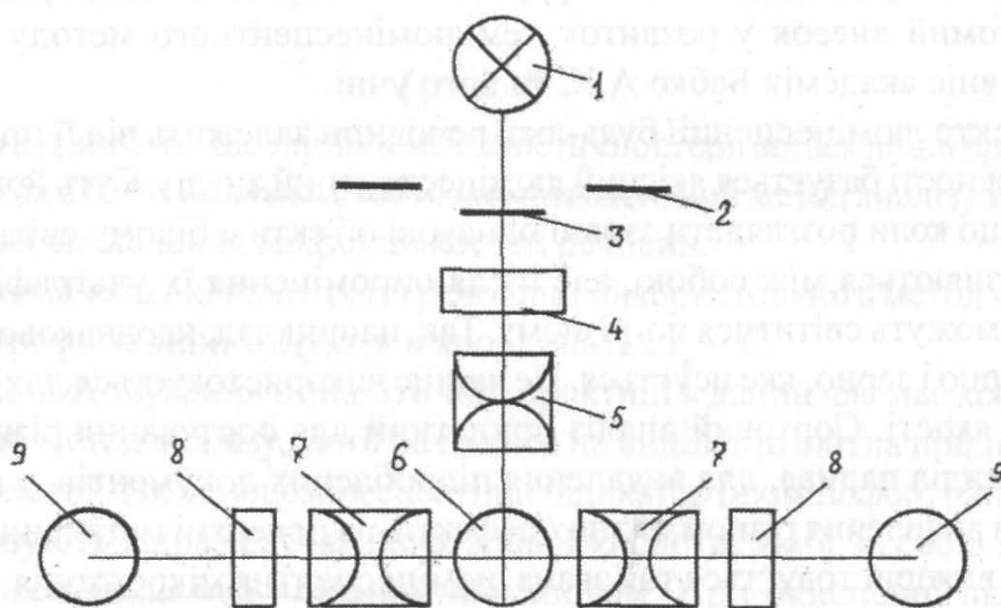


Рис.88. Схема лабораторного флуориметра ЄФ-3М.

- 1 – кварцова лампа; 2 – діафрагма; 3 – перегородка; 4 – фільтр;
- 5 – кварцова оптика; 6 – посудина з розчином; 7 – кварцова оптика;
- 8 – світлофільтри; 9 – фотоелементи.

Світло від кварцової лампи 1, проходячи через діафрагму 2, світлофільтр 4 і кварцову оптику 5, потрапляє на посудину з розчином. Люмінесцентне свічення розчину, що досліджується, проходить через кварцову оптику 7, вторинні світлофільтри 8, потрапляє на фотоелемент 9. Фотоелемент, перетворюючи світлову енергію в електричну, подає її на електронний підсилювач,

в анодний ланцюг якого увімкнений мікроамперметр. Покази мікроамперметра прямо пропорційні до концентрації люмінесцюючої речовини.

Методика хемілюмінесцентного визначення хрому (III) методом калібрувального графіка

Визначення ґрунтується на підсиленні хемілюмінесценції люцигеніну з пероксидом водню в лужному середовищі сполуками хрому (III). Параметр хемілюмінесценції, що вимірюється, – сума свічення за перші 10 с від часу змішування всіх компонентів. Концентраційні умови: $1,25 \cdot 10^{-6}$ М люцигенін, 10^{-2} М H_2O_2 , рН 12. Порядок змішування компонентів такий: останнім до суміші всіх реагентів додають розчин лугу. Суму свічення вимірюють за допомогою хемілюмінесцентного фотометра.

Побудова калібрувального графіка

У кювету хемілюмінесцентного фотометра вносять від 0,5 до 6,0 мл через кожні 0,5 мл стандартного розчину хрому, 1 мл розчину люцигеніну, 1 мл розчину H_2O_2 та розводять водою до загального об'єму 9 мл. Суміш перемішують і кювету поміщають в кюветотримач фотометра над фотопомножувачем. Відібравши піпеткою 1 мл лугу, встановлюють її вертикально над кюветою з розчином, що містить хром (III). Відкривають шторку фотопомножувача і під тиском повітря вприскують розчин лугу з піпетки в кювету, фіксуючи час вприскування секундоміром. Через 10 с шторку над фотопомножувачем закривають і за його шкалою визначають суму свічення. За одержаними даними будують калібрувальний графік у координатах “сума свічення – концентрація хрому в мкг”.

Визначення хрому (III)

Розчин з невідомою концентрацією хрому (III) розводять у мірній колбі місткістю 50 мл до позначки двічі перегнаною водою та перемішують. Відбирають аліквоту 5 мл даного розчину і вносять його в кювету. Додають усі реагенти, як описано вище, фіксують суму свічення за перші 10 с. За калібрувальним графіком знаходять вміст хрому (III) в розчині.

Методика люмінесцентного визначення вітаміну B_2 (рибофлавіну)

Здатність рибофлавіну до люмінесценції дає можливість кількісно визначити його методом люмінесцентного аналізу.

У мірну колбу місткістю 250 мл наливають 2,5 мл розчину А, розводять водою до позначки. Свіжовиготовлений стандартний розчин (розчин

B) містить 0,4 мкг/мл вітаміну B_2 . У мірні колби місткістю 50 мл наливають відповідно 5; 10; 12,5; 25; 40; 50 мл стандартного розчину *B*, розводять водою до позначки, перемішують і вимірюють інтенсивність люмінесценції кожного розчину на флуориметрі. За результатами вимірів будують калібрувальний графік, за яким визначають вміст B_2 у розчині з невідомою концентрацією.

Питання для повторення

1. Що таке люмінесценція? Види люмінесценції. Хемілюмінесценція.
2. Що таке енергетичний і квантовий виходи люмінесценції?
3. Хемілюмінесцентний індикатор – люмінол, яке його використання?
4. Кількісний люмінесцентний аналіз. Люмінесцентна мікроскопія як метод для визначення дефектів на поверхні металічних виробів.
5. Сортовий люмінесцентний аналіз, його використання.
6. Застосування люмінесцентного аналізу при дослідженні властивостей текстильних волокон і матеріалів.

3.6. Поляриметрія

Згідно з теорією електромагнітного випромінювання, коливання хвиль у природному пучку світла здійснюються у всіх площинах, перпендикулярних до напрямку його поширення. Світлові хвилі є поперечними і будь-яка орієнтація коливань відсутня. Таке світло неполяризоване.

Після проходження світла через деякі кристали, наприклад, кристали ісландського шпату, коливання променя відбувається тільки в одній площині. Промінь світла, коливання якого здійснюється лише в одній площині, називається *плоскополяризованим* променем. Площина, в якій здійснюються коливання, називається *площиною коливань* поляризованого променя, а площина, перпендикулярна до неї, – *площиною поляризації*. Природний і поляризований пучки світла наведені на рис.89.

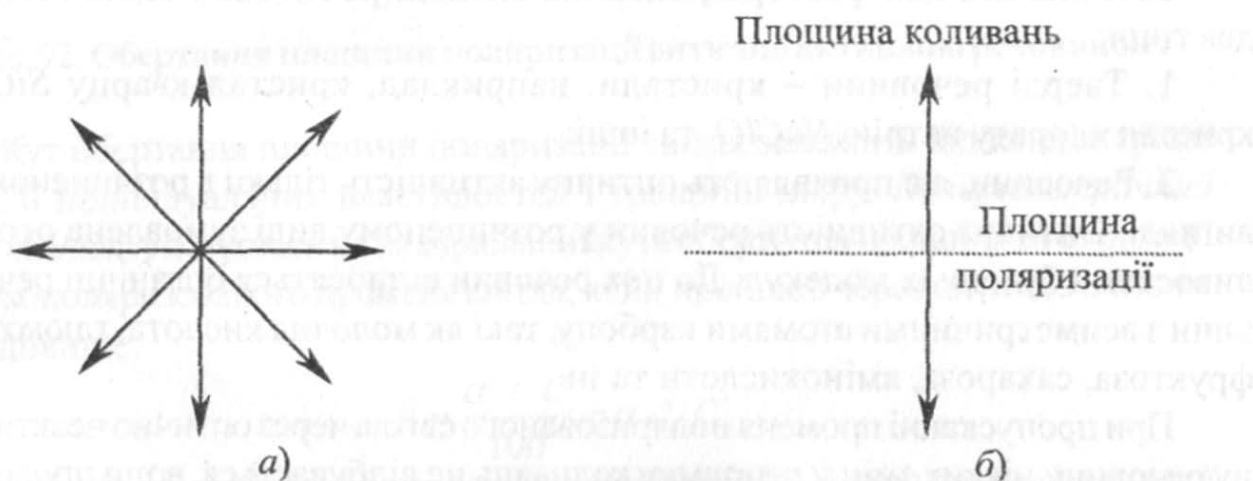


Рис.89. Природний (а) та поляризований (б) промені світла.

Речовини, які здатні змінювати (обертати) площину поляризації світла, є *оптично активними речовинами* (ОАР). Речовини, які не повертають площини поляризації, – *оптично неактивними*.

До оптично активних речовин відносяться такі речовини, які містять у своєму складі асиметричні атоми карбону. *Асиметричні атоми карбону* – це такі атоми, які мають чотири різних замісники. Типовим прикладом оптично активних речовин є молочна (2-оксипропанова) кислота. Структура цієї сполуки має тетраедричну будову і зображена на рис.90.

Оптична активність речовин зумовлена такими двома факторами:

- 1) особливістю структури кристалічної решітки;
- 2) особливістю будови молекул речовини.

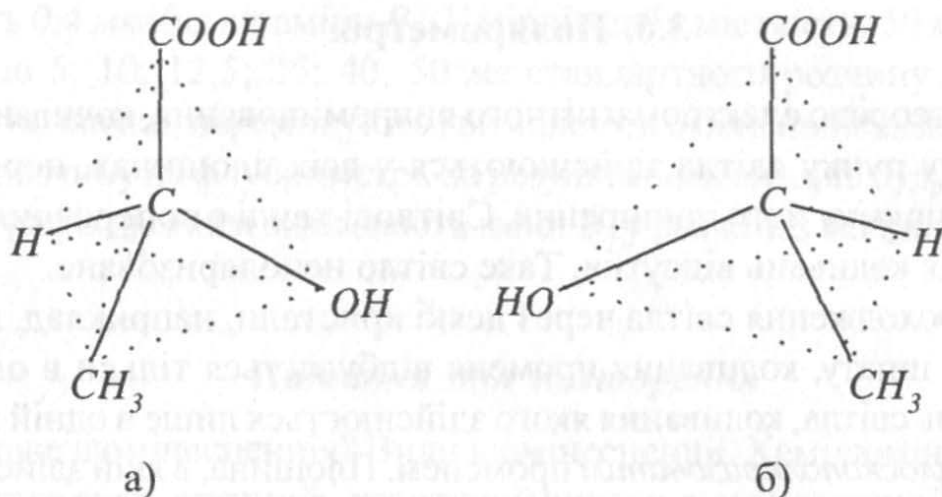


Рис.90. Просторова будова молекул *D*-молочної (а) та *L*-молочної (б) кислот.

Залежно від цих факторів, оптично активні речовини поділяють на два типи:

1. Тверді речовини – кристали, наприклад, кристал кварцу SiO_2 , кристал хлорату натрію $NaClO_3$ та інші;
2. Речовини, які проявляють оптичну активність тільки в розчиненому вигляді. Оптична активність речовин у розчиненому виді зумовлена особливостями будови їх молекул. До цих речовин відносяться органічні речовини з асиметричними атомами карбону, такі як молочна кислота, глюкоза, фруктоза, сахароза, амінокислоти та ін.

При пропусканні променя поляризованого світла через оптично неактивну речовину ніяких змін у напрямку коливань не відбувається, вони продовжують коливатись у тій же площині (рис.91).

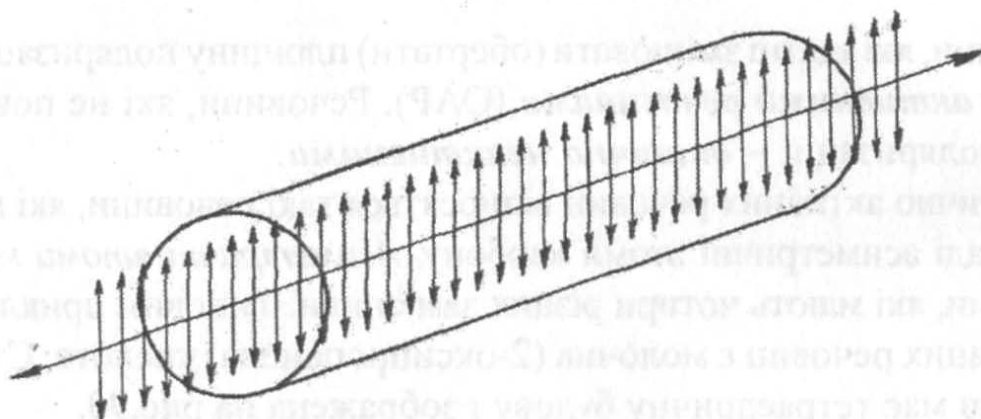


Рис.91. Проходження поляризованого променя через оптично неактивну речовину.

Якщо промінь поляризованого світла пропустити через оптично активну речовину, то на виході з неї коливання в поляризованому промені будуть проходити вже в іншій площині, яка розташована відносно первинної під деяким кутом. Цей кут називається *кутом обертання площини поляризації* (рис.92).

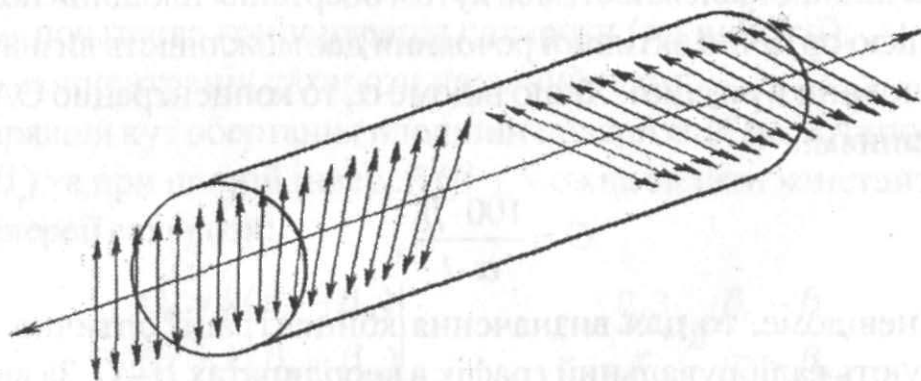


Рис. 92. Обертання площини поляризації оптично активною речовиною.

Кут обертання площини поляризації світла залежить від концентрації ОАР, її індивідуальних властивостей і товщини шару. *Поляриметричний метод аналізу* базується на вимірюванні кута обертання площини поляризації плоскополяризованого променя світла, який пройшов через оптично активне середовище:

$$\beta = \frac{\alpha \cdot l \cdot C}{100} = \alpha \cdot l \cdot C',$$

де α – питома обертання площини поляризації (індивідуальне для кожної оптично активної речовини);

l – товщина шару оптично активного середовища, дм ;

C – концентрація розчину, $\text{г}/100 \text{ мл}$;

C' – концентрація розчину, $\text{г}/\text{мл}$;

Питома обертання α залежить від природи речовини, довжини хвилі поляризованого світла та від її температури. При збільшенні довжини хвилі питома повертання зменшується, а при збільшенні температури – зростає. Тому всі дослідження потрібно проводити при сталих температурі та довжині хвилі. Питоме обертання відносять до 20°C і жовтої лінії натрію ($\lambda_D = 589 \text{ нм}$) і позначають α_D^{20} .

Обертання площини поляризації може здійснюватись за годинниковою стрілкою і навпаки, тобто може бути *правим* і *лівим*. Наприклад, *D*-молочна кислота обертає площину поляризації вліво, а *L*-молочна кислота – вправо.

Якісний поляриметричний аналіз полягає у визначенні величини питомого обертання α . Питоме обертання – це обертання площини поляризації розчину ОАР з концентрацією 1 г/мл і товщиною шару розчину 1 дм. Кожна ОАР має своє питоме обертання, значення якого подаються відповідними довідниками.

Існування лінійної залежності між кутом обертання площини поляризації та концентрацією оптично активної речовини дає можливість визначати концентрацію речовини в розчині. Якщо відоме α , то концентрацію ОАР визначають за рівнянням:

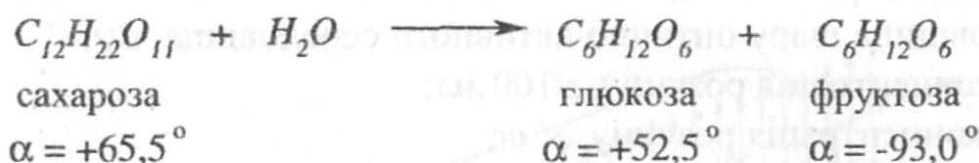
$$C = \frac{100 \cdot \beta}{\alpha \cdot l}$$

Якщо α невідоме, то для визначення концентрації оптично активної речовини будують калібрувальний графік в координатах $\beta - C$. За вимірним кутом обертання розчину графічно визначають його концентрацію.

Крім розрахункового методу та методу калібрувального графіка, для визначення концентрації оптично активних речовин використовують метод стандарту і метод добавок.

Поляриметричний метод аналізу використовують для визначення вмісту цукристих речовин у харчовій промисловості, для ідентифікації масел в масло-жирових продуктах, для ідентифікації лікарських препаратів у фармацевтичній промисловості.

Поляриметричний метод аналізу використовується для дослідження процесу гідролізу (інверсії) сахарози:



Так як праве обертання вихідного розчину змінюється на ліве, це дає можливість визначати концентрацію сахарози в присутності інших оптично активних речовин за зміною кута обертання площини поляризації світла від часу.

Реакція інверсії сахарози є реакцією 1-го порядку. Її швидкість залежить тільки від концентрації одного компонента – сахарози:

$$V = k \cdot C_{\text{сахарози}}$$

Концентрація води в розчині дуже велика в порівнянні з концентрацією сахарози, в процесі реакції практично не змінюється, тому вважається сталою величиною. Константу швидкості цієї реакції розраховують за рівнянням:

$$k = \frac{2,3}{\tau} \cdot \lg \frac{C_0}{C_\tau},$$

де C_0 – початкова концентрація сахарози (до інверсії);
 C_τ – концентрація сахарози на даний час τ .

Вимірявши кут обертання площини поляризації до початку інверсії (β_0), за час τ (β_τ) та при повній інверсії (β_∞), можна знайти константу швидкості реакції інверсії сахарози:

$$\begin{aligned} C_0 &= k(\beta_0 - \beta_\infty) \\ C\tau &= k(\beta_\tau - \beta_\infty) \end{aligned} \quad k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\beta_0 - \beta_\infty}{\beta_\tau - \beta_\infty}$$

де k – стала величина.

Поляриметричні дослідження проводяться на приладах – поляриметрах, які складаються з пристрою для одержання поляризованого світла (поляризатор), поляриметричної трубки, в якій знаходиться розчин оптично активної речовини і пристрою для вимірювання кута обертання площини поляризації світла (аналізатор).

Методика визначення концентрації цукру в розчині

Готують п'ять стандартних розчинів цукру: 10, 15, 20, 25 і 30 %-ві. Для цього 10, 15, 20, і 30-грамові порції цукру з аналітичних ваг переносять в мірні колби місткістю 100 мл, розводять дистильованою водою до 2/3 об'єму колби і повністю розчиняють цукор у кожній колбі. Вміст колби розводять водою до мітки, перемішують і вимірюють кут обертання площини поляризації для кожного розчину. За результатами вимірів будують калібрувальний графік. Для цього на осі абсцис відкладають відсотковий вміст цукру, а на осі ординат – кут обертання.

Після виміру кута обертання площини поляризації розчину цукру за допомогою калібрувального графіка знаходять його концентрацію.

Питання для повторення

1. Пояснити різницю між неполяризованим і поляризованим світлом. Що таке площина коливань і площина поляризації?
2. Оптично активні речовини. Навести приклади.

3. Які фактори впливають на величину кута обертання площини поляризації плоскополяризованого світла?
4. Охарактеризувати суть якісного поляриметричного аналізу.
5. Кількісний поляриметричний аналіз.
6. Чому реакцію інверсії сахарози можна досліджувати поляриметричним методом?
7. Які методи визначення концентрації оптично активної речовини використовуються у поляриметрії?
8. Навести приклади застосування поляриметрії для дослідження цукристих речовин у масложировій та фармацевтичній промисловості.

3.7. Рефрактометрія

Рефрактометрія базується на визначенні показника заломлення світла розчином. Заломленням або *рефракцією* називають зміну напрямку прямолінійного поширення світла при переході його з одного середовища в інше. **Показником заломлення n** називають відношення синуса кута падіння променя світла α до синуса кута його заломлення β (рис.93):

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

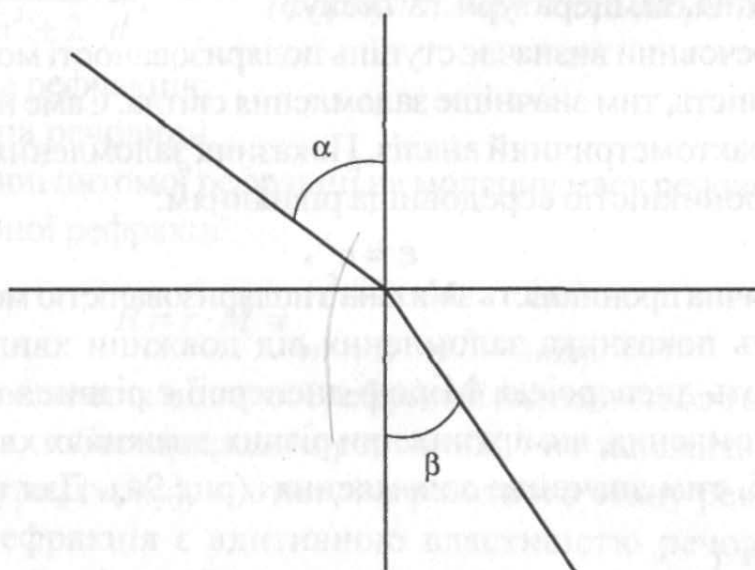


Рис.93. Заломлення променя світла.

Заломлення світла, так само як і поглинання, є наслідком взаємодії його з середовищем. Внаслідок взаємодії поля електромагнітних хвиль світла в атомах речовини, через яку проходить світло, виникають вимушені коливання електронів та ядер, що призводить до зміщення “центрів ваги” позитивного та негативного зарядів в атомах. Атоми стають диполями. Так відбувається **поляризація** атомів та молекул, яка буває кількох типів:

- *електронна* – зумовлена зміщенням електронів в атомі або молекулі;
- *атомна* – спричинена зміщенням окремих атомів або атомних груп одних відносно інших в молекулі;
- *орієнтаційна* – спостерігається в речовинах, молекули яких мають сталі диполі та здатні орієнтуватися в напрямку поля.

Повна поляризація може бути представлена сумою електронної, атомної та орієнтаційної поляризацій:

$$P = P_E + P_A + P_{Op}.$$

Диполі генерують вторинні хвилі, взаємодія з якими світлової хвилі призводить до виникнення результуючої хвилі. Остання поширюється у речовині зі швидкістю, відмінною від швидкості світла в первинному середовищі, і дещо в іншому напрямку. Ці явища підлягають закону заломлення світла на межі розділу двох прозорих середовищ.

Поляризовані молекули здатні заломлювати світло. Величина показника заломлення залежить від природи речовини, її густини, довжини хвилі направленої світла, температури та тиску.

Природа речовини визначає ступінь поляризованості молекул. Чим більша поляризованість, тим значніше заломлення світла. Саме на цій залежності базується рефрактометричний аналіз. Показник заломлення зв'язаний з діелектричною проникністю середовища рівнянням:

$$\epsilon = n^2,$$

так як діелектрична проникність зв'язана з поляризованістю молекул речовини.

Залежність показника заломлення від довжини хвилі направленої світла називають дисперсією. Мірою дисперсії є різниця між значеннями показників заломлення, виміряних при різних довжинах хвиль. Чим менша довжина хвилі, тим значніше заломлення (рис.94). Для видимого світла

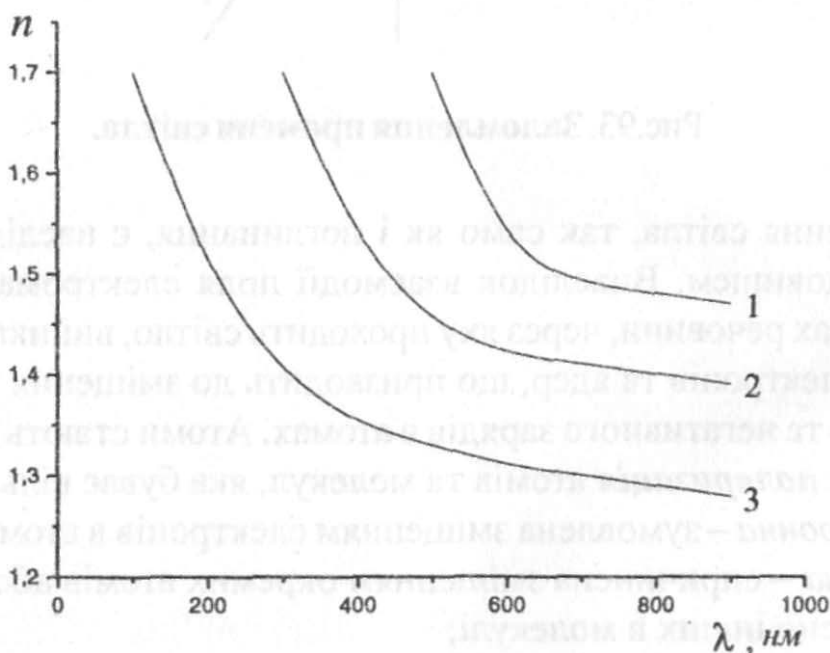


Рис.94. Залежність показника заломлення n від довжини хвилі:

1 – для скла; 2 – для кварцу; 3 – для флюориту.

найбільший коефіцієнт заломлення відповідає фіолетовому світлу, а найменший – червоному. Табличні значення показників заломлення наводять для жовтої лінії (лінії D) в спектрі натрію і позначають n_D . Довжина хвилі, яка відповідає цій лінії, $\lambda_D = 589 \text{ нм}$.

Зміни температури та тиску призводять до зміни густини речовини, а зміна густини – до зміни показника заломлення. Тому була знайдена величина, пов'язана з показником заломлення, яка відображає внутрішню структуру речовини і не залежить від зовнішніх факторів. Такою величиною є *питома рефракція* r :

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}, \quad \frac{\text{см}^3}{\text{г}} \quad (\text{формула Лорентца-Лоренца}).$$

де r – питома рефракція;
 d – густина речовини.

При множенні питомої рефракції на молярну масу речовини отримаємо вираз для молярної рефракції:

$$R = r \cdot M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}, \quad \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$$

Як бачимо, величина молярної рефракції визначається тільки поляризованістю молекул, тобто природою речовини, і не залежить від зовнішніх умов (температури, тиску), а, отже, і агрегатного стану речовини.

Молярна рефракція є адитивною властивістю речовини. Числове значення молярної рефракції є сумою атомних рефракцій елементів, з яких складається дана сполука; молярна рефракція суміші дорівнює сумі молярних рефракцій складових частин. Поряд з вимірюванням атомних рефракцій використовують вимірювання рефракцій зв'язків. Наприклад, рефракція метилового спирту може бути розрахована за рефракціями атомів та рефракціями зв'язків:

$$R_{\text{CH}_3\text{OH}} = R_C + 4 \cdot R_H + R_O = 2,59 + 4 \cdot 1,03 + 1,61 = 8,31, \text{ або}$$

$$R_{\text{CH}_3\text{OH}} = 3 \cdot R_{\text{C-H}} + R_{\text{C-O}} + R_{\text{O-H}} = 3 \cdot 1,68 + 1,46 + 1,66 = 8,16 ;$$

$$R_{\text{CH}_2} = R_{\text{C}_7\text{H}_{16}} - R_{\text{C}_6\text{H}_{14}} ; \quad R_{\text{C}_6\text{H}_6} = 6 \cdot R_C + 6 \cdot R_H + 3 \cdot R_{\text{C=C}} ;$$

$$R_{\text{розчину}} = R_{\text{розчинника}} \cdot N_{\text{розчинника}} + R_{\text{розч. реч.}} \cdot N_{\text{розч. реч.}} ,$$

де $N_{\text{розчинника}}$ і $N_{\text{розч. реч.}}$ – мольні доли розчинника і розчиненої речовини в розчині.

Молярна рефракція широко використовується для визначення чистоти та встановлення структури речовини, ідентифікації органічних речовин. Якщо визначити n та d невідомої органічної речовини, то за таблицею властивостей можна орієнтовно встановити природу цієї речовини. Якщо пізніше розрахувати молярну рефракцію за формулою:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

а також за сумою атомних рефракцій і рефракцій зв'язків, то збіг знайдених числових величин рефракцій служить підтвердженням висновків стосовно природи речовини.

Кількісний рефрактометричний аналіз базується на залежності показника заломлення від концентрації речовини в розчині. Наприклад, крива залежності показника заломлення розчину сахарози від концентрації сахарози має вигляд, представлений на рис.95.

Рефрактометричний аналіз використовується для визначення зв'язаної води в різноманітних продуктах, які містять високомолекулярні речовини. Суть цього визначення зводиться до наступного: певну кількість продукту, наприклад крохмалю, поміщають на 20–30 хв у водний розчин сахарози з відомою концентрацією. Відбувається зв'язування води крохмалем, внаслідок чого концентрація сахарози в розчині збільшується. За величиною зміни концентрації сахарози та наважкою крохмалю розраховують кількість зв'язаної води.

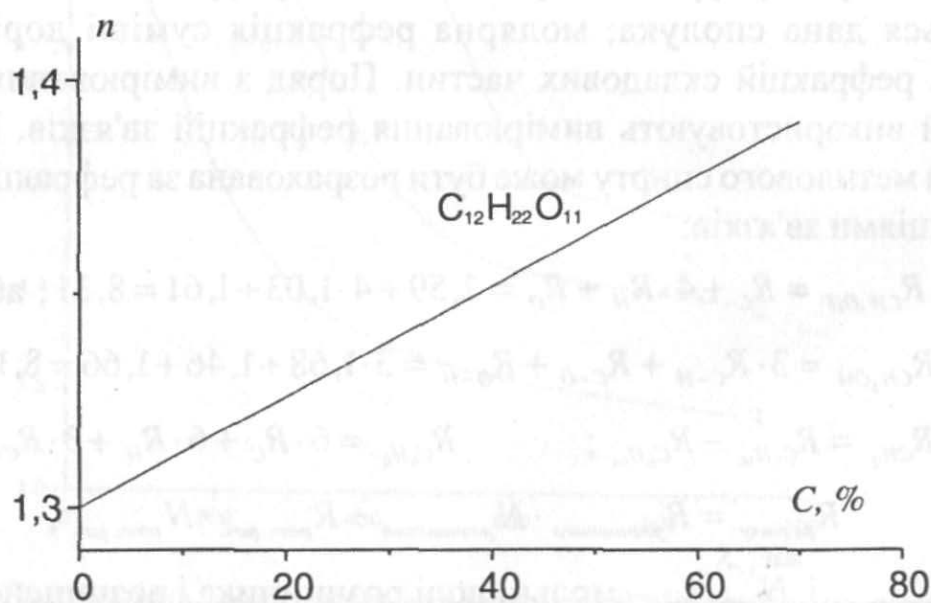


Рис.95. Калібрувальний графік для визначення сахарози.

Для проведення рефрактометричних визначень користуються приладами рефрактометрами та інтерферометрами.

Методика визначення концентрації спирту в розчині рефрактометричним методом

Готують серію стандартних розчинів етилового спирту з відомою концентрацією:

Вода, мл ...	47,5	45	40	35	30	25
Спирт, мл ...	2,5	5	10	15	20	25

Вказані об'єми води і спирту відмірюють із бюретки в конічні колби з притертим корком. Після старанного перемішування, вимірюють показник заломлення кожного розчину. За результатами вимірів будують калібрувальний графік. Для цього на осі абсцис відкладають концентрацію спирту, а на осі ординат – показник заломлення. Після виміру показника заломлення розчину, за допомогою графіка знаходять концентрацію етилового спирту в розчині.

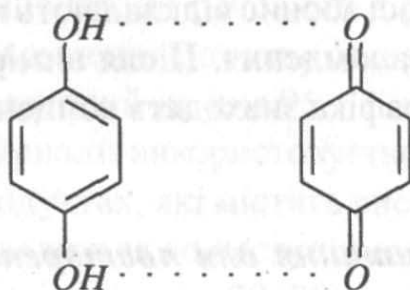
Питання для повторення

1. У чому суть рефрактометричного методу аналізу?
2. Що таке показник заломлення?
3. Фізичний зміст питомої і молярної рефракції. Адитивні властивості молярної рефракції.
4. Особливості властивостей зв'язаної води і її визначення рефрактометричним методом.
5. Пояснити будову і роботу рефрактометра.
6. Навести приклади використання рефрактометрії для встановлення ступеня чистоти матеріалів, якості харчової сировини і продуктів.
7. Вирахувати молярну рефракцію чотирихлористого вуглецю, якщо показник заломлення $n = 1,4603$, а густина $d = 1,604 \text{ г/см}^3$. Порівняти знайдену рефракцію з вирахованою за таблицями атомних рефракцій і рефракцій зв'язку.

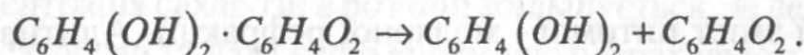
3.8. Потенціометрія

Потенціометрія базується на вимірюванні потенціалу електрода, величина якого залежить від концентрації потенціалвизначального іона. Вимірявши потенціал відповідного електрода, за рівнянням Нернста можна розрахувати концентрацію іонів у розчині. На практиці часто виникає потреба у визначенні кислотності розчинів. Для цього використовують електроди, оборотні стосовно до концентрації іонів водню. Такими є хінгідронний і скляний електроди.

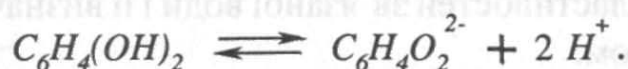
Хінгідронний електрод являє собою платинову пластинку, занурену в насичений розчин хінгідрону. Хінгідрон є еквімолярною сполукою гідрохінону і хінону, зв'язаних між собою водневими зв'язками:



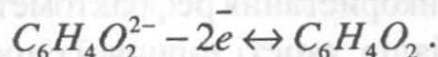
У водному розчині хінгідрон розпадається на гідрохінон і хінон:



Гідрохінон відноситься до фенолів і дисоціює за типом слабкої кислоти:



Іон гідрохінону, окиснюючись, перетворюється в молекулу хінону:



Сумарний процес виражається рівнянням:



Величину потенціалу хінгідронного електрода вираховують за рівнянням:

$$\varphi_{xz} = \varphi_{xz}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[C_6H_4O_2] \cdot [H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]},$$

де φ_{xz} – потенціал хінгідронного електрода;
 φ_{xz}^0 – стандартний потенціал.

Оскільки хінгідрон є еквімолярною сполукою гідрохінону і хінону ($[C_6H_4O_2] = [C_6H_4(OH)_2]$), то:

$$\varphi_{xz} = \varphi_{xz}^0 + 0,059 \lg[H^+] = \varphi_{xz}^0 - 0,059 pH.$$

Знайшовши потенціал хінгідронного електрода, вираховують pH середовища:

$$pH = \frac{\varphi_{xz}^0 - \varphi_{xz}}{0,059}; \quad \varphi_{xz}^0 = +0,703 \text{ В}.$$

Хінгідронний електрод дає можливість визначати pH в межах від 0 до 8 при відсутності сильних окисників.

Скляний електрод являє собою кульку діаметром 15–20 мм з товщиною стінок 0,06–0,1 мм, виготовлену із спеціального скла і заповнену розчином з певною концентрацією протонів водню (звичайно розчин HCl).

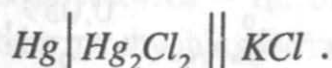
Кулька з'єднана з товстостінною скляною трубкою, в яку вмонтований срібний дріт, покритий хлоридом срібла.

У розчині з певним значенням pH на поверхні скляної кульки виникає потенціал, величина якого залежить від різниці концентрацій іонів водню у внутрішньому і зовнішньому розчинах. Оскільки концентрація протонів водню в середині кульки є сталою, то величина потенціалу буде залежати від концентрації іонів водню у зовнішньому розчині. Скляна стінка поводить себе як електрод, оборотний до іонів H^+ . Це дає можливість використовувати його для визначення pH розчинів.

Скляний електрод дозволяє вимірювати pH у межах від 0 до 13. На результати вимірювань pH скляним електродом не впливають присутні в розчині окисники чи відновники, а також побічні речовини.

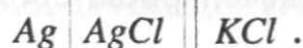
Як електроди порівняння, у потенціометрії використовують каломельний і хлорсрібний електроди, які мають стає значення потенціалу.

Каломельний електрод складається з металічної ртуті, покритої осадою малорозчинної солі ртуті (каломелі Hg_2Cl_2) в контакті з насиченим розчином KCl :



Потенціал електрода залежить лише від концентрації аніонів хлору і, за стандартних умов, має значення +0,244 В.

Хлорсрібний електрод являє собою срібну дротину, вкриту осадою хлориду срібла і занурену в насичений розчин KCl :



За стандартних умов його потенціал дорівнює +0,210 В.

Розглянемо випадок визначення кислотності середовища з використанням хінгидронного та хлорсрібного електродів, які утворюють гальванічний елемент:



Вимірюють *EPC* цього елемента:

$$EPC = \varphi_{x_2} - \varphi_{x_1} .$$

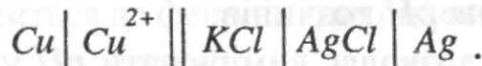
Звідси:

$$\varphi_{x_2} = EPC + \varphi_{x_1} ;$$

$$\varphi_{x_2} = \varphi_{x_2}^0 + 0,059 \lg[H^+] = \varphi_{x_2}^0 - 0,059 pH ;$$

$$pH = \frac{\varphi_{x_2}^0 - \varphi_{x_2}}{0,059} .$$

Крім визначення кислотності середовища, часто виникає потреба у визначенні концентрації певних іонів у розчині, наприклад, іонів Cu^{2+} . Для цього створюють гальванічний елемент з мідного електрода та електрода порівняння, наприклад, хлорсрібного:



Вимірюють *EPC* цього елемента:

$$EPC = \varphi_{Cu^{2+}/Cu^0} - \varphi_{x_1} .$$

Звідси:

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu^0} = EPC + \varphi_{x_1} .$$

За рівнянням Нернста для мідного електрода

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu^0} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[Cu^{2+}]$$

вираховують концентрацію іонів міді у розчині.

У реакціях осадження та комплексоутворення як індикаторні електроди використовують електроди, потенціал яких залежить від концентрації іонів, що беруть участь у реакції осадження чи комплексоутворення. Наприклад,

для визначення срібла потенціометричним методом можна використати срібний електрод. Його ж можна використовувати для визначення іонів, що дають з іонами срібла малорозчинні осадки або стійкі комплексні сполуки.

У реакціях окиснення-відновлення як індикаторні електроди використовують індиферентні стосовно до іону, що визначається, метали – платину, золото, паладій та ін. Індикаторні електроди не беруть участі в окисно-відновній реакції, вони служать лише для вимірювання величини потенціалу даної окисно-відновної пари, стосовно до стандартного електроду. Наприклад, якщо при окисно-відновному титруванні іонів двовалентного заліза біхроматом калію, в титрований розчин опустити платиновий електрод і з'єднати його з електродом порівняння, то до точки еквівалентності платиновий електрод буде фіксувати зміну величини потенціалу системи Fe^{3+}/Fe^{2+} , а після точки еквівалентності – величину потенціалу системи $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$.

Останнім часом широко застосовуються так звані **мембранні електроди**, що являють собою тонку мембрану, здатну реагувати на зміну концентрації певних іонів у розчині. Підбираючи відповідний матеріал мембран, можна виготовляти селективні електроди до окремих іонів. Наприклад, селективний електрод для визначення фторид-іонів виготовляють з монокристалів фториду лантану, активованого рідкісноземельними елементами, а селективні електроди на галогенід-іони – роблять з галідів срібла. До мембранних електродів належить також широко вживаний скляний електрод.

Металічні та мембранні електроди застосовують як у прямому потенціометричному визначенні, так і в потенціометричному титруванні.

Метод непрямой потенціометрії (потенціометричне титрування)

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

Потенціометричне титрування – це об'ємно-аналітичний метод аналізу, точку еквівалентності в якому фіксують за різким стрибком потенціалу індикаторного електроду чи *ЕРС* гальванічного елемента.

Потенціометричне титрування, як і титрування з індикатором, базується на різкій зміні концентрації іона, що визначається, поблизу точки еквівалентності при додаванні до розчину невеликої кількості титранту.

Наведемо приклад використання реакції нейтралізації в потенціометричному титруванні. Для здійснення титрування можна використати розглянуті вище індикаторні електроди: водневий, хінгдронний, скляний, які є оборотними стосовно до іонів H^+ . Звичайно, на практиці титрування проводять зі скляним електродом, однак, для спрощення розрахунків величини потенціалу як індикаторний електрод використовують хінгдронний.

Розглянемо зміну потенціалу хінгдронного електрода під час потенціометричного титрування 100 мл 0,1 н. розчину HCl 0,1 н. розчином $NaOH$.

Для розрахунку величини потенціалу в процесі титрування використовують формулу:

$$\varphi_{xz} = \varphi_{xz}^0 - 0,058 pH = 0,703 - 0,058 pH,$$

зміну об'єму розчину тут не враховують.

З даних, наведених у табл. 11, видно, що максимальна зміна величини потенціалу спостерігається поблизу точки еквівалентності, тому для її визначення використовують графічний спосіб.

Таблиця 11

Зміна величини потенціалу хінгдронного електрода при титруванні 100 мл 0,1 н. розчину HCl 0,1 н. розчином $NaOH$

Додано $NaOH$, мл		Концентрації		φ , В	$\Delta\varphi$	$\frac{\Delta\varphi}{\Delta V}$	pH
V	ΔV	HCl	$NaOH$				
90	-	0,01	-	0,587	-	-	2
99	9,0	0,001	-	0,529	0,058	0,0064	3
99,9	0,9	0,0001	-	0,471	0,058	0,064	4
100	0,1	-	-	0,297	0,174	1,74	7
100,1	0,1	-	0,0001	0,123	0,174	1,74	10
101	1,0	-	0,001	0,065	0,058	0,058	11
110	10,0	-	0,01	0,007	0,058	0,0058	12

На осі абсцис відкладають об'єм доданого титрованого розчину, а на осі ординат – відповідне значення потенціалу електрода (ЕРС чарунки) (рис.96).

Для точнішого визначення точки еквівалентності використовують диференціальний метод (рис.97).

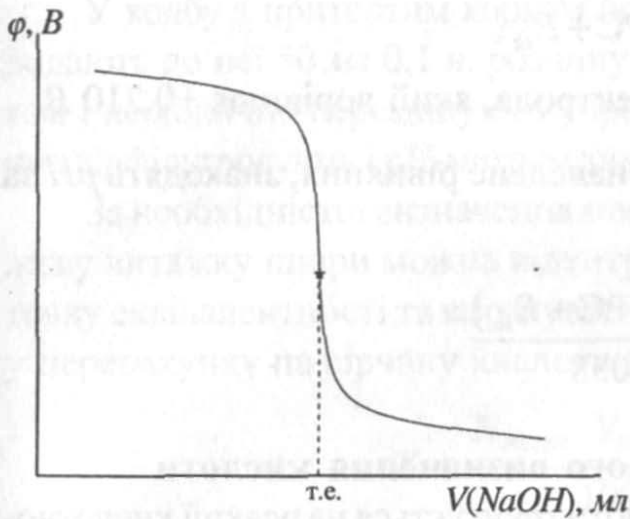


Рис.96. Інтегральна крива потенціометричного титрування.

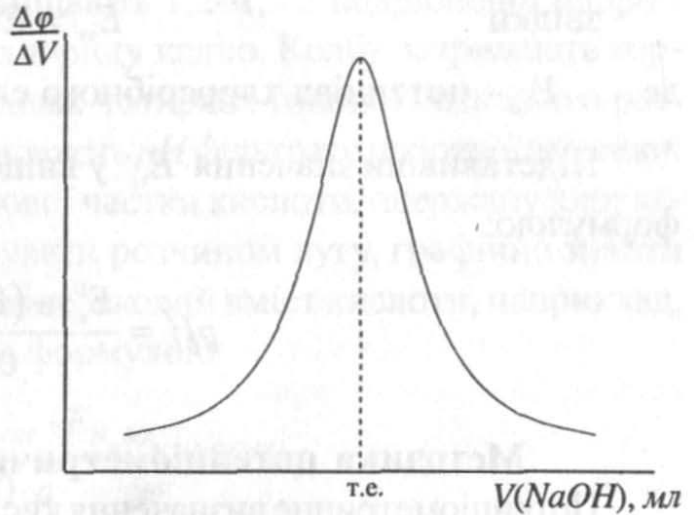


Рис.97. Диференціальна крива потенціометричного титрування.

За законом еквівалентів розраховують концентрацію розчину.

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

Методика потенціометричного визначення pH за допомогою хінгідронного електрода

Готують індикаторний хінгідронний електрод. Для цього в спеціальну посудину місткістю 50 мл вносять кілька кристаликів хінгідрону, 15-20 мл розчину, pH якого необхідно виміряти, і занурюють у розчин платинову пластинку. Із виготовленого хінгідронного електрода і хлорсрібного електрода порівняння складають гальванічний елемент. Внутрішнє коло електродів сполучають U-подібною трубкою, заповненою насиченим розчином KCl (електролітичним ключем).

За допомогою потенціометра вимірюють EPC цього гальванічного елемента.

Величина EPC гальванічного елемента залежить тільки від pH розчину:

$$E_{xг} = E_{xг}^0 - 0,058pH ,$$

де $E_{xг}^0$ – стандартний окисно-відновний потенціал хінгідронного електрода, який дорівнює +0,703 В.

Щоб знайти pH , вираховують потенціал хінгідронного електрода ($E_{xг}$):

$$EPC = E_{xг} - E_{xc} ,$$

звідки

$$E_{\text{хг}} = \text{EPC} + E_{\text{хс}},$$

де $E_{\text{хс}}$ – потенціал хлорсрібного електрода, який дорівнює $+0,210 \text{ В}$.

Підставивши значення $E_{\text{хг}}$ у вищенаведене рівняння, знаходять pH за формулою:

$$pH = \frac{E_{\text{хг}}^0 - (\text{EPC} + E_{\text{хс}})}{0,058}.$$

Методика потенціометричного визначення кислоти

Потенціометричне визначення кислоти ґрунтується на реакції кислотно-основної взаємодії $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$.

Вимірювання pH розчину під час титрування здійснюється на pH -метрі (pH -титрування).

Забарвлений розчин, який містить біля 8 мекв. хлоридної чи сульфатної кислоти, переносять в мірну колбу місткістю 100 мл, дистильованою водою доводять об'єм розчину до мітки і добре перемішують. Піпеткою відбирають аліквоту розчину, переносять її в колбу для титрування і розводять дистильованою водою до об'єму 100 мл. У даний розчин після перемішування занурюють електроди і титрують 0,1 н. розчином $NaOH$, доливаючи його по 1 мл. Після кожного чергового додавання робочого розчину вміст колби перемішують і вимірюють pH . При досягненні еквівалентності, величина pH різко зростає. Після скачка pH до розчину додають ще 3-4 рази по 1 мл робочого розчину $NaOH$, вимірюючи pH .

Будують інтегральну і диференціальну криві pH -метричного титрування, відкладаючи на осі абсцис об'єм робочого розчину $NaOH$, а на осі ординат – pH (у випадку інтегральної кривої) або $\Delta pH / \Delta V$ (у випадку диференціальної кривої). Графічно визначають точку еквівалентності і за законом еквівалентів розраховують кількість кислоти у розчині.

Методика визначення кислотності шкіри

Шкіра та шкіряна тканина завжди містять певну кількість кислоти. Надлишковий вміст мінеральних кислот у шкірі негативно впливає на її властивості та призводить до швидкого руйнування. Найбільшого поширення одержав потенціометричний метод визначення кислотності шкіри, оснований на вимірюванні pH витяжки, одержаної настоюванням шкіри в 0,1 н. розчині хлориду калію.

У колбу з притертим корком поміщають 1,2–1,5 г подрібненої шкіри і додають до неї 50 мл 0,1 н. розчину хлориду калію. Колбу закривають корком і періодично перемішують упродовж чотирьох годин. Після цього розчин відфільтровують і рН-метром вимірюють рН фільтрату шкіряної витяжки.

За необхідністю визначення масової частки кислоти, одержану хлоркалієву витяжку шкіри можна відтитрувати розчином лугу, графічно знайти точку еквівалентності та вирахувати відсотковий вміст кислоти, наприклад, у перерахунку на сірчану кислоту за формулою:

$$X = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot E_{H_2SO_4}}{1000 \cdot a} \cdot 100\% ,$$

де N_{NaOH} – нормальність титрованого розчину $NaOH$;

V_{NaOH} – об'єм розчину $NaOH$, витраченого на титрування витяжки, мл;

a – наважка шкіри, г,

$E_{H_2SO_4}$ – еквівалентна маса сірчаної кислоти (49 г/екв).

Питання для повторення

1. Пояснити механізм виникнення електродного потенціалу на межі розділу “метал – розчин солі металу”.
2. Провести класифікацію електродів на основі оборотності.
3. Як визначити величину електродного потенціалу?
4. Які електроди називають індикаторними і які – електродами порівняння?
5. Пояснити схему і принцип дії водневого електрода. Які електродні процеси протікають на поверхні цього електрода?
6. Яка будова скляного електрода?
7. Пояснити будову хлорсрібного електрода. У чому суть потенціометричного титрування?
8. Для дослідження яких продовольчих і непродовольчих товарів можна використати потенціометричний метод аналізу?
9. Навести криву потенціометричного титрування розчину HCl розчином $NaOH$.
10. Знайти рН досліджуваного розчину, якщо ЕРС хінгдронно-каломельного гальванічного елемента дорівнює 0,360 В, $E_{х_2}^{\circ} = 0,704$ В, $E_{к_ал} = 0,240$ В.
11. Охарактеризувати методику потенціометричного визначення кислотності шкіри.

3.9. Кондуктометрія

Кондуктометричний метод дозволяє проводити титрування забарвлених і каламутних розчинів. За допомогою кондуктометричного титрування можна провести, з достатньо високою точністю, аналіз суміші речовин (наприклад, кислот). Метод дозволяє точніше фіксувати точку еквівалентності при визначенні слабких кислот і слабких основ. Кондуктометричний аналіз застосовують при дослідженні матеріалів, барвників, латексів, дубильних речовин; у технологічному контролі харчових виробництв, зокрема, у виробництві цукру. Так, наприклад, при випарюванні цукрового сиропу у вакуумному апараті до 80 %-вого вмісту в ньому сухих речовин електропровідність сиропу зменшується в 4 рази, оскільки зростає в'язкість розчину. Це дає можливість застосовувати кондуктометричний метод для автоматичного контролю випаровування цукрових розчинів. На вимірюванні електропровідності розчинів ґрунтується кондуктометричний метод визначення вологості зерна за допомогою приладів вологомірів. Відповідну кількість зерна вносять у спеціальну посудину між двома електродами і за допомогою містка Кольрауша вимірюють опір цієї проби. Чим вологіше зерно, тим менший опір воно має. Для кожного виду зерна визначають залежність між електропровідністю і вмістом вологості в зерні, тобто будують калібрувальні графіки. Як правило, шкала приладу градується в масових частках відсотка для даного виду зерна. Цей метод є дуже простим, дозволяє проводити швидкий аналіз.

Залежність питомої та еквівалентної електропровідності від концентрації розчину електроліту досить складна. Ця обставина обмежує застосування кондуктометрії як прямого фізико-хімічного методу, безпосереднього визначення концентрації речовини за зміною її електропровідності. Цей метод використовується під час спеціального автоматичного контролю при аналізі електролітів, концентрація яких змінюється в незначних межах.

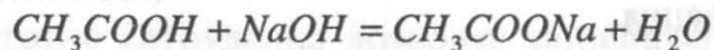
Широкого застосування набуло кондуктометричне титрування – метод аналізу, в якому точка еквівалентності фіксується за зміною електропровідності розчину. При титруванні розчину одного електроліту стандартним розчином іншого, протікають хімічні реакції між іонами, в результаті чого можуть утворюватись слабоіонізовані або малорозчинні сполуки. Протікання подібних реакцій призводить до зміни електропровідності розчину, яку можна використати для встановлення точки еквівалентності.

Для кількісного визначення речовин методом кондуктометричного титрування використовують реакції кислотно-основної взаємодії та реакції

осадження. Наприклад, при титруванні соляної кислоти лугом, електропровідність розчину поступово зменшується, що зумовлено зв'язуванням сильно рухливих іонів H^+ у слабоіонізовану сполуку – воду. У точці еквівалентності електропровідність буде найменшою, оскільки електропровідність хлориду натрію значно нижча від електропровідності соляної кислоти. Кожна зайва крапля титранту після точки еквівалентності, призводить знову до різкого підвищення електропровідності розчину вже за рахунок надлишку досить рухливих іонів OH^- .

Якщо на осі ординат відкласти електропровідність розчину (W), а на осі абсцис – об'єм доданого розчину лугу в $мл$, то одержимо криву кондуктометричного титрування сильної кислоти лугом (рис.98, а). Точка згину кривої є точкою еквівалентності.

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



утворена сіль – оцтовокислий натрій, має вищу електропровідність, ніж оцтова кислота, то при додаванні лугу електропровідність розчину до точки еквівалентності повільно зростає (рис.98, б). Різке зростання величини електропровідності після точки еквівалентності обумовлене надлишком лугу.

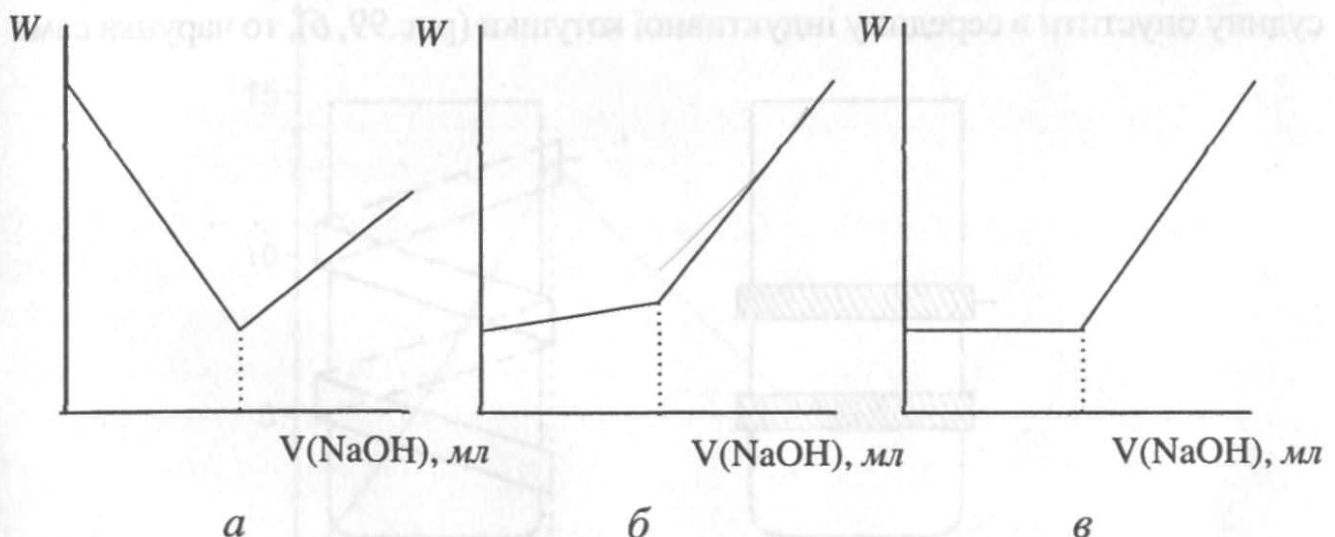
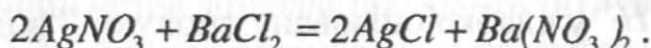


Рис.98. Криві кондуктометричного титрування:

а – титрування сильної кислоти лугом; б – титрування слабкої кислоти лугом; в – титрування нітрату срібла хлоридом барію.

Використання реакції осадження розглянемо на прикладі титрування $AgNO_3$ розчином $BaCl_2$ (рис.98, в):



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

Метод кондуктометричного титрування має обмежене застосування внаслідок низької селективності. Електропровідність розчину залежить від концентрації всіх іонів, які знаходяться в системі, і визначення потрібного іону в присутності інших може бути недостатньо точним. Ці та інші недоліки методу, що викликані зміною електропровідності розчинів внаслідок випадання твердих частинок при титруванні за методом осадження, можуть бути значно усунуті за рахунок використання сучасного методу – високо-частотного титрування.

У високочастотному титруванні розчин піддають дії електричного поля високої частоти.

Кондуктометричну чарунку, яка являє собою скляну посудину з розчином, розташовують між металевими пластинками, що служать електродами (рис.99, а). Такий тип електролітичної чарунки називають чарункою конденсаторного типу, оскільки вона являє собою конденсатор. Якщо ж скляну посудину опустити в середину індуктивної котушки (рис.99, б), то чарунка сама

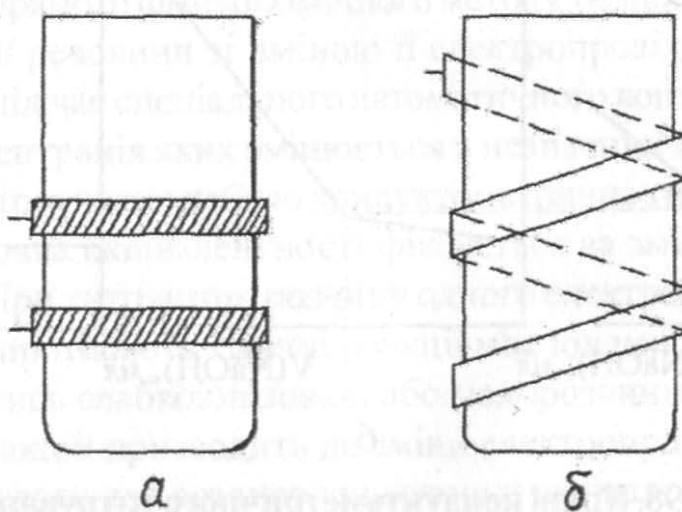


Рис.99. Чарунки для високочастотного титрування:

а – конденсаторна; б – індуктивна.

володіє індуктивністю (чарунка індуктивного типу). Характерна особливість подібних чарунок у тому, що в них електроди не стикаються з розчином.

Електроди чарунки з'єднують з контуром високочастотного генератора (частота змінного струму повинна бути 25–30 МГц). Під дією високої частоти змінюється швидкість руху іонів, проходить поляризація молекул та іонів розчину, змінюються їх діелектричні властивості і магнітна проникність. З впливом цих факторів змінюється величина струму, який проходить через чарунку з розчином.

Точка еквівалентності у високочастотному титруванні визначається графічно.

На осі ординат відкладають величину струму, що проходить через чарунку, а на осі абсцис – об'єм розчину реагенту (рис.100).

Високочастотне титрування має деякі переваги порівняно з кондуктометричним, а саме:

- відсутній безпосередній контакт металевих електродів з розчином, що запобігає поляризації електродів, а також дає можливість працювати в агресивних середовищах;
- високочастотне титрування дозволяє здійснювати визначення в присутності різних емульсій (масел, смол);
- титруванню не заважає виділення осаду при використанні реакцій осадження;
- титрування можна проводити в неводних середовищах.

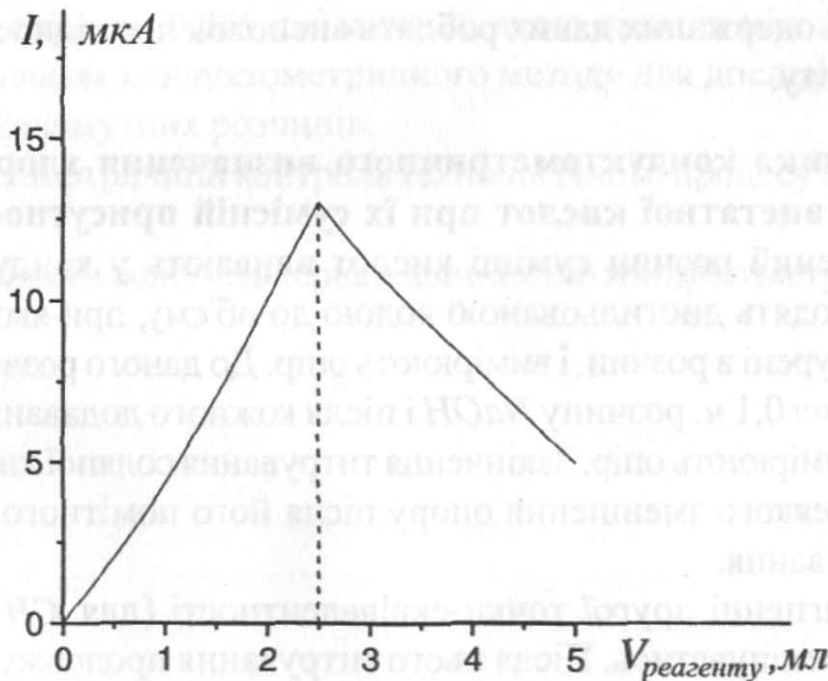


Рис.100. Характер кривої при високочастотному титруванні.

Методика визначення ступеня та константи іонізації слабого електроліту за електропровідністю розчину

Визначення постійної кондуктометричної чарунки φ ($\varphi = l/s$)

У чарунку, промиту дистильованою водою і 0,02 н. розчином KCl , наливають розчин KCl у такій кількості, щоб платинові електроди були занурені в нього. З'єднують її з клемми моста Р-38, вимірюють опір розчину R_x .

Постійну чарунки вираховують за формулою:

$$\varphi = \kappa_{0,02н. KCl} \cdot R_x.$$

Питома електропровідність κ для певної концентрації розчину KCl при даній температурі є величиною сталою, наприклад:

При температурі 20 °С $\kappa_{0,02н. KCl} = 0,00250 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Далі вимірюють опір розчинів слабких електролітів (CH_3COOH і NH_4OH). Перед вимірюванням чарунку промивають дистильованою водою і відповідним розчином електроліту.

Вимірявши опір, розраховують питому (κ) і еквівалентну (λ_v) електропровідності для кожного розчину електроліту. За сумою рухливостей катіону і аніону даного електроліту знаходять еквівалентну електропровідність розчину при безмежному розведенні (λ_∞). Потім вираховують ступінь (α) і константу (K) іонізації електроліту, а також концентрацію іонів у розчині ($C_{іон.} = C_{ел.} \cdot \alpha$).

На основі одержаних даних роблять висновок про відносну силу слабого електроліту.

Методика кондуктометричного визначення хлоридної та ацетатної кислот при їх сумісній присутності

Забарвлений розчин суміші кислот вливають у кондуктометричну чарунку, розводять дистильованою водою до об'єму, при якому платинові електроди занурені в розчин, і вимірюють опір. До даного розчину з бюретки додають по 1 мл 0,1 н. розчину $NaOH$ і після кожного додавання, перемішуючи рідину, вимірюють опір. Закінчення титрування соляної кислоти відповідає початку деякого зменшення опору після його помітного зростання на початку титрування.

При досягненні другої точки-еквівалентності (для CH_3COOH) опір почне різко зменшуватись. Після цього титрування продовжують, додаючи ще 3–4 рази по 1 мл розчину $NaOH$.

Будують криву титрування, відкладаючи на осі абсцис об'єм робочого розчину $NaOH$, а на осі ординат – опір. Через нанесені точки проводять лінії, продовжуючи їх до перетину. Графічно визначають точки еквівалентності та розраховують окремо кількість HCl і кількість CH_3COOH , що містяться в суміші.

Питання для повторення

1. Дати визначення питомої електропровідності розчину. Як залежить питома електропровідність від концентрації електроліту?
2. Що таке стала посудини і як її визначають?
3. Дати визначення еквівалентної електропровідності розчину. Як залежить еквівалентна електропровідність від розведення розчину?
4. Що таке рухливість іону? Чому рівна еквівалентна електропровідність при нескінченно великому розведенні?
5. Як визначити ступінь і константу дисоціації слабого електроліту за даними електропровідності?
6. Питома електропровідність $0,1$ н. розчину оцтової кислоти дорівнює $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\lambda_{\infty} = 350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Обчислити ступінь, константу дисоціації CH_3COOH і концентрацію іонів водню в розчині.
7. Еквівалентна електропровідність $0,01$ н. розчину хлориду барію дорівнює $123,94 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Вирахувати опір розчину, розташованого між електродами площею $0,865 \text{ см}^2$ кожний, якщо віддаль між ними $0,258 \text{ см}$.
8. Застосування кондуктометричного методу для дослідження забарвлених та каламутних розчинів.
9. Кондуктометричний контроль технологічного процесу при виробництві цукру.
10. Як визначити вологість зерна з допомогою кондуктометричного методу?

3.10. Поляррографія

При зануренні металічної пластинки у розчин електроліту на межі розділу фаз утворюється подвійний електричний шар і виникає рівноважний електродний потенціал. При під'єднанні цього електрода до негативного полюса джерела постійного електричного струму величина потенціалу зростає, що призведе до відновлення речовини, що знаходиться в розчині. Якщо цей електрод приєднати до позитивного полюса, то позитивний потенціал зростає, що призведе до окиснення речовини. Отже, зміна величини потенціалу електрода відносно його рівноважного значення викликає односторонній процес відновлення або окиснення. Щоб почався процес електролізу, до електродів потрібно прикласти певну напругу, яка називається *напругою розкладу*.

Зміна потенціалу електрода порівняно з його рівноважним потенціалом називається поляризацією електрода і визначається рівнянням:

$$E = E_i - E_{\text{рівн.}}$$

де E_i – потенціал поляризованого електрода;

$E_{\text{рівн.}}$ – рівноважний потенціал.

Поляризація електродів зумовлена процесами, що протікають на них.

Процес відновлення іонів на катоді складається з наступних етапів:

– перенесення іонів з об'єму електроліту в приелектродний шар, що здійснюється або шляхом міграції (перенесення струмом), або шляхом молекулярної дифузії;

– відновлення іонів у приелектродному шарі.

Швидкість електрохімічної реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії. Якщо найповільнішою стадією є перенесення іонів, то виникає різниця в концентрації електроліту біля поверхні електрода і в об'ємі розчину, що призводить до зміни потенціалу електрода порівняно з його рівноважним значенням, тобто настає *концентраційна поляризація*.

Метод аналізу, при якому використовуються процеси поляризації на ртутному або іншому електроді, називається *поляррографічним*. Він базується на вимірюванні сили струму, що виникає при окисненні або відновленні речовини на поверхні ртутного крапельного електрода. Іншими словами, в основі методу лежить залежність між характером поляризації ртутного крапельного електрода і складом середовища, в якому знаходиться електрод.

Для проведення поляррографічного аналізу монтують електричне коло з двох електродів, поверхня одного з яких у багато разів більша за поверхню другого.

Схема полярографічної установки наведена на рис.101. Від акумулятора 1 до реостата 3 прикладають напругу до електролітичної чарунки 7, яка містить ртутний крапельний катод 5 і ртутний анод 6 з великою поверхнею (донна ртуть). Відношення поверхні ртутного крапельного катода і анода близько 1:1000.

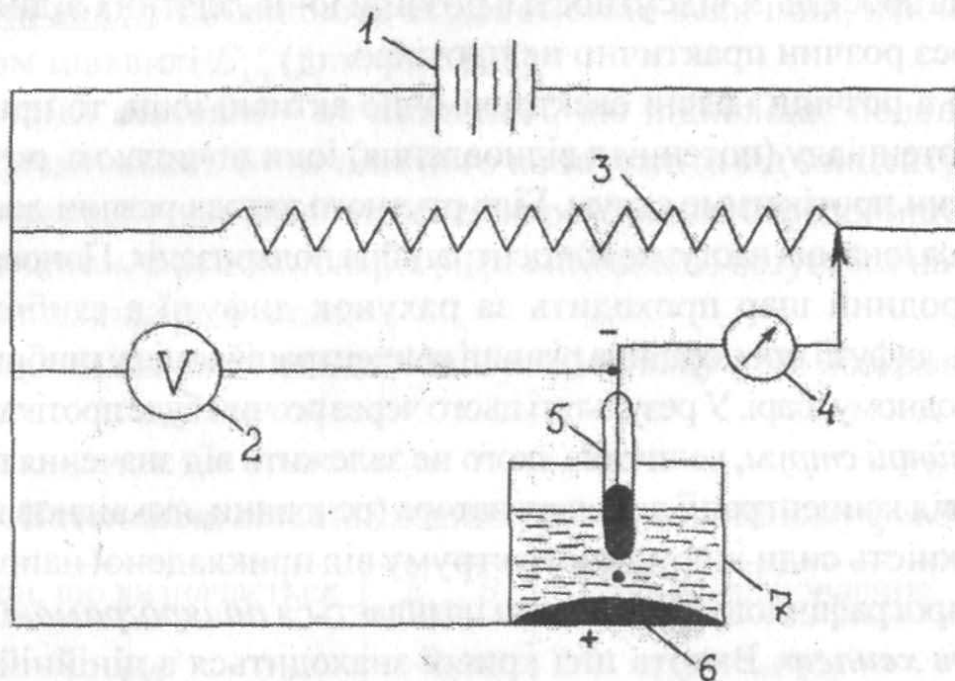


Рис.101. Схема полярографічної установки:

- 1 – акумулятор; 2 – вольтметр; 3 – опір (реостат); 4 – гальванометр;
 5 – ртутний крапельний електрод; 6 – донна ртуть (електрод);
 7 – електролітична чарунка.

Прикладена до чарунки напруга викликає поляризацію як катода, так і анода і витрачається також на проходження струму через розчин:

$$E = E_a - E_k + i \cdot R,$$

де i – сила струму;
 R – опір розчину.

Оскільки анод має велику поверхню, густина струму на ньому невелика і його можна практично вважати неполяризованим, тобто $E_a = 0$.

Для зменшення складника $i \cdot R$ в електролітичну чарунку вносять електроліт (фон), вибраний з таким розрахунком, щоб іони цього електроліту відновлювались при більш негативному потенціалі, ніж дана речовина. Тому напруга, що йде на чарунку, практично цілком витрачається на поляризацію катода, який має невелику поверхню, тобто значення поляризуючої ЕРС дорівнює потенціалу електрода, що поляризується ($E = -E_k$).

Введення додаткового електроліту (фону) різко зменшує міграційний рух (рух іонів під дією електростатичного поля катоду). Тому переміщення іонів до катоду здійснюється практично за рахунок дифузії.

За плавного підвищення напруги, що прикладається до чарунки, потенціал катода зростає. У відсутності в розчині іонів, здатних відновлюватись, струм через розчин практично не протікає.

Якщо в розчині наявні електрохімічно активні іони, то при досягненні певного потенціалу (потенціал відновлення) іони починають розряджатись і через розчин протікатиме струм. Біля ртутного катода розчин досить швидко збіднюється іонами і настає концентраційна поляризація. Поповнення іонів у приелектродний шар проходить за рахунок дифузії з глибини розчину. Швидкість дифузії пропорційна різниці концентрацій іонів у глибині розчину і в приелектродному шарі. У результаті цього через розчин буде протікати *граничний* або *дифузійний струм*, величина якого не залежить від значення потенціалу, а залежить від концентрації деполіаризатора (речовини, яка відновлюється).

Залежність сили дифузійного струму від прикладеної напруги виражається полярографічною кривою, яка називається *полярограмою* або *полярографічною хвилею*. Висота цієї кривої знаходиться в лінійній залежності від концентрації речовини, яка відновлюється. На рис. 102 наведена типова полярографічна хвиля.

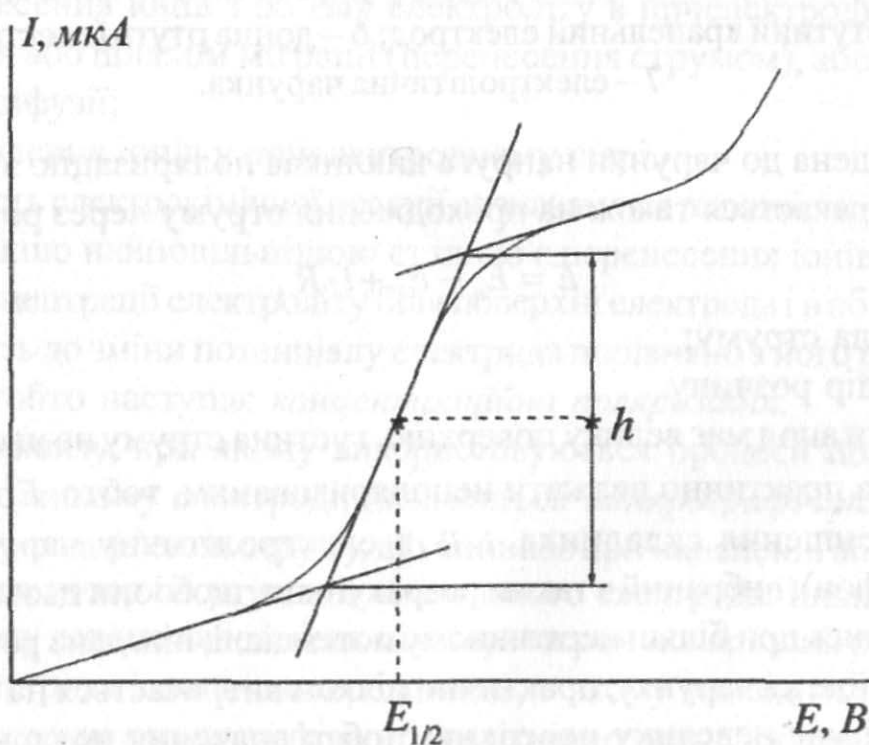


Рис. 102. Полярографічна хвиля.

Висоту хвилі визначають таким чином: проводять три дотичні, в точках їх перетину проводять лінії, паралельні до осі абсцис, h – висота хвилі.

За допомогою полярограми можна здійснити якісний і кількісний аналізи електрохімічно активної речовини.

Якісний аналіз здійснюють за допомогою величини, яка називається потенціалом півхвилі $E_{1/2}$ (див. рис.102).

Потенціал півхвилі – це потенціал, що відповідає половині висоти полярографічної хвилі. Величина його не залежить від концентрації іонів у розчині та визначається лише природою речовини і середовищем (фоном).

Таким чином, якісний полярографічний аналіз базується на визначенні потенціалу півхвилі речовини.

Потенціали півхвилі деяких іонів у аміачному фоні наведені в табл.12.

Таблиця 12

Потенціали півхвилі деяких іонів в амонійному фоні

Іон, що визначається	$E_{1/2}, B$	Ступінь відновлення
Cd^{2+}	-0,74	$Cd^{2+} \rightarrow Cd^0$
Cu^{2+}	-0,20	$Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$
Zn^{2+}	-1,38	$Zn^{2+} \rightarrow Zn^0$

В основу кількісного полярографічного визначення закладена залежність величини дифузійного струму (висоти полярографічної хвилі) від концентрації речовини, що відновлюється.

Ця залежність виражається рівнянням Ільковича:

$$I_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C,$$

де I_d – сила дифузійного струму, $мкА$ ($1мкА = 10^{-6} A$);

n – число електронів, які беруть участь у процесі відновлення;

D – коефіцієнт дифузії, $см^2 \cdot с^{-1}$;

m – маса ртуті, яка витікає з капіляру за 1 с, $мг$;

t – час утворення краплі, $с$;

C – концентрація, $ммоль/л$.

Добуток ($m^{2/3} \cdot t^{1/6}$) називають *сталюю капіляра*.

Об'єднуючи сталі величини в коефіцієнт K , можна записати, що $I_d = K \cdot C$ тобто існує лінійна залежність між концентрацією речовини і силою дифузійного струму:

$$C = \frac{I_d}{605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}$$

На жаль, коефіцієнти дифузії стосовно умов полярографічного аналізу визначені для невеликої кількості речовин, тому розрахунковий метод визначення концентрації має обмежене застосування.

У полярографії для кількісного визначення речовини найчастіше використовують методи калібрувального графіка, стандартів та добавок.

Метод калібрувального графіка. Готують декілька стандартних розчинів речовини, що визначається, з різною, але відомою концентрацією. Для кожного розчину знімають полярограму і визначають величину граничного струму. За одержаними даними будують калібрувальний графік у координатах "сила струму (висота полярографічної хвилі) – концентрація" (рис.103).

Потім вимірюють висоту хвилі (h_x) для аналізованого розчину і за допомогою калібрувального графіка визначають його концентрацію (C_x).

Метод стандартів. Знімають полярограми розчину, що досліджується, і стандартного (з відомою концентрацією) розчину. Для кожного з них можна записати:

$$h_x = K \cdot C_x; \quad h_{ст.} = K \cdot C_{ст.}$$

За однакових умов досліду коефіцієнт K однаковий для двох розчинів

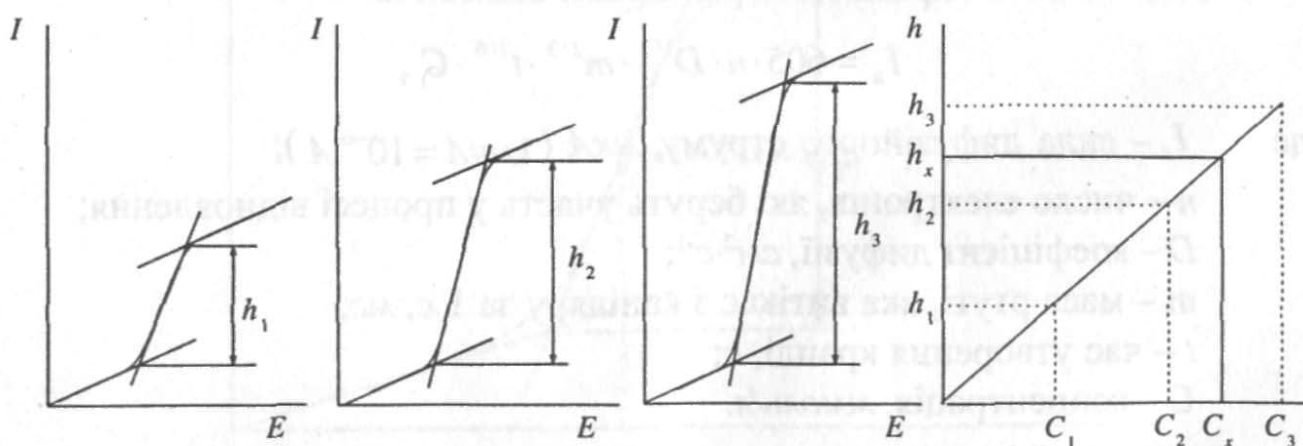


Рис.103. Висота хвилі для стандартних розчинів і калібрувальний графік.

З наведених рівнянь вираховуємо невідому концентрацію C_x :

$$C_x = \frac{h_x \cdot C_{ст.}}{h_{ст.}}$$

Метод добавок. Знімають полярограму розчину і визначають висоту хвилі h_x . Потім до розчину додають стандартний розчин з таким розрахунком, щоб висота хвилі зроста не менш, ніж удвічі. Знову знімають полярограму і вимірюють висоту хвилі $h_{x+ст.}$:

$$h_x = K \cdot C_x; \quad h_{x+ст.} = K(C_x + C_{ст.}).$$

Розв'язуємо це рівняння відносно C_x :

$$\frac{h_x}{h_{x+ст.}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст.}}$$

звідки

$$C_x = C_{ст.} \cdot \frac{h_x}{h_{x+ст.} - h_x}$$

Перевагою полярографічного методу аналізу є можливість визначення відразу декількох речовин з одного розчину, потенціали відновлення яких відрізняються не менше ніж на 0,2–0,3 В. Висота хвилі кожної речовини не залежить від присутності інших іонів.

Застосування полярографічного методу

Полярографічний метод аналізу застосовують для визначення малих кількостей речовин з концентрацією порядку від 10^{-2} до 10^{-6} моль/л. Використання нових різновидів класичної полярографії – *осцилополярографії*, *полярографії із змінним струмом* і *амальгамної полярографії* – дозволяє визначити елементи за концентрацій 10^{-7} – 10^{-9} моль/л, що надзвичайно важливо для аналізу високочистих речовин.

Полярографічний метод аналізу застосовується при дослідженні продовольчих продуктів і деяких матеріалів, що йдуть на виробництво непродовольчих товарів. Наприклад, для визначення мікроелементів, альдегідів, пероксидних сполук, кисню, при дослідженні поліамідних волокон, при визначенні складу металічних виробів, сплавів та ін.

Амперометричне титрування

Залежність сили струму від концентрації речовини, що відновлюється чи окиснюється на відповідному електроді, може бути використана для

встановлення точки еквівалентності в титриметричному аналізі. Подібний метод аналізу називається **амперометричним титруванням**. Метод ґрунтується на вимірюванні величини дифузійного струму, що змінюється із зміною концентрації речовини, що визначається, або використаного реагента. Ознакою закінчення титрування є зменшення дифузійного струму до нуля або, навпаки, початок зростання сили струму від нуля. У всіх випадках поблизу точки еквівалентності спостерігається згин кривої титрування.

Як індикаторний електрод, в амперометричному титруванні поряд із ртутним крапельним електродом використовують електроди, виготовлені з непористих модифікацій графіту – пірографіту, скловуглецю. Як електрод порівняння найчастіше використовують хлорсрібний або каломельний електрод. Важливою вимогою до електрода порівняння в амперометричному титруванні є його велика поверхня, що необхідна для запобігання поляризації.

Перед титруванням випробовують здатність речовин до електродної реакції. Для цього знімають окремо вольтамперні криві для обох розчинів (речовини, що визначається, і титранту). На основі одержаних даних встановлюють потенціал, при якому потрібно проводити титрування. Величина його повинна відповідати граничному дифузійному струмові електро-активної речовини. У випадку використання ртутного крапельного електрода для встановлення величини потенціалу індикаторного електрода можна використати табличне значення потенціалу півхвилі речовини, встановивши потенціал поляризації на 100–300 мВ більш від'ємним (у випадку відновлення речовини).

При титруванні обов'язковою умовою є дотримання сталого потенціалу індикаторного електроду. Після додавання чергової порції робочого розчину, фіксують значення дифузійного струму і за одержаними даними будують криву титрування в координатах “величина дифузійного струму – об'єм долитого реагенту (в мл)”. Точку еквівалентності знаходять графічно, проводячи дотичні до кривої титрування, опускаючи перпендикуляр з точки їх перетину на вісь абсцис.

В амперометричному титруванні використовують реакції осадження, утворення малодисоційованих (комплексних) сполук і реакції окиснення-відновлення.

Для реакцій осадження характерні три типи кривої титрування (рис. 104).

1. На електроді відновлюється речовина, що визначається, а реагент, яким титрують, не відновлюється (рис. 104, а).

2. На електроді відновлюється реагент, речовина не відновлюється (рис. 104, б).

3. В електродній реакції беруть участь обидві речовини, що взаємодіють між собою (рис. 104, в).



Рис. 104. Криві амперометричного титрування.

Криві титрування при використанні окисно-відновних реакцій в амперометричному титруванні також матимуть різний вигляд залежно від електродних процесів для компонентів реакції, підбраного потенціалу електрода тощо. Наприклад, якщо речовина (чи реагент) відновлюється на електроді, то криві титрування збігаються з кривою *a* чи *б* (рис. 104).

Амперометричне титрування можна використати для визначення полярографічно неактивних речовин. Для цього до розчину додають спеціальний реагент-індикатор, здатний до електродної реакції. Індикатор реагує з титрантом після того, як прореагує речовина, що досліджується. Титрування в цьому випадку проводять за потенціалом, що відповідає граничному струмові індикатора. Наприклад, при амперометричному титруванні алюмінію розчином фториду, як індикатор використовують розчин солі заліза (III). Оскільки іони алюмінію утворюють з фторидом стійкіший комплекс, ніж іони заліза (III), то спочатку взаємодіють іони алюмінію. Після того, як весь алюміній прореагує з фторид-іоном, у реакцію вступають іони заліза. Починає зменшуватись дифузійний струм і на кривій титрування з'являється згин, що відповідає точці еквівалентності (рис. 105).

В амперометричному титруванні досить широко використовують органічні реагенти, зокрема, комплексо́ни. Так, за допомогою комплексона III, який з багатьма іонами утворює комплексні сполуки, амперометрично визначають кальцій, вісмут, мідь, свинець, цинк, нікель, залізо, марганець. Титрування здійснюють за граничним струмом іона, що визначається.

Основною перевагою амперометричного титрування є його значно вища чутливість порівняно з класичною полярографією та потенціометрією. Метод

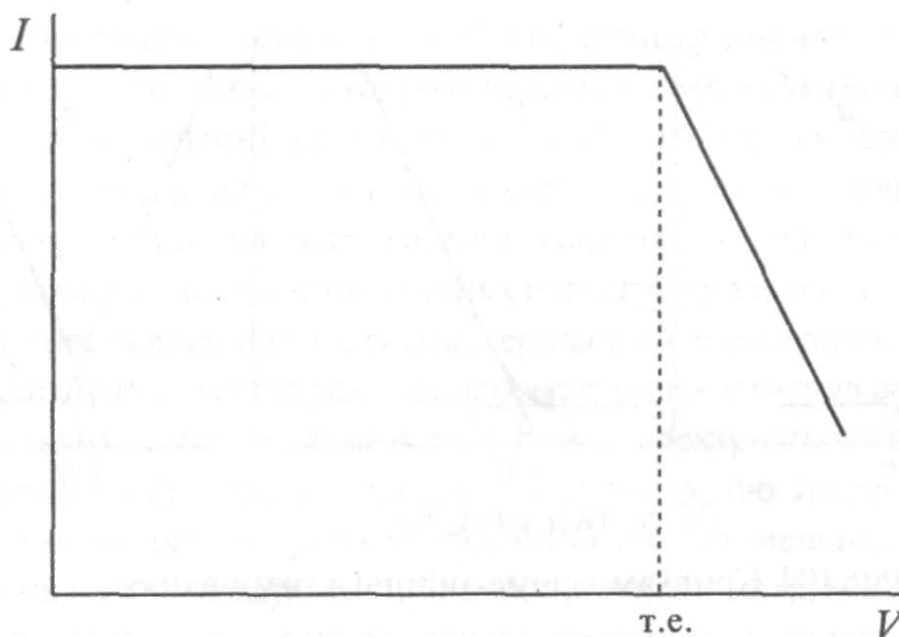


Рис.105. Крива титрування за індикаторним методом.

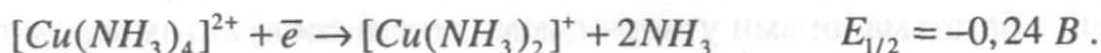
досить селективний. Змінюючи потенціал відновлення (окиснення) речовини, при якому проводиться титрування, можна одночасно визначити декілька компонентів у суміші без їх попереднього розділення.

Оскільки амперометричне титрування є одним із різновидів полярографії, то апаратурне обладнання для його здійснення використовується в основному таке ж, як і для полярографічного аналізу.

Методика полярографічного визначення міді за допомогою калібрувального графіка

При відсутності комплексантів мідь відновлюється на ртутному крапельному електроді за рівнянням $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$, утворюючи одну полярографічну хвилю. На фоні таких електролітів як KNO_3 і $NaClO_4$, потенціал півхвилі відновлення міді відносно каломельного електроду дорівнює $+0,020\text{ В}$. У цих умовах, як відомо, дає полярографічну хвилю кисень, що створює певні перешкоди при визначенні міді.

Значно зручніше визначати мідь у присутності амонійно-буферної суміші. У цих умовах відновлення міді протікає у дві стадії:



Як правило, визначення проводять за другою хвилею $E_{1/2} = -0,50\text{ В}$. Для побудови калібрувального графіка знімають декілька полярограм для розчинів

з різною концентрацією міді. У цих же умовах знімають полярограму аналізованого розчину і за побудованим графіком знаходять концентрацію міді.

У 5 мірних колб місткістю 50 мл поміщають відповідно 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного розчину сульфату міді. У кожену колбу додають по 25 мл розчину фону, 10 крапель желатину, доводять водою розчин до позначки і перемішують. Потім 20–25 мл розчину послідовно, починаючи з меншої концентрації, переносять в чистий електролізер, пропускають через нього водень (азот) протягом 10–15 хв і знімають полярограми. Вимірюють висоту хвилі й за калібрувальним графіком знаходять вміст міді в розчині.

Методика полярографічного визначення карбонільних груп у плодах і овочах методом добавок

Карбонільні групи (альдегіди, кетони, хінони) відновлюються на ртутному крапельному електроді. Відновлення альдегідів протікає при більш позитивному потенціалі, ніж кетонів, що дає можливість визначити альдегіди в різних товарознавчих об'єктах полярографічним методом.

10 г плодів або овочів, зважених на аналітичних вагах, подрібнюють і витискають сік. Потім центрифугують, переносять в мірну колбу місткістю 50 мл, додають 10 крапель желатину і розчином фону $LiOH$ доводять до позначки. В електролізер наливають декілька мілілітрів розчину, продувають через нього 10–15 хв азот і знімають полярограму.

До другої порції соку, одержаного в аналогічних умовах, додають таку кількість стандартного розчину (добавки), щоб висота полярографічної хвилі зросла приблизно вдвічі. Виконавши всі операції, як і з попереднім розчином, знімають полярограму.

За формулою $C_x = C_{ст.} \cdot \frac{h_x}{h_{x+ст.} - h_x}$, г/мл вираховують концентрацію альдегідних груп.

Питання для повторення

1. У чому суть полярографічного методу аналізу?
2. Полярографічна хвиля. Методика визначення висоти полярографічної хвилі.
3. Якісний полярографічний аналіз.
4. Суть кількісного полярографічного аналізу.
5. Застосування полярографічного методу аналізу для визначення слідових кількостей металів.
6. Використання полярографії для визначення карбонільних груп у плодах і овочах.

3.11. Хроматографія

Хроматографія – це метод розділення складних сумішей неорганічних та органічних речовин на окремі компоненти. Залежно від механізму розділення розрізняють *адсорбційну, розподільчу, осадкову та іонообмінну* хроматографію.

Адсорбційна хроматографія

Адсорбційна хроматографія поділяється на *рідинну адсорбційну хроматографію (РАХ)* і *газову адсорбційну хроматографію (ГАХ)*.

У рідинній адсорбційній хроматографії процес розділення складної суміші здійснюється на хроматографічній колонці, заповненій адсорбентом, наприклад, Al_2O_3 , MgO , CaO , $CaCO_3$ (нерухома фаза). Через колонку пропускають розчин суміші (рідка рухома фаза). Речовини, які мають високу адсорбційну здатність, розміщуються у верхній частині колонки, речовини з меншою адсорбційною здатністю – нижче. В результаті цього, по висоті стовпчика адсорбенту утворюються зони, насичені окремими компонентами суміші. Якщо компоненти мають різне забарвлення, то їх легко відрізнити візуально. Для виділення окремих компонентів стовпчик адсорбенту можна витіснити з трубки і розрізати на окремі частини, з яких адсорбовані компоненти переводять у розчин за допомогою відповідних розчинників. Другий метод розділення компонентів полягає у послідовному промиванні адсорбенту спеціально підібраними розчинниками, які розчиняють окремі компоненти. Розчинник, за допомогою якого вимивають окремі компоненти, називається *елюентом*, а процес вимивання – *елюванням*.

Основними вимогами до адсорбенту, є відсутність його хімічної взаємодії з розчинником, компонентами суміші, велика адсорбуюча здатність. Розчинник повинен добре розчиняти всі компоненти суміші, бути інертним відносно адсорбенту і аналізованих речовин, мінімально адсорбуватись на вибраному адсорбенті.

Газова адсорбційна хроматографія застосовується в газовому аналізі для розділення складних газових сумішей. Як адсорбенти газів найчастіше використовується вугілля, молекулярні сита (цеоліти), силікагелі та інші адсорбенти. Аналіз газових сумішей проводять на установці для газової хроматографії (рис.106). Газ-носій, звичайно водень, гелій або діоксид вуглецю, надходить з балона 1 через вентиль точного регулювання швидкості газового потоку 2 в адсорбційну колонку 4. На шляху газу у колонки в блоці 3 вводиться суміш. Компоненти суміші поглинаються адсорбентом колонки відповідно до їх адсорбційних властивостей. При дальшому про-

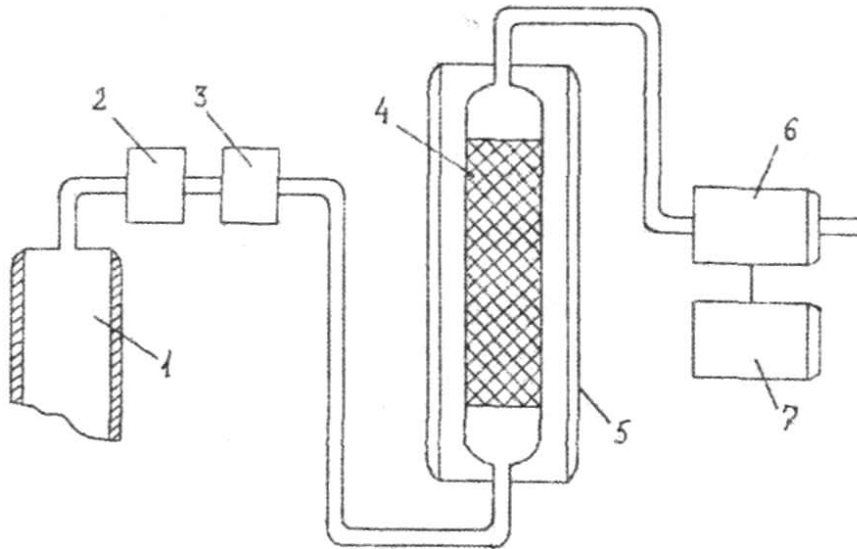


Рис.106. Установа для газової хроматографії:

1 – балон; 2 – вентиль; 3 – блок подачі речовини; 4 – адсорбційна колонка;
5 – термостат; 6 – детектор-аналізатор; 7 – самопишучий пристрій.

пусканні газу-носія поглинуті речовини починають ступінчасто десорбуватись і виноситись ним у детектор-аналізатор 6, який перетворює зміну складу газу в електричний сигнал, що записується самописним пристроєм. Крива адсорбційної хроматографії, що відображає залежність показів детектора від часу, називається *хроматограмою* (рис.107). За допомогою хроматограм проводять якісний і кількісний аналізи.

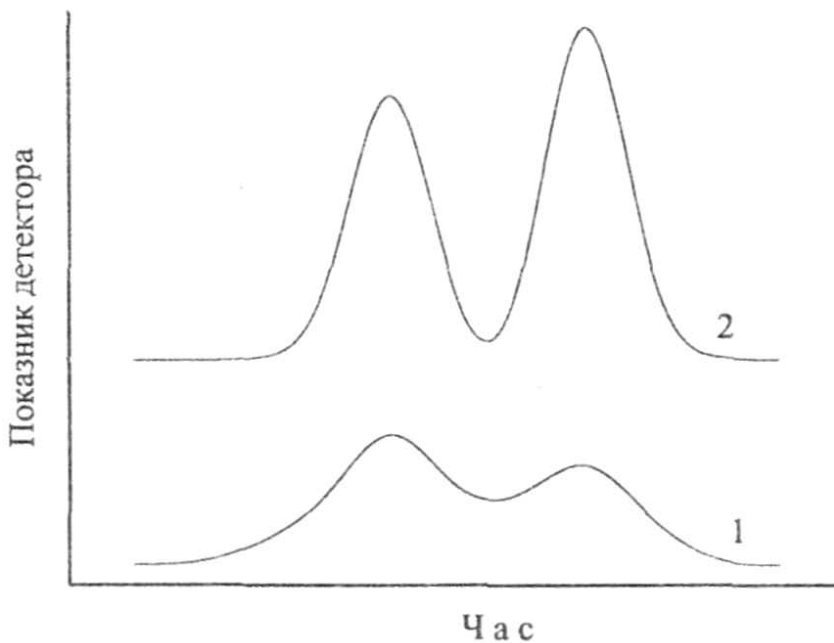
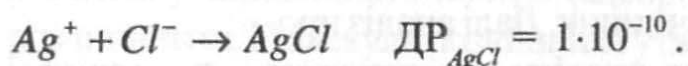
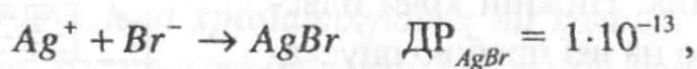


Рис.107. Криві адсорбційної (1) та розподільчої (2) хроматограм.

ють (суха колонка) або не висушують (мокра колонка). Носій повинен бути індиферентним до осадника, аналізованих речовин і осадів, що утворюються. Осадник має адсорбуватися на носії, бути індиферентним відносно нього і утворювати малорозчинні сполуки з аналізованими речовинами. Через колонку пропускають суміш двох або більше речовин, які реагують з осадником, і утворюють відповідні осади. У верхній зоні колонки утворюється осад з найменшою розчинністю, а в нижній – осад з найбільшою розчинністю. Ці зони можуть бути послідовно вимиті з колонки розчинником, у результаті чого суміш розділиться.

Наприклад, для розділення бромід- і хлорид-іонів як осадник можна використати $AgNO_3$. При пропусканні через колонку розчину, який містить іони Br^- і Cl^- , випадуть осади: $AgBr$ – у верхній зоні і $AgCl$ – у нижній зоні:



Відношення концентрації іонів Br^- і Cl^- у насиченому розчині дорівнюватиме добутковій розчинності утворених осадів:

$$\frac{[Br^-]}{[Cl^-]} = \frac{ДР_{AgBr}}{ДР_{AgCl}}.$$

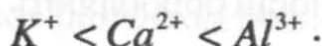
Звідси видно, що менш розчинна сіль $AgBr$ буде випадати в осад до того часу, поки відношення концентрацій іонів Br^- і Cl^- не дорівнюватиме відношенню добутків розчинності цих солей.

Адсорбція іонів та іонообмінна хроматографія

Окрім адсорбції нейтральних молекул на твердій поверхні часто спостерігається адсорбція іонів, які знаходяться в розчині. Цей процес складніший, ніж адсорбція молекул. За однакової зарядності краще адсорбуються іони з більшим радіусом, оскільки вони легше поляризуються і менш схильні до гідратації. За зростаючою здатністю адсорбуватись, однозарядні та дво-зарядні катіони розміщуються в послідовності:



У випадку іонів різного заряду сильніше адсорбуються ті, заряд яких вищий:



Цікавою є адсорбція іонів поверхнями різних кристалів, що спричинює добудову кристалічної решітки лише тими іонами, які входять до складу кристалу (правило Пескова-Фаянса). Наприклад, осад $AgBr$, одержаний за реакцією $AgNO_3 + KBr \rightarrow AgBr + KNO_3$, добре адсорбує іони Br^- і Ag^+ .

Адсорбція іонів має вибірковий (селективний) характер і переважно є незворотною. Часто адсорбція іонів супроводжується іонним обміном. Тверда фаза поглинає іони, які містяться в розчині, і виділяє еквівалентну кількість інших катіонів або аніонів. До іонного обміну здатні деякі природні речовини, а також штучно добути високомолекулярні речовини – іонообмінні смоли. Іонообмінні смоли мають об'ємну сітчасту структуру, містять активні групи, здатні до іонного обміну, і поділяються на *катіоніти*, які обмінюють катіони, і *аніоніти*, що обмінюють аніони. Активними групами в структурі катіонітів можуть бути $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$ (від фенолів) та ін. Активні групи в структурі аніонітів: $-NH_3OH$, $>NH_2OH$, $\equiv NHOH$ та ін.

Частинки катіоніту та аніоніту зображені на рис.109.

Іонний обмін на катіоніті й аніоніті можна зобразити відповідними схемами:

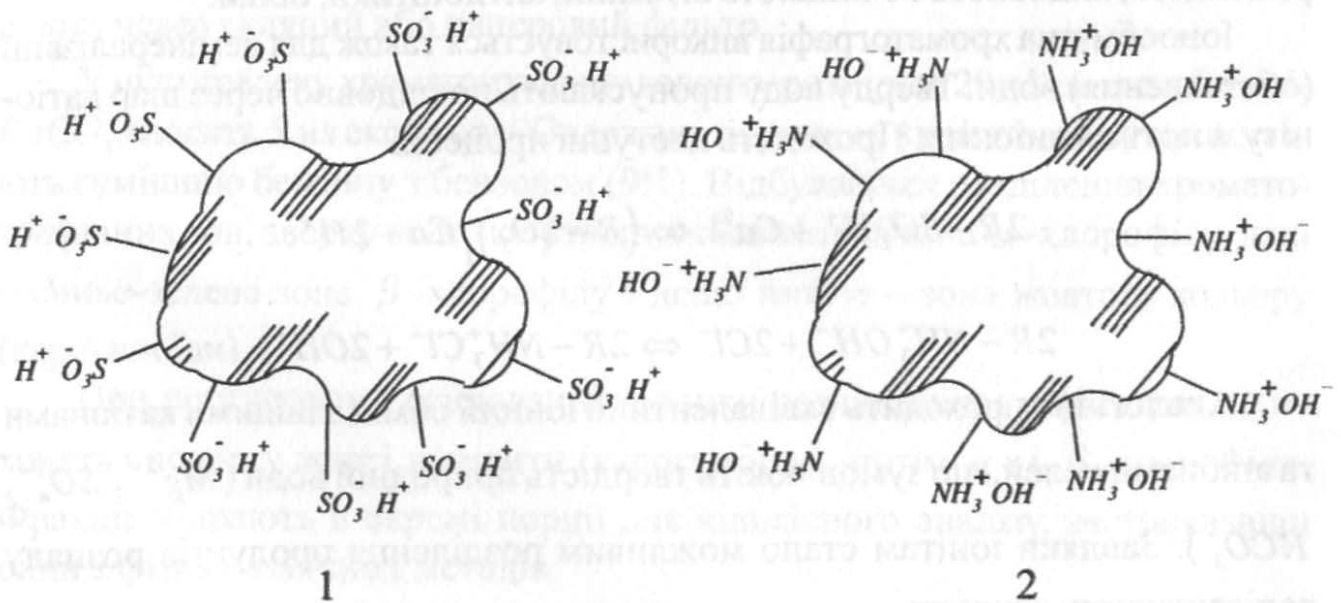
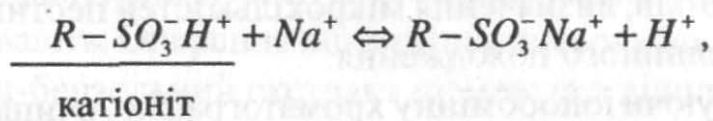


Рис.109. Частинки катіоніту (1) та аніоніту (2).



аніоніт

Відомі також іоніти, які мають амфотерні властивості. Амфотерні іоніти обмінюють катіони і аніони. Основним показником іонітів є їх обмінна ємність. Статична обмінна ємність виражається числом міліеквівалентів іонів, які поглинаються одним грамом сухого іоніту в статичних умовах. Динамічна обмінна ємність виражається числом міліеквівалентів іонів, які поглинаються 1 л іонітної смоли в динамічних умовах до проходження (просакування) іонів у фільтрат.

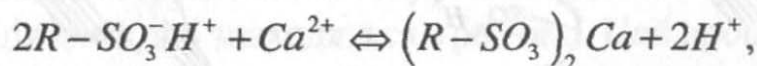
Застосування хроматографічного аналізу

Хроматографічний аналіз – універсальний метод розділення й аналізу складних сумішей органічних та неорганічних речовин. Він використовується для контролю якості багатьох харчових продуктів: визначення в них води, спиртів, альдегідів, ароматичних речовин, вищих жирних кислот, гербіцидів та пестицидів у плодах і овочах.

За допомогою розподільчої хроматографії проводять якісний і кількісний аналіз барвників, визначення мікрокількостей пестицидів у продуктах тваринного і рослинного походження.

Використовуючи іонообмінну хроматографію, очищають цукрові концентрати, виділяють цінні метали (*Au, Ag, Cu, Cr* та ін.) із залишків виробництва, виділяють і очищають вітаміни, антибіотики, білки.

Іонообмінна хроматографія використовується також для демінералізації (обезсолення) води. Тверду воду пропускають послідовно через шар катіоніту, а потім – аніоніту. Проходять наступні процеси:



Аналогічно проходить еквівалентний іонний обмін з іншими катіонами та аніонами солей, що зумовлюють твердість природної води (Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^-). Завдяки іонітам стало можливим розділення продуктів розпаду радіоактивних речовин.

Методика розділення пігмента хлорофілу методом адсорбційно-рідинної хроматографії

Хлорофіл – зелений пігмент рослин – складається з суміші декількох компонентів. При пропусканні розчину хлорофілу через хроматографічну колонку проходить вибіркова адсорбція і розділення компонентів відповідно до їх адсорбційної здатності (на каротиноїди, α -хлорофіл, β -хлорофіл).

3–5 г свіжого зеленого або 1 г сухого листа поміщають у фарфорову ступку і добре розтирають. Для покращення розтирання додають кварцовий пісок або дрібне скло. До одержаної маси додають 15 мл суміші бензину з бензолом (9:1) і 10 мл ацетону, знову добре розтирають і перемішують. Далі суміш кількісно переносять на скляний фільтр № 2, ополіскуючи ступку ацетоном. Екстракт пігментів відфільтровують. Залишену на фільтрі масу промивають декількома пропорціями ацетону (по 5 мл) до повного знебарвлення фільтрату.

Одержаний після фільтрування екстракт пігментів переносять з колби в ділильну лійку і додають 50 мл дистильованої води для відокремлення ацетону. Рідину в ділильній лійці легко перемішують (щоб запобігти утворенню стійкої емульсії) і, після помітного розшарування рідин, нижню фазу (вода-ацетон) зливають. Операцію відмивання ацетону водою повторюють 8–10 разів. Бензин-бензольний екстракт пігментів з ділильної лійки переносять у колбу місткістю 50 мл і додають 2–3 г прожареного сульфату натрію для повного висушування від залишків води. Екстракт відфільтровують через скляний або паперовий фільтр.

У підготовлену хроматографічну колонку розміром 20×1 см з сорбентом CaCO_3 вносять 5 мл екстракту. Одержану первинну хроматограму промивають сумішшю бензину з бензолом (9:1). Відбувається розділення хроматографічних зон, зверху колонки утворюється зелена зона α -хлорофілу, далі – синьо-зелена зона β -хлорофілу і дещо нижче – зона жовтого кольору (каротиноїди).

При поступовому елююванні колонки розчинником у фільтрат переходять спочатку жовті пігменти (каротиноїди), потім α - і β -хлорофіли. Фракції збирають в окремі порції для кількісного аналізу, застосувавши один з фізико-хімічних методів.

Методика розділення суміші барвників за допомогою паперової розподільчої хроматографії

Вирізають смужку фільтрувального паперу завширшки 1,5–2 см і довжиною 20 см. На відстані 2 см від кінця смужку паперу обрізають з обох сторін так, щоб ширина її складала ~ 1 см. Вище звуженого місця піпеткою на смужку наносять краплю розчину суміші барвників (метилвіолет, метилоранж, метиленовий синій). І на цьому місці (лінія старту) ставлять мітку олівцем. Смужку опускають в підготовлену пробірку з розчинниками так, щоб її вузька частина покрилась сумішшю розчинників (етанол, бутанол, вода), що знаходяться на дні пробірки. Пробірку закривають корком. Під дією капілярних сил рухомий розчинник піднімається і захоплює суміш барвників. Складові компоненти суміші рухаються з різною швидкістю і тому поступово розділяються (вихідна пляма розділяється на три окремі забарвлені плями).

Коли розчинник піднімається на висоту 10–15 см, смужку виймають з пробірки. Вимірюють відстань, пройдену розчинником і кожним компонентом суміші.

Для окремих компонентів визначають коефіцієнт розподілу R_f :

$$R_f = \frac{L_x}{L_p},$$

де L_x – відстань, пройдена одним з компонентів суміші;

L_p – відстань, пройдена розчинником.

Методика розділення суміші амінокислот за допомогою паперової розподільчої хроматографії

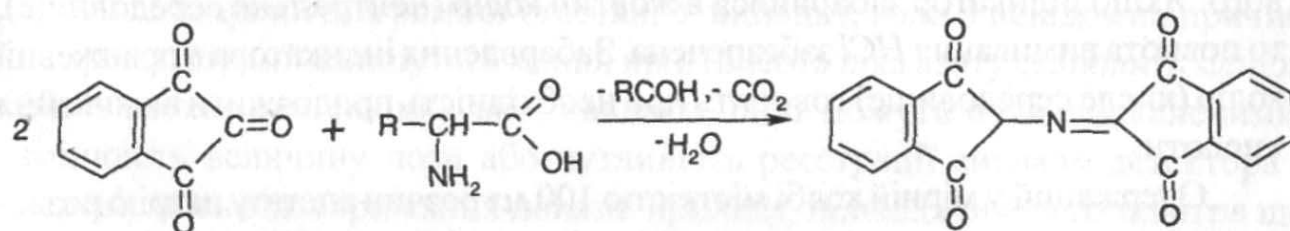
У шкіряному і хутровому виробництвах використовують сировину біологічного походження, основною складовою частиною якої є білки. При вивченні гідролізатів білкових речовин для ідентифікації амінокислот широко використовують хроматографічний метод аналізу.

На смужку хроматографічного паперу розміром 10×25 см на відстані 5 см від краю простим олівцем проводять лінію (лінія старту). Смужку складають у формі циліндра і закріплюють шпильками.

На лінію старту посередині смужки наносять краплю розчину суміші амінокислот. Підготовлений хроматографічний папір закріплюють у циліндрі, який герметично закривається. Нижній край паперу повинен торкатися

розчинника, налитого у ванночку на дні циліндра. Органічний розчинник повільно дифундує вздовж смужки паперу, захоплюючи за собою відповідні амінокислоти. Внаслідок різної розчинності амінокислоти переміщуються з різною швидкістю і за певний час піднімаються на різну висоту, що призводить до їх розділення. Коли фронт розчинника буде на відстані 1,5–2,0 см від верхнього краю паперу, папір виймають з циліндра і підсушують для випаровування розчинника. Висушену хроматограму “проявляють” шляхом обробки її з пульверизатора розчином нінгідрину і нагрівають в сушильній шафі при температурі 60 °С протягом 5–10 хв. Там, де зосереджена та чи інша амінокислота, з'являється забарвлена пляма, яку обводять простим олівцем, оскільки з часом вона може знебарвитись.

Утворення забарвленої сполуки при взаємодії α -амінокислот з нінгідрином описується рівнянням:



Щоб визначити якісний склад суміші амінокислот, вираховують коефіцієнти розподілу R_f . Для цього заміряють висоту підняття розчинника L_p і відстань від лінії старту до центра кожної плями L_x :

$$R_f = \frac{L_x}{L_p}$$

Значення R_f для різних амінокислот наведені в таблиці 13.

Таблиця 13

Значення R_f для різних амінокислот

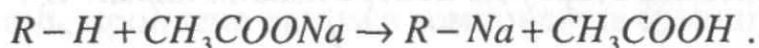
Амінокислота	R_f	Амінокислота	R_f
Аланін	0,60	Оксипролін	0,63
Аргінін	0,89	Оксилізін	0,66
Аспарагінова кислота	0,40	Пролін	0,88
Валін	0,78	Серин	0,36
Гліцин	0,41	Тирозин	0,51
Лейцин	0,84	Триптофан	0,75

Інколи, при визначенні речовин, користуються так званими мітчиками (еталонами). Мітчик – це чиста речовина, яка ймовірно може міститися в суміші. Мітчики наносять на лінію старту і потім порівнюють R_f мітчиків і компонентів суміші.

Методика визначення вмісту ацетату натрію в розчині за допомогою іонообмінної хроматографії

Через іонообмінну колонку, заповнену катіонітом, пропускають 30 мл 2 н. HCl . Здійснюється перетворення катіоніту в H -форму, здатну обмінювати іони водню. Через 3–5 хв розчин HCl випускають з колонки і промивають катіоніт від залишків вільної соляної кислоти дистильованою водою. Вимивання HCl забезпечується пропусканням 200–250 мл води через колонку. Повноту вимивання перевіряють за допомогою метилового оранжевого. Якщо індикатор забарвився в жовтий колір (нейтральне середовище), то повнота вимивання HCl забезпечена. Забарвлення індикатора в оранжевий колір (кисле середовище) говорить про необхідність продовжити вимивання кислоти.

Одержаний у мірній колбі місткістю 100 мл розчин ацетату натрію розводять дистильованою водою до позначки і перемішують. Піпеткою на 10 мл відбирають з колби аліквоту розчину ацетату натрію і переносять в іонообмінну колонку. На катіоніті відбувається іонний обмін



Через 3–5 хв. утворену в результаті іонного обміну оцтову кислоту випускають з колонки в конічну колбу місткістю 250 мл. Залишки CH_3COOH вимивають в цю ж колбу дистильованою водою. Після пропускання через колонку близько 150–200 мл дистильованої води, перевіряють повноту вимивання CH_3COOH за допомогою індикатора метилового оранжевого.

Зібраний у конічній колбі розчин кислоти відтитровують титрованим розчином лугу в присутності індикатора фенолфталеїну.

Вміст ацетату натрію в одержаній пробі в грамах розраховують за формулою:

$$a = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot E_{CH_3COONa} \cdot V_{\text{мірної колби}}}{1000 \cdot V_{\text{піпетки}}}$$

Методика кількісного аналізу повітря на вміст основних компонентів з використанням газової хроматографії

Хроматографічний аналіз повітря проводять на колонках, заповнених молекулярними ситами (цеолітами). Основні компоненти повітря (азот і кисень з невеликою кількістю аргону) легко розділяються при застосуванні детектора-катарометра. Одержані хроматограми розшифровують методом нормування з коефіцієнтом поправки, попередньо вирахувавши площі піків.

Хроматографічну колонку поміщають в термостат приладу, створюють тиск газу-носія на виході в колонку 1 атм, перевіряють систему газових ліній; вмикають прилад і виводять його на рекомендований режим роботи.

При стабільній нульовій лінії вводять в колонку першу пробу повітря. На хроматограмі повинні бути зареєстровані два розділених піки азоту і кисню з аргонем. Більший з них (пик азоту) за висотою повинен займати 75–90 % ширини діаграмної стрічки. У випадку, коли з невідомих причин на хроматограмі запишуться менші піки (висота піка азоту становить менше 50 % шкали самописця), або, навпаки, піки можуть бути зашкаленими, змінюють величину дози або чутливість реєстрації сигналу детектора і перевіряють відтворювання показів приладу, проводячи аналіз повітря ще 2–4 рази.

Кількісну обробку хроматограм здійснюють методом калібрування з коефіцієнтом поправки за площею піків. Одержані результати порівнюють з істинним значенням вмісту азоту і кисню в повітрі за масою і об'ємом.

Питання для повторення

1. Навести класифікацію методів хроматографічного аналізу за механізмом розділення.
2. Які теоретичні засади молекулярно-адсорбційної хроматографії? Пояснити, чому границя розділу фаз гетерогенної системи має надлишок вільної енергії.
3. У чому суть газової і рідинної адсорбційної хроматографії?
4. Які методи кількісного визначення складу суміші в газовій і газорідній хроматографії ви знаєте? Навести приклади.
5. Охарактеризувати розподільчу хроматографію за способом розділення (на колонці, на папері, в тонкому шарі адсорбенту).
6. Навести приклади розділення суміші за допомогою осадкової хроматографії.

7. Викласти закономірності адсорбції іонів на твердій поверхні і суть іоно-обмінної хроматографії.
8. У чому суть іонітної демінералізації води?
9. Охарактеризувати методику розділення суміші барвників за допомогою паперової розподільчої хроматографії.
10. Навести приклади розділення суміші амінокислот хроматографічним методом.

3.12. Дисперсійний аналіз

Дисперсійний аналіз дає можливість визначити полідисперсність системи, розміри найменшої та найбільшої частинок, встановлює, якого розміру частинок найбільше, відсотковий вміст частинок порошку в заданих інтервалах радіусів (який його фракційний склад). Таким чином, за допомогою дисперсійного аналізу визначають характер розподілу частинок за розмірами. Якість багатьох товарознавчих об'єктів визначається їх дисперсністю. Від ступеня дисперсності залежить якість цементу, покривна здатність барвників, міцність наповнених гум тощо.

Мета дисперсійного аналізу – визначення інтегральної $q(r)$ і диференціальної $F(r)$ функцій розподілу маси частинок за розмірами і, на їх основі, побудову інтегральної і диференціальної кривих розподілу. Аналіз кривих розподілу дозволяє розв'язати порушені вище питання.

Інтегральна функція розподілу $q(r)$ показує вміст у масових відсотках у суспензії частинок заданого r і меншого радіусу. При побудові інтегральної кривої розподілу по осі ординат відкладають відсотковий вміст фракцій з розмірами частинок $< r_1, < r_2, \dots, < r_n, < r_m$, а по осі абсцис відповідно $r_1, r_2, \dots, r_n, r_m$ (рис.110, крива 1).

Інтегральна крива дозволяє швидко знаходити в даній дисперсній системі масовий вміст у відсотках будь-якої фракції частинок. Якщо потрібно,

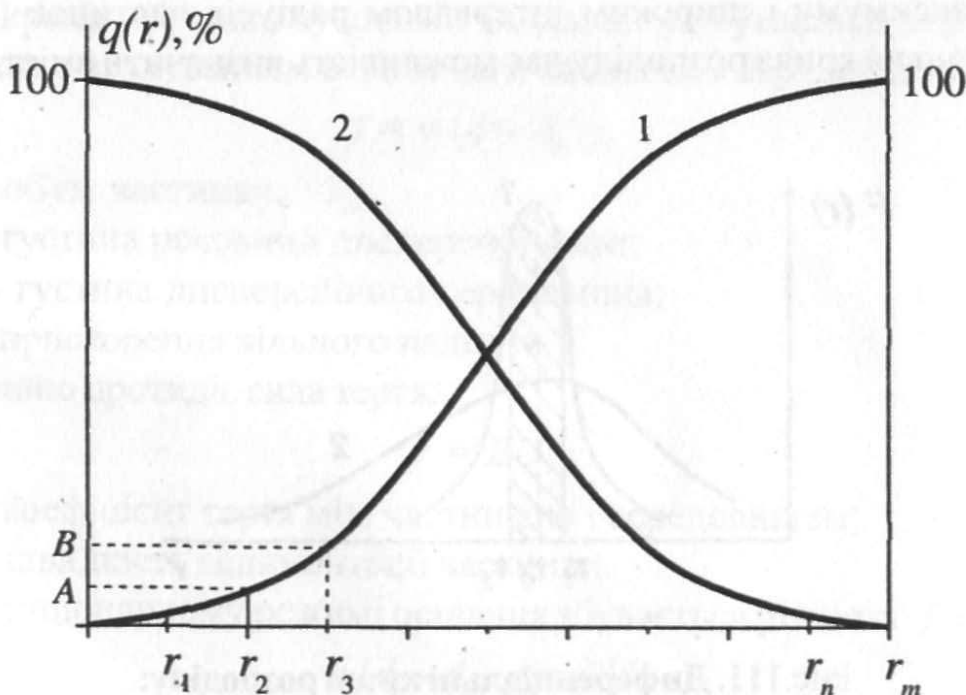


Рис.110. Інтегральні криві розподілу маси частинок за розмірами.

наприклад, визначити масовий вміст у системі частинок з радіусом від r_1 до r_2 , то на інтегральній кривій знаходять точки з абсцисами r_1 і r_2 і вираховують різницю ординат ($B-A$) цих точок, яка і виражає масовий вміст фракції. Інтегральну криву розподілу можна побудувати і таким чином, що ордината кожної точки кривої буде давати відсотковий вміст частинок заданого r і більшого радіуса. (рис.110, крива 2). Щоб отримати більш наглядне уявлення про фракційний склад порошкоподібного матеріалу, знаходять диференціальну функцію розподілу маси (числа) частинок за розмірами. Диференціальна функція розподілу являє собою похідну по радіусу частинок від інтегральної функції розподілу:

$$F(r) = \frac{dq(r)}{dr}, \text{ якщо інтегральна функція розподілу виражається кривою 1 і}$$

$$F(r) = -\frac{dq(r)}{dr}, \text{ якщо інтегральна функція розподілу виражається кривою 2.}$$

Диференціальній функції розподілу відповідає диференціальна крива розподілу, побудована в координатах $F(r) - r$ (рис.111).

Диференціальна крива розподілу характеризує густину ймовірності розподілу маси частинок за розмірами. Чим вищий максимум на диференціальній кривій і чим вузьчий інтервал радіусів частинок, тим ближче система до монодисперсної (крива 1). Полідисперсна система характеризується розмитістю максимуму і широким інтервалом радіусів частинок (крива 2). Диференціальна крива розподілу дає можливість визначити вміст в системі

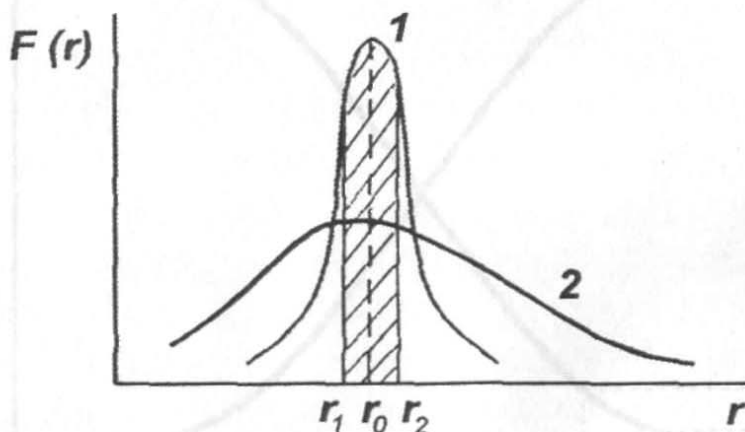


Рис.111. Диференціальні криві розподілу:

1 – суспензія близька до монодисперсної; 2 – полідисперсна суспензія.

частинок в інтервалі заданих радіусів. Наприклад, масовий вміст в системі частинок з радіусами від r_1 до r_2 , тобто ймовірність знаходження частинок в інтервалі вказаних радіусів рівна площі, обмеженій кривою, віссю абсцис і двома ординатами, проведеними в точках r_1 і r_2 (рис.111). Вся площа між кривою і віссю абсцис дає загальну кількість частинок всіх розмірів, тобто 100 %. Вміст дисперсної фази в системі з радіусом частинок в інтервалі $r_1 - r_2$ можна виразити співвідношенням:

$$q(r) = q(r_2) - q(r_1) = \int_{r_1}^{r_2} F(r)dr = \int_{r_1}^{r_2} \frac{dq(r)}{dr} dr$$

Використовуючи диференціальну криву розподілу, можна безпосередньо визначити найбільш ймовірний радіус частинок (радіус, що відповідає максимуму кривої), а також вирахувати середньоваговий радіус частинок і питому поверхню частинок дисперсної фази.

Для визначення розміру і фракційного складу порошкоподібних матеріалів використовують різні методи дисперсійного аналізу: седиментаційний аналіз, ситовий аналіз, мікроскопію, електронну мікроскопію й ін.

Седиментаційний аналіз – широко розповсюджений метод визначення дисперсності порошкоподібних матеріалів. Сутність методу полягає в тому, що порошкоподібний матеріал переводять в суспензію і визначають швидкість осідання частинок під дією сили тяжіння. Розглянемо, як осідає в рідині окрема частинка суспензії. Осідання відбувається під дією сили тяжіння, яка з врахуванням втрати ваги за законом Архімеда складає:

$$f = v (d - d_0)g,$$

де v – об'єм частинки;

d – густина речовини дисперсної фази;

d_0 – густина дисперсійного середовища;

g – прискорення вільного падіння.

Осіданню протидіє сила тертя:

$$f = BU,$$

де B – коефіцієнт тертя між частинкою і середовищем;

U – швидкість седиментації частинки.

При стаціонарному режимі осідання збувається рівність $f = f'$:

$$v (d - d_0) g = BU$$

Стосовно сферичних частинок, рівняння набуває вигляду:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(d-d_0)g = 6\pi\eta Ur,$$

де r – радіус частинки;
 η – в'язкість дисперсійного середовища.

За наведеним рівнянням легко знайти швидкість седиментації частинки:

$$U = \frac{2r^2}{9\eta}(d-d_0)g,$$

а також радіус частинки, знаючи швидкість її осідання:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta U}{2(d-d_0)g}}$$

Швидкість осідання $U = \frac{H}{t}$, де H – висота осідання; t – час осідання,

$$r = K\sqrt{U},$$

де $K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(d-d_0)g}}$.

У монодисперсній системі ($r = const$) всі частинки осідають з однаковою швидкістю і значення H може бути знайдене за зміщенням межі суспензії з чистою рідиною вниз за час t . В полідисперсній системі чіткої межі суспензії з чистою рідиною не буде, оскільки частинки різних розмірів осідають з різною швидкістю. Тому седиментаційний аналіз зводиться до визначення швидкості нагромадження осаду на чашці ваги, зануреної в суспензію. З цією метою використовують торзійну вагу. Вимірюючи масу осілої суспензії через різні проміжки часу, отримують криву осідання (седиментаційну криву), яка виражає залежність маси осаду, що випав на чашку ваги, від часу. При побудові кривої осідання, масу осаду, що випав, виражають у відсотках. Характерну седиментаційну криву наведено на рис. 112.

Форма седиментаційної кривої відображає відносний вміст різних фракцій у дисперсному матеріалі. Крива седиментації дає можливість розрахувати інтегральну і диференціальну криві розподілу. Для цього застосовують графічний метод розрахунку, запропонований Сведенном Оденном і аналітичні методи, розроблені Н. Я. Авдєєвим і Н. Н. Цюрупюю.

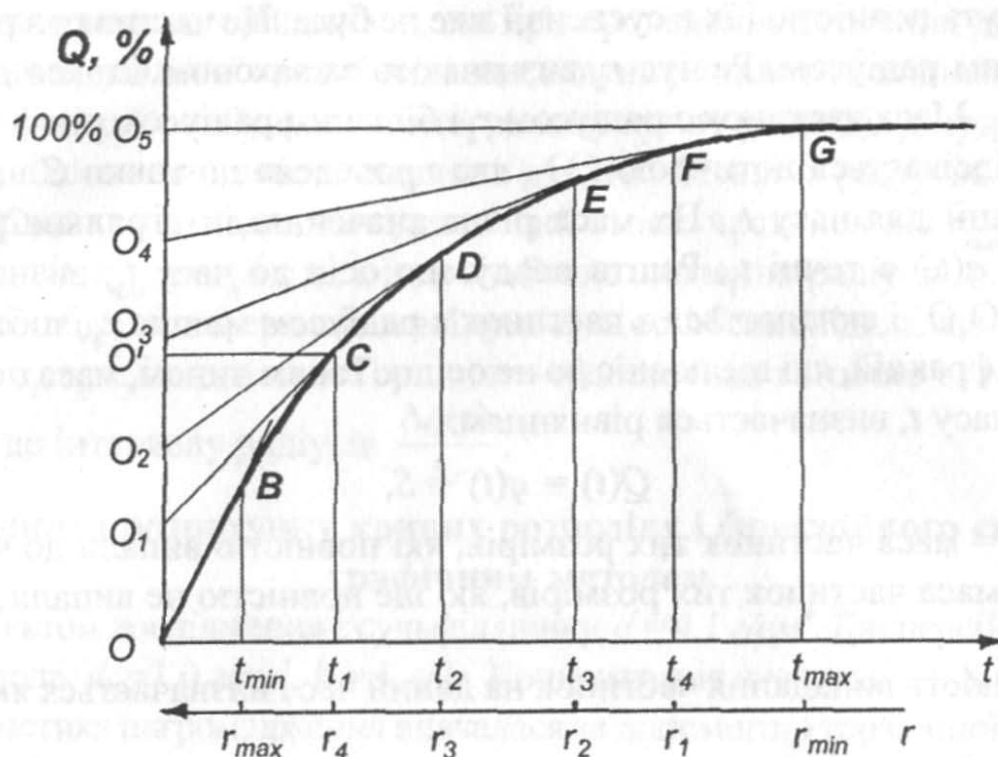


Рис.112. Крива седиментації полідисперсної суспензії.

На початку седиментації відбувається осідання частинок усіх розмірів. Нагромадження осаду частинок кожного розміру пропорційне часу, тому початкова ділянка кривої седиментації являє собою пряму лінію OB в інтервалі часу $0 - t_{min}$ (рис.112). Коли найбільші частинки осядуть, швидкість нагромадження осаду неперервно зменшується внаслідок повного осідання все дрібніших частинок. Внаслідок цього пряма переходить в криву. Коли частинки всіх розмірів повністю осядуть при $t = t_{max}$, швидкість нагромадження осаду стає рівною нулю і крива седиментації переходить в пряму, паралельну осі абсцис. Визначивши графічно t_{min} і t_{max} , за рівнянням Стокса розраховують радіус найбільших частинок t_{max} і радіус найменших частинок t_{min} . Після визначення максимального і мінімального радіусів частинок суспензії на кривій седиментації вибирають ряд точок в місцях найбільшої зміни кривизни (C, D, E, F). Через вказані точки проводять дотичні до кривої седиментації до перетину їх з віссю ординат. Розглянемо дотичну CO_1 . До часу t_1 маса осаду, що випав, у відсотках $Q(t_1)$ відповідає відрізку OO' на осі ординат. В осаді знаходяться частинки всіх розмірів, як крупні, так і дрібні, які до початку седиментації знаходилися поблизу чашки ваги. Частинки, які за час t_1 пройшли відстань H від поверхні рідини до чашки

ваги, осядуть повністю і їх в суспензії вже не буде. Це частинки з радіусом r_4 і більшим радіусом. Радіус r_4 визначають за законом Стокса для часу осідання t_1 . Маса частинок з радіусом r_4 і більшим радіусом рівна відрізку OO_1 , що відсікається дотичною CO_1 , яка проведена до точки C на кривій седиментації для часу t_1 . Ця маса рівна значенню інтегральної функції розподілу $q(t_1)$ в точці t_1 . Решта осаду, що осів до часу t_1 , визначається відрізком O_1O' і складається з частинок з радіусом менше r_4 , тобто з частинок тих фракцій, які ще повністю не осіли. Таким чином, маса осаду, що випав до часу t , визначається рівнянням:

$$Q(t) = q(t) + S,$$

де $q(t)$ – маса частинок тих розмірів, які повністю випали до часу t ;
 S – маса частинок тих розмірів, які ще повністю не випали.

Швидкість випадання частинок на даний час t визначається як $\frac{dQ(t)}{dt}$,

а маса частинок, що випали – $S = \frac{dQ(t)}{dt} t$.

$$\text{Звідси: } Q(t) = q(t) + \frac{dQ(t)}{dt} t.$$

Це рівняння дотичної до точки кривої седиментації на даний час t , де $q(t)$ – відрізок, що відсікається дотичною на осі ординат, і відповідає значенню інтегральної функції для часу t ; $\frac{dQ(t)}{dt}$ – кутовий коефіцієнт.

Таким чином, маса частинок, що повністю осіли на даний час t , тобто значення інтегральної функції розподілу для часу t , визначається рівнянням:

$$q(t) = Q(t) - \frac{dQ(t)}{dt} t$$

З рисунка 3 видно, що маса частинок з радіусом r_3 і більшим, які повністю осіли на час t_2 , визначається відрізком OO_2 , що відсікається дотичною в точці D на осі ординат, аналогічно маса частинок з радіусом r_2 і більшим визначається відрізком OO_3 і т.д.

Вміст $\Delta q(r)$ різних фракцій визначається відрізком на осі ординат між дотичними до відповідних точок кривої седиментації. Наприклад, вміст найдрібнішої фракції в інтервалі радіусів $r_1 - r_{min}$ визначається відрізком O_4O_5 ; вміст фракції в інтервалі радіусів $r_2 - r_1$ визначається відрізком O_3O_4 ; вміст найкрупнішої фракції в інтервалі радіусів $r_{max} - r_4$ визначається відрізком OO_1 .

З вищесказаного випливає, що при проведенні дотичних до експериментально проведеної кривої осідання, можна розділити полідисперсну систему на фракції і побудувати інтегральну криву розподілу, ордината якої показує відсотковий вміст частинок даного і більших радіусів. Для цього на осі ординат відкладають відсотковий вміст частинок від r_{max} до r_1 , від r_{max} до r_2 , від r_{max} до r_3 і т.д., а на осі абсцис значення радіусів r_1, r_2, r_3 і т.д.

При побудові диференціальної кривої на осі абсцис відкладають значення радіусів r_1, r_2, r_3 і т.д., а на осі ординат – відношення вагового вмісту кожної фракції до інтервалу радіусів $\frac{\Delta q(r)}{\Delta r}$.

Приклад розрахунку кривих розподілу і фракційного складу графічним методом

Об'єктом дослідження є сульфід цинку, $d = 4,1 \text{ г/см}^3$. Дисперсійне середовище – вода, $d_0 = 1,0 \text{ г/см}^3$, $h = 1 \text{ см}$. Концентрація суспензії – $0,8 \text{ г}$ на 100 мл води. Кінетика нагромадження вивчалася за допомогою торзійної ваги. Вага порожньої чашки у воді – 322 мг . Висота осідання $H = 8 \text{ см}$. Дослід проводили до повного осідання дисперсної фази. Експериментальні дані наведені в таблиці 14. $P_0 + P$ – вага чашки з осілою дисперсною фазою; P – вага осілої дисперсної фази; Q – кількість процентів дисперсної фази, що випала.

Таблиця 14

Седиментація водної суспензії сульфїду цинку

$t, \text{ хв}$	$P_0 + P, \text{ мг}$	$P, \text{ мг}$	$Q, \%$
0	322,0	0	0
0,5	336,0	14,0	10,1
1	346,5	24,5	17,6
2	368,0	46,0	33,1
3	384,5	62,5	45,0
4	396,5	74,5	53,6
6	413,0	91,0	65,5
8	423,0	101,0	72,7
11	434,0	112,0	80,8
20	449,0	127,0	91,4
38	457,0	135,0	97,1
84	461,0	139,0	100,0

На рис.113 наведено криву седиментації, побудовану за даними таблиці 14 в координатах $Q, \% - t, \text{хв}$. За кривою осідання знаходимо час осідання найбільших частинок t_{min} (час, що відповідає кінцю прямолінійної ділянки кривої) і час, що відповідає повному осіданню всіх частинок t_{max} . $t_{min} = 1,5 \text{ хв}$, $t_{max} = 84 \text{ хв}$.

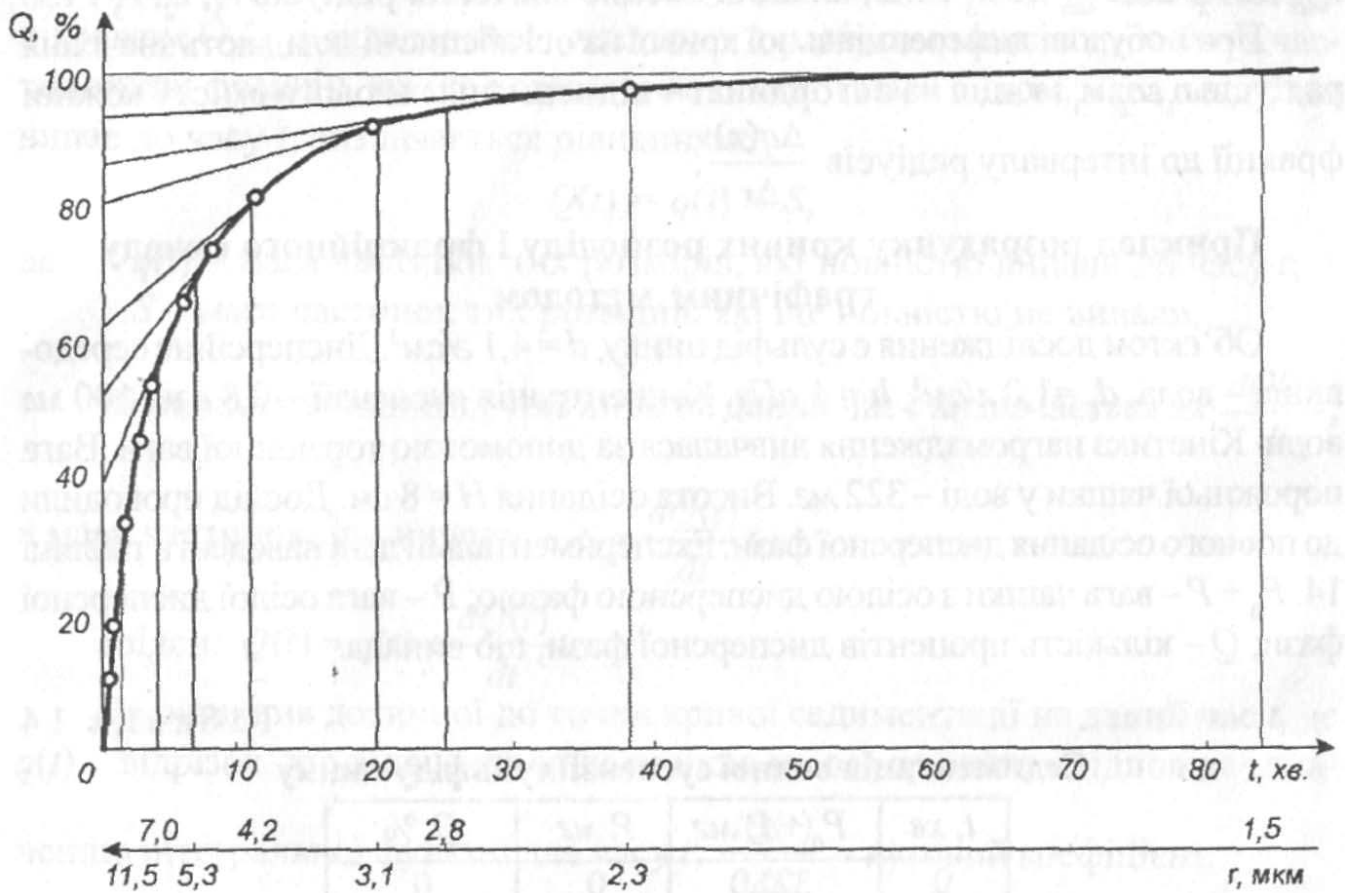


Рис.113. Крива седиментації частинки водної суспензії сульфід цинку.

Використовуючи рівняння $r = K \sqrt{\frac{H}{t}}$, де $K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(d-d_0)g}}$, визначаємо радіус найбільших частинок за часом t_{min} і радіус найменших частинок за часом t_{max} . Розбиваємо криву седиментації на фракції. Для цього в точках, які відповідають часу осідання 4, 7, 11, 20, 25, 38 хв, проводимо дотичні до кривої седиментації до перетину їх з віссю ординат. Розраховуємо радіуси частинок з вказаним часом осідання. За відрізками, що відсікаються дотичними на осі ординат, визначаємо фракційний склад суспензії, розраховуємо інтегральну і диференціальну криві розподілу. Отримані дані наведені в табл.15.

Фракційний склад водної суспензії сульфїду цинку

$t, \text{хв}$	$r, \text{мкм}$	$q(r), \%$	Фракції		$\Delta r, \text{мкм}$	$r_{\text{сер}}, \text{мкм}$	$\Delta q(r) / \Delta r$
			інтервал радіусів	процентний вміст			
38	2,3	93	1,5-2,3	7	0,8	1,90	8,8
25	2,8	86	2,3-2,8	7	0,5	2,55	14,0
20	3,1	80	2,8-3,1	6	0,3	2,95	20,0
11	4,2	62	3,1-4,2	18	1,1	3,65	16,4
7	5,3	52	4,2-5,3	10	1,1	4,75	9,1
4	7,0	38	5,3-7,0	14	1,7	6,15	8,2

Інтегральна і диференціальна криві розподїлу, побудовані за даними табл.15, наведені на рис.114 і рис.115. При побудові диференціальної кривої розподїлу на осі абсцис відкладаємо середні значення радіусів частинок всіх фракцій, а на осі ординат – $\Delta q(r) / \Delta r$ для кожної фракції.

У седиментаційному аналізі для одержання кривої седиментації використовують мікровагу Фігуровського, торзійну вагу ВТ–500, ВТ–1000, будова і принцип дії яких описані в практикумах з колоїдної хімії.

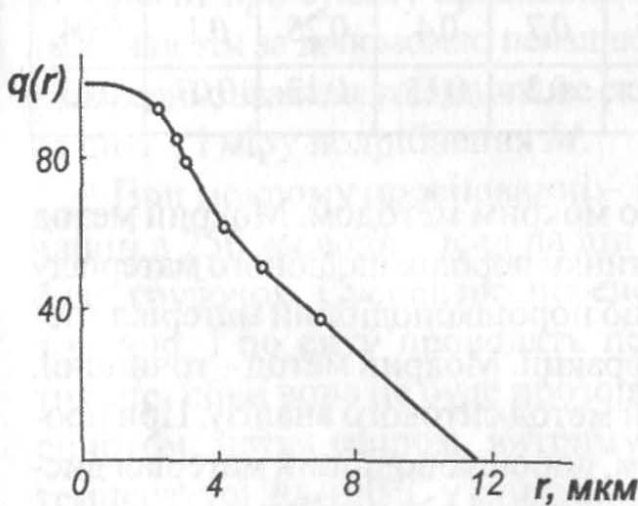


Рис.114. Інтегральна крива розподїлу частинок сульфїду цинку.

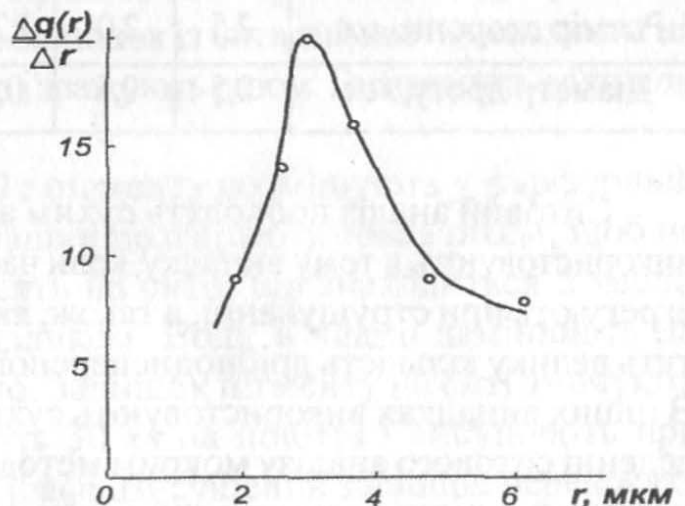


Рис.115. Диференціальна крива розподїлу частинок сульфїду цинку.

Седиментаційні криві можуть бути одержані також за допомогою фотоелектричних колориметрів шляхом вимірювання в часі розсіювальної здатності D (величини, аналогічної оптичній густині). Кількість осаду $\theta(t)$, який осів за час t , дорівнює:

$$\theta(t) = (1 - D(t)/D_0) \cdot 100,$$

де D_0 – розсіювання у початковий момент часу;
 $D(t)$ – розсіювання у момент часу t .

Суть *ситового аналізу* полягає у визначенні гранулометричного складу (ступеня дисперсності) сипучих порошкоподібних матеріалів просіюванням. Для цього використовують набір сит з отворами різної величини. При просіюванні частина порошкоподібного матеріалу залишається на ситі (залишок на ситі). Для виготовлення сит використовують дрiт з вуглецевої сталі, міді, латуні, нікелю. Сита розрізняють за величиною лінійного розміру отвору, який є квадратним. Номер сітки відповідає розміру чарунки в міліметрах. Характеристика сит, які використовуються для ситового аналізу, наведена в табл. 16.

Таблиця 16

Характеристика сит для ситового аналізу

Показник сита	Номер сітки							
	2,5	2,0	1,25	0,7	0,4	0,25	0,1	0,04
Розмір сторони, мм	2,5	2,0	1,25	0,7	0,4	0,25	0,1	0,04
Діаметр дроту, мм	0,5	0,5	0,4	0,3	0,15	0,13	0,07	0,03

Ситовий аналіз проводять сухим або мокрим методом. Мокрий метод використовують в тому випадку, коли частинки порошкоподібного матеріалу агрегують при струшуванні, а також, якщо порошкоподібний матеріал містить велику кількість дрібнодисперсної фракції. Мокрий метод – точніший. В інших випадках використовують сухий метод ситового аналізу. При проведенні ситового аналізу мокрим методом, порошкоподібний матеріал диспергують в рідині, так як в ній він не розчиняється і не руйнується.

Застосування дисперсійного аналізу. Дисперсійний аналіз (седиментаційний, ситовий) широко застосовують для визначення розміру частинок і фракційного складу порошкоподібних матеріалів у різних галузях господарства.

Ситовий аналіз використовують для визначення залишку на ситі (тонкості помолу) фарбуючих пігментів, мінеральних в'язучих речовин (цемент, гіпс).

Залишки на ситі X і тонкість помолу M визначають за формулою:

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100\% ; \quad M = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100 ,$$

де m – маса матеріалу, взятого для аналізу;

m_1 – маса матеріалу, що залишився на ситі.

Використовуючи набір сит з різними розмірами отворів, можна розділити порошкоподібний матеріал на окремі фракції, потім їх зважити і побудувати інтегральну і диференціальну криві розподілу. Криві розподілу дають можливість визначити найімовірніший радіус частинок, а також вирахувати питому поверхню частинок дисперсійної фази. Ситовий аналіз використовують для фракціювання подрібнених речовин з розміром частинок 40 мкм. Якщо розмір частинок матеріалу, що використовується, менший 40 мкм, для визначення дисперсійних характеристик використовують седиментаційний аналіз.

Методика визначення залишку на ситі (міри подрібнення) пігменту після просіювання

10 г пігменту поміщають на сито певного номера відповідно до стандарту на пігмент при сухому просіюванні. Просіювання проводять струшуванням сита, а потім за допомогою пензлика. Залишок із сита знімають пензликом на попередньо зважене годинникове скло і зважують разом. Визначають залишок на ситі X і міру подрібнення M .

При мокрому просіюванні – 10 г пігменту розмішують у фарфоровій чашці в 250 мл води. Осад на дні чашки розтирають товкачиком, щоб не було грудочок. Суспензію переносять на сито, що знаходиться в чашці з водою, і по ситі проводять пензликом. Воду в чашці замінюють до тих пір, поки вона не буде прозорою. Залишок пігменту на ситі змочують спиртом, потім ефіром, витримують 30 хв на повітрі і висушують при температурі 90–100°C у сушильній шафі. Висушений залишок переносять на годинникове скло і зважують. Визначають залишок на ситі X і міру подрібнення M .

Питання для повторення

1. Дати визначення седиментаційної та агрегативної стійкості дисперсної системи.
2. Викласти теоретичні засади седиментаційного аналізу. Закон Стокса.
3. Що характеризує інтегральна і диференціальна функція розподілу частинок дисперсної фази за розмірами?
4. Що таке крива седиментації і як її одержати на практиці?
5. У чому суть графічного методу побудови кривих розподілу?
6. Як з інтегральної кривої розподілу можна побудувати диференціальну криву розподілу?
7. Які ви знаєте приклади використання седиментаційного аналізу для визначення розміру частинок і фракційного складу порошкоподібних матеріалів?
8. У чому суть методики визначення міри подрібнення пігменту з допомогою ситового аналізу?

ЛІТЕРАТУРА

1. Скоробогатий Я. П. Фізико-хімічні методи аналізу. – Львів: Каменяр, 1993. – 164 с.
2. Лукьянов. Физическая и коллоидная химия. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
3. Гамеева О. С. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1969. – 408 с.
4. Ліпатніков В. Є., Казаков К. М. Фізична і колоїдна хімія. – К.: Вища школа, 1983. – 197 с.
5. Фізична і колоїдна хімія /О. А. Стрельцов та ін. – Львів: Ліга-Прес, 2002. – 455 с.
6. Білий О. В. Фізична хімія. – К.: ЦУЛ, 2002. – 363 с.
7. Физическая химия /Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. – М.: Высшая школа, 1990. – 415 с.
8. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
9. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
10. Зимон А. Д., Лещенко Н. Ф. Коллоидная химия. – М.: Химия, 1995. – 335 с.
11. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
12. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1976. – 536 с.
13. Буденкова Н. М., Бичков М. В., Мисіна О. І. Фізико-хімічні методи аналізу. – Рівне, 2002. – 131 с.
14. Барковский В. Ф., Горелик С. М., Городенцева Т. Б. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1972. – 344 с.
15. Физико-химические методы анализа /Под ред. чл.-корр. АН СССР проф., д-ра хим. наук В. Б. Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
16. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991. – 255 с.
17. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии /Под ред. С. С. Воюцкого, Р. М. Панич. – М.: Химия, 1974. – 223 с.
18. Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьмина З. П. и др. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. – М. – Л.: Химия, 1964. – 332 с.

19. Практикум по коллоидной химии /Под ред. И. С. Лаврова. – М.: Высшая школа, 1983. – 207 с.
20. Цюрупа Н. Н. Практикум по коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1963. – 184 с.
21. Глінка М. Л. Загальна хімія. – К.: Вища школа, 1976. – 624 с.
22. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. – М.: Высшая школа, 1978. – 304 с.
23. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. – К.: Наукова думка, 1987. – 832 с.
24. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

Навчальне видання

*Скоробогатий Ярослав Петрович
Федорко Василь Федорович*

**ХІМІЯ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ
СИРОВИНИ І МАТЕРІАЛІВ**
Фізична і колоїдна хімія
та фізико-хімічні методи дослідження
Навчальний посібник

Керівник видавничого проекту: *О.П.Циганенко*
Комп'ютерне верстання: *Н.П.Циганенко*
Дизайн обкладинки: *Антон Циганенко*

Видавництво "Компакт-ЛВ"
79040, м. Львів, вул. Патона 2/7 к.83
(0322) 62-43-68
E-mail: compact@lviv.farlep.net

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
суб'єкта видавничої справи. ДК № 1649 від 14.01.2004 р.

З питань придбання літератури звертайтеся:
тел./факс (0322) 62-43-68
E-mail: compact@lviv.farlep.net

Підписано до друку 12.08.2005 р. Формат 60×84/16
Друк офсетний. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman Суг.
Умовн. друк. арк. 7,90

Віддруковано з готових діапозитивів
у Львівській обласній книжковій друкарні
79008, м. Львів, вул. Пекарська, 11.

Скоробогатий Я.П., Федорко В.Ф.

С44 Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів. Фізична і колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження: Навчальний посібник. – Львів: “Компакт-ЛВ”, 2005. – 248 с.

ISBN 966-8771-01-X

Розглядаються методи фізичної і колоїдної хімії; хімічна кінетика та каталіз; основи хімічної термодинаміки; електрохімія; електричні, молекулярно-кінетичні та оптичні властивості дисперсних систем; поверхневі явища та адсорбція; хімія високомолекулярних сполук і напівколоїдів; теоретичні засади оптичних, електрохімічних, хроматографічних, електрофоретичного методів аналізу. Описано найважливіші методики визначення важких металів і мікроелементів у харчових продуктах та інших матеріалах; методики дослідження деструкції текстильних виробів, барвників тощо.

Для студентів товарознавчих, експертних і технологічних спеціальностей вищих навчальних закладів II–IV рівнів акредитації.

ББК 24.5+24.6

УДК 544.016+544.77